

Ядерно-спиновая селективность химических реакций

А.Л.Бучаченко

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
117334 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2156

Обсуждается свойство спин-селективных химических реакций сортировать ядра по двум признакам — их спину и ориентации. Разделение спиновых (магнитных) и бесспиновых (немагнитных) ядер лежит в основе магнитного изотопного эффекта; разделение ядер по ориентациям и создание ядерной ориентации составляют содержание другого явления — химической поляризации ядер. Библиография — 50 ссылок.

Оглавление

I. Введение	863
II. Сортировка изотопных ядер	864
III. Свойства магнитного изотопного эффекта	867
IV. Проблемы и перспективы изотопно-спиновой селективности	869
V. Сортировка ядер по ориентациям спина	870

I. Введение

Химические реакции селективны к электронным оболочкам реагирующих частиц, и это обстоятельство является главным признаком химического процесса, именно оно определяет то, что называют реакционной способностью. Вторичным признаком химической реакции является ее селективность к ядрам — к их массе и угловому моменту (спину). Ядерно-массовая селективность химических реакций давно и широко известна как классический изотопный эффект — термодинамический (в равновесных процессах) или кинетический (в неравновесных реакциях). Ядерно-спиновая селективность проявляется в зависимости скорости реакций от спина, магнитного момента и ориентации ядер реагирующих частиц. Селективность реакции к ядерному магнитному моменту названа магнитным (или ядерно-спиновым) изотопным эффектом. Селективность к ориентации ядер — причина сортировки ядер по их ориентациям, порождающая магнитную поляризацию ядер в продуктах химических реакций.

Химические реакции селективны к электронному спину: им разрешено производить только такие продукты, полный электронный спин которых идентичен полному спину реагентов. Реакции запрещены, если полный спин реагентов не соответствует спину продуктов. Так, из четырех спиновых состояний радикальной пары (синглет и три триплета) только синглетное способно реагировать, образуя стандартную (в синглетном спиновом состоянии) молекулу; реакция из триплетных состояний пары запрещена. Напротив, если продуктом реакции является молекула в триплетном спиновом состоянии (например, при нейтрализации ионов-радикалов $M^{+\bullet} + M^{-\bullet} \Rightarrow {}^1_3(M^{+\bullet} M^{-\bullet}) \Rightarrow M + {}^3M$ с образованием

триплетной молекулы 3M), то для реакции запрещено синглетное состояние пары ${}^1(M^{+\bullet} M^{-\bullet})$, но открыты три остальных триплетных состояния ${}^3(M^{+\bullet} M^{-\bullet})$. Реакция $H + O_2 \Rightarrow HO_2$ происходит лишь из дублетных состояний пары $(H \cdots O_2)$, предшествующей химическому взаимодействию. Реакция из кватерных состояний этой пары (с суммарным спином $S = 3/2$) запрещена, так как продукт реакции, радикал HO_2 , имеет спин $1/2$ и находится в дублетном состоянии. Не требуют изменения спина и потому разрешены реакции, в которых и реагенты, и продукты имеют нулевой спин (молекулярные и ионные реакции, реакции электрофильного и нуклеофильного замещения и т.д.).

Чаше всего запрещенные по спину реакции встречаются среди химических, физических и биохимических процессов с участием парамагнитных частиц (радикалов, карбенов, триплетных молекул, электронов, дырок), в которых имеется свобода комбинаций спинов реагентов, но далеко не всякая из возможных комбинаций открыта для химической реакции (например, в паре спинов из четырех комбинаций лишь одна открыта для объединения спин-несущих радикалов в диамагнитную молекулу).

Изменить спин-реакционные интермедиаты-предшественники и преобразовать спин-запрещенные нереакционноспособные спиновые состояния в спин-разрешенные реактивные могут три типа взаимодействий (рис. 1):

— магнитные взаимодействия электронного спина с ядром и внешним магнитным полем (сверхтонкое и зеемановское);

— взаимодействие электронного спина с магнитной компонентой высокочастотного внешнего поля;

— обменное взаимодействие электронных спинов с третьим спином, которое индуцирует спиновую триплет-синглетную конверсию этой пары.

Все они, будучи ничтожно малыми по энергии, переключают реакцию со спин-запрещенных каналов на открытые, разрешенные по спину каналы и таким образом изменяют химическую реакционность интермедиатов.

Три типа взаимодействий, управляющих электронным спином, рожают три поколения магнитно-спиновых эффек-

А.Л.Бучаченко. Академик Российской академии наук, директор ИХФ. Область научных интересов: магнитные эффекты в химических реакциях, спиновая химия, радиоспектроскопия, молекулярные ферромагнетики.

Дата поступления 14 февраля 1995 г.



Рис. 1. Схема взаимодействий, индуцирующих спиновую конверсию спиновых пар

тов. К первому принадлежат магнитно-полевой эффект, магнитный изотопный эффект и химически индуцированная поляризация ядер. Второе поколение включает явление химического детектирования магнитного резонанса, радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект и стимулированную поляризацию ядер.

Обменное взаимодействие двух спинов с третьим не является магнитным, но оно изменяет спин пары. Это явление может рассматриваться как каталитический эффект третьего спина, индуцирующего спиновую конверсию в паре первых двух (спиновой катализ), и его следует отнести к третьему поколению спиновых эффектов.

Совокупность эффектов, рожденных особенностями поведения спинов электронов и ядер в химических процессах, составляет предмет спиновой химии, в становление и развитие которой внесли крупный вклад Франкевич, Соколик, Гиацинтов, Молин, Сагдеев, Салихов, Баргон, Фишер, Уорд, Каптейн, Лоулер, Эткинс, Турро, Клосс, Степ, Тарасов, Бердинский, Анисимов и др. Главные результаты, полученные в этой области, обобщены в ряде обзоров и монографий.^{1–5}

Будучи селективным по электронному спину, химическое взаимодействие неизбежно селективно и по ядерному спину, если обе спиновые подсистемы — электронная и ядерная — связаны сверхтонким, или фермиевским, взаимодействием. Тогда ядерно-спиновая подсистема через сверхтонкое взаимодействие (СТВ) воздействует на электронную подсистему, изменяя электронный спин и снимая спиновый запрет. Так как СТВ есть свойство магнитных ядер, то оно производит селекцию изотопных ядер по магнитному моменту и обеспечивает сортировку магнитных и немагнитных ядер (магнитный изотопный эффект). Более того, энергия СТВ зависит от ориентации ядер, поэтому СТВ производит также сортировку ядер по их ориентациям, создавая ядерную поляризацию в продуктах реакций. Эти два эффекта составляют предмет той части спиновой химии, которая исследует ядерно-спиновую селективность химических реакций и которой посвящена настоящая статья.

II. Сортировка изотопных ядер

Магнитный изотопный эффект (МИЭ) был открыт двумя группами исследователей в России в 1976 г.,^{6,7} хотя возможность его существования упоминалась Лоулером и Эвансом в 1971 г.⁸

Сортировку магнитных и немагнитных ядер, производимую МИЭ, наглядно иллюстрирует фотолиз дибензилке-

тона, при котором, как известно, происходит фрагментация молекулы в возбужденном триплетном состоянии на пару радикалов — бензил и фенилацил. Эта радикальная пара, будучи в триплетном состоянии, может либо снова рекомбинировать, регенерируя исходную молекулу, либо диссоциировать и через декарбонилирование фенилацильного радикала произвести конечные продукты фотолиза — дибензил и монооксид углерода. Однако рекомбинация пары возможна лишь из синглетного состояния и, значит, ей должна предшествовать триплет-синглетная спиновая конверсия пары. Сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с ядром ^{13}C в фенилациле ускоряет триплет-синглетную конверсию пар с магнитными ядрами ^{13}C и стимулирует их рекомбинацию, тогда как радикальные пары с немагнитными ядрами ^{12}C запаздывают в своей спиновой конверсии и предпочтительно диссоциируют. В результате регенерированные молекулы кетона аккумулируют ядра ^{13}C , а продукты фотолиза — дибензил и СО — обедняются этим изотопом. Таким образом, благодаря спиновой селективности и сверхтонкому взаимодействию радикальная пара сортирует ядра по магнитному признаку, отправляя магнитные и немагнитные ядра по разным реакционным каналам, т.е. в разные химические продукты.

Степень сортировки, т.е. степень изотопного обогащения исходного кетона ядрами ^{13}C , определяется простыми уравнениями^{9,10}

$$S = (1 - F)^{\alpha}; \quad \alpha = \frac{1 - \alpha_G}{\alpha_G}; \quad \alpha_G = \frac{1 - P}{1 - P^*}. \quad (1)$$

Здесь S — изотопное обогащение ($S = \delta/\delta_0$, где δ_0 и δ — содержание изотопа (например, ^{13}C) в исходном кетоне и в его остатке) после достижения химической конверсии $1 - F$ (F — доля оставшегося кетона), α — коэффициент одностадийного изотопного обогащения, P^* и P — вероятности рекомбинации радикальных пар с изотопами ^{13}C и ^{12}C , т.е. вероятности регенерации «магнитного» и «немагнитного» кетонов соответственно. Видно, что α_G есть отношение скоростей химического распада немагнитного и магнитного кетонов.

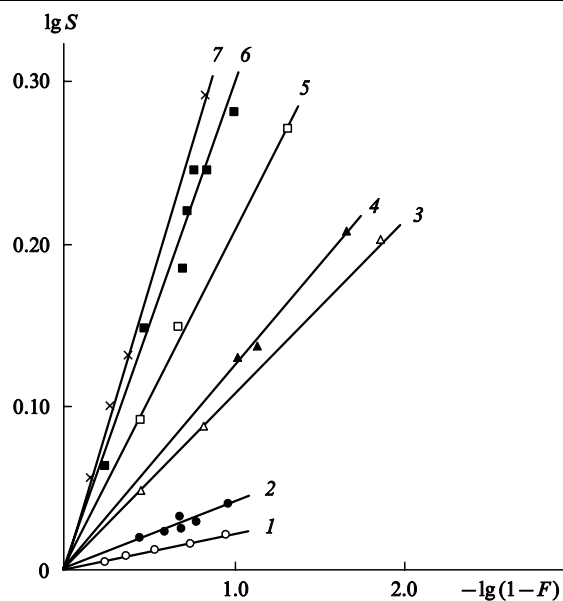


Рис. 2. Изотопное обогащение (S) как функция химической конверсии (F) в координатах уравнения (1) при фотолизе дибензилкетона. 1 — бензол; 2 — гексан; 3 — циклогексанол, 20°C; 4 — циклогексанол, 0°C; 5 — глицерин, 1700 сПз; 6 — мицеллы хлорида гексадецилтриметиламмония; 7 — глицерин, 2400 сПз

Так как $P^* < P$, то $\alpha_G > 1$, т.е. магнитный кетон распадается медленнее и сохраняется при фотолизе в большем количестве, чем немагнитный.

Идеальное разделение изотопов происходит при условии $P^* = 1$, $P = 0$, которое означает, что магнитный кетон полностью регенерируется, а немагнитный полностью разлагается. Этот режим соответствует «химической изотопной очистке»; в том случае $\alpha_G \Rightarrow \infty$, $\alpha = -1$. Достижение такого режима — крупная и интригующая проблема и к ее обсуждению мы вернемся ниже.

Фотолиз дибензилкетона был первым химическим процессом, в котором обнаружен МИЭ.⁶ Он является классическим примером МИЭ, тестом на физику этого уникального явления.

Изотопное обогащение строго подчиняется уравнению (1), а величина α_G зависит от свойств среды, изменяясь от 1.05 в гексане при 20°C до 1.50 в глицерине и 1.37 в мицеллах хлорида гексадецилтриметиламмония (рис. 2).

Исследования МИЭ развивались по двум направлениям: 1) экспериментальный поиск эффектов на ядрах, более тяжелых, чем углерод и 2) теоретический анализ химической физики эффекта с целью прогнозирования возможных путей его увеличения.

В обоих направлениях достигнут значительный прогресс: итоги первого будут рассмотрены коротко в этом разделе, итоги второго будут обсуждены ниже.

Магнитный изотопный эффект в диаде $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ известен с 1976 г.,^{6,7} с тех пор он открыт в триадах $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ (см.^{11–16}), $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ (см.^{17–18}) и $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ (см.¹⁹), также в диадах $^{72}\text{Ge}/^{73}\text{Ge}$ (см.²⁰) и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (см.^{21,22}).

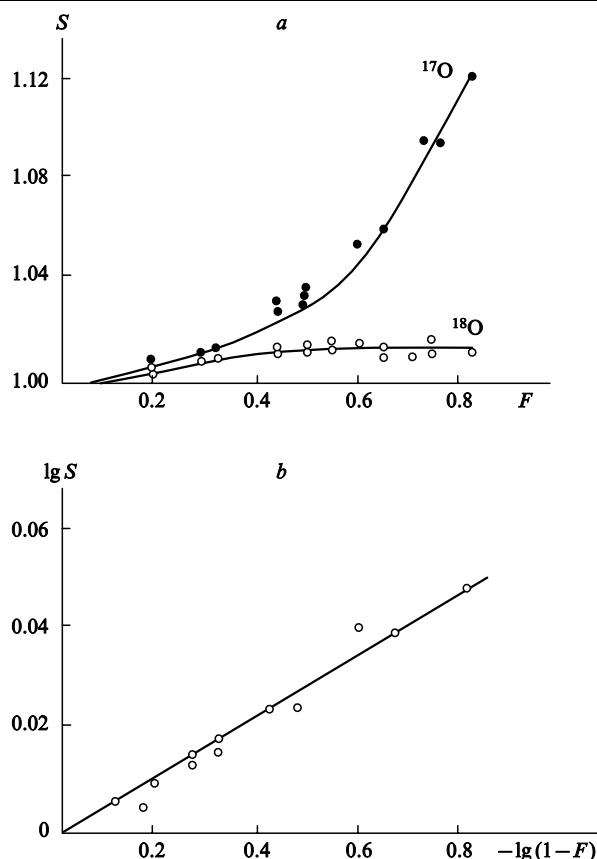
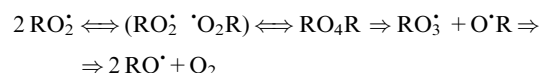


Рис. 3. Зависимость изотопного обогащения от конверсии молекулярного кислорода при окислении полипропилена, 130° (а) и ее представление в координатах уравнения (1) (б)

Магнитный изотопный эффект- ^{17}O обнаружен в цепных реакциях окисления карбоцепных полимеров¹² и жидкофазного окисления углеводородов^{11,13} молекулярным кислородом. В первом случае процесс окисления и поглощение кислорода сопровождается обогащением оставшегося кислорода изотопами ^{17}O и ^{18}O (рис. 3,а), причем обогащение магнитным изотопом ^{17}O значительно превосходит обогащение немагнитным ^{18}O , а зависимость обогащения от конверсии подчиняется уравнению (1) (рис. 3,б). Аномальное поведение магнитного изотопа однозначно свидетельствует о МИЭ как главной причине изотопной селекции.

Спин-селективной и, следовательно, ядерно-селективной является реакция обрыва кинетических цепей окисления, т.е. взаимодействие двух перокси-радикалов по схеме:



Пара встретившихся перокси-радикалов либо рекомбинирует в нестабильный тетраоксид RO_4R , который далее может необратимо распадаться с регенерацией молекулярного кислорода, либо обратно диссоциирует, регенерируя исходные перокси-радикалы. Именно на этой стадии возникает МИЭ: пары, в которых есть радикалы $\text{R}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{\cdot}$, быстрее рекомбинируют, чем радикальные пары с участием $\text{R}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{\cdot}$ (или $\text{R}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{\cdot}$). В результате регенерированный кислород обогащается магнитным изотопом ^{17}O , а гидропероксид $\text{R}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$ обедняется этим изотопом. Кинетическая теория этого процесса, разработанная в статье¹⁶, определяет величину изотопного обогащения молекулярного кислорода S как функцию его химической конверсии F через отношение констант скорости квадратичного обрыва кинетических цепей. Из зависимости $S(F)$ (рис. 3,а) в координатах уравнения (1) найдено отношение констант скорости обрыва k_t

$$\frac{k_t(\text{R}^{16}\text{O}^{17}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{OR})}{k_t(\text{R}^{16}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}^{16}\text{OR})} = 1.8,$$

т.е. замена немагнитного ядра ^{16}O магнитным ядром ^{17}O обеспечивает почти двукратное увеличение константы скорости аннигиляции перокси-радикалов.

В процессах жидкофазного окисления углеводородов имеет место обратный эффект¹³ — по мере расходования молекулярного кислорода он обедняется изотопом ^{17}O и это означает, что в этих процессах главным спин-селективным процессом, сортирующим изотопы, становится присоединение алкильных радикалов $\text{R}^{\cdot}$ к молекулярному кислороду. Присоединение $\text{R}^{\cdot}$ к $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ происходит быстрее, чем к $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, и причина опять в ускорении спиновой конверсии в паре $(\text{R}^{\cdot} \cdots \text{O}_2)$ за счет сверхтонкого взаимодействия с магнитным ядром ^{17}O . Однако теперь уже имеет место квартет-дублетная конверсия. Отношение констант скорости реакций $\text{R}^{\cdot} + ^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ и $\text{R}^{\cdot} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ составляет 1.011, т.е. молекулы $^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ реагируют быстрее, чем молекулы $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ на 1.1% (см.¹⁶), и это различие в скоростях обедняет молекулярный кислород изотопом ^{17}O . Классический, массовый изотопный эффект (КИЭ) в реакциях $\text{R}^{\cdot} + ^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $\text{R}^{\cdot} + ^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ составляет 0.99, т.е. первая реакция медленнее второй на 1%.¹⁶ Ясно, что МИЭ гораздо больше КИЭ: он полностью компенсирует КИЭ в реакции $\text{R}^{\cdot} + ^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ и даже обращает знак эффекта.

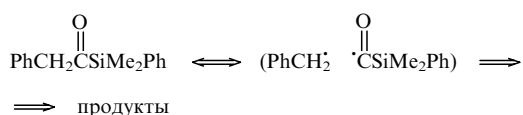
Различие в поведении изотопа ^{17}O в двух процессах — окисление полимеров в вязко-упругом состоянии и жидкофазное окисление — демонстрирует ведущую роль молекулярной динамики в отборе спин-селективной реакции. Молекулярная динамика контролирует спиновую селективность двух реакций (продолжения и обрыва кинетических цепей), сортирующих изотопы. Первая из них доминирует в маловязких растворах, вторая преобладает в вязких системах с сильно заторможенным молекулярным движением.

Физическая причина различия изотопной селективности этих двух реакций очевидна: быстрой спиновой эволюции в паре ($R^{\bullet}\cdots O_2$) должна соответствовать быстрая молекулярная динамика и короткое время диффузионных «жидкофазных» траекторий, медленной спиновой конверсии в паре ($RO_2^{\bullet}\cdots O_2R$) нужна медленная динамика и длинное время диффузионных траекторий в вязких полимерах. Соизмеримость времен спиновой конверсии и диффузионных движений обеспечивает оптимальные условия для изотопной селекции в двух конкурирующих процессах — реакции в паре и диффузионной диссоциации пары.

Высокотемпературное окисление полиароматических¹⁵ полимеров (полипирролмеллитимид, полифенилхиноксалин) молекулярным кислородом сопровождается обогащением его изотопом ^{18}O и обеднением ^{17}O . Кинетические закономерности окисления (отсутствие автокатализа и ингибирующего влияния антиоксидантов) и состав продуктов окисления (преимущественно хинонов) свидетельствуют о нецепном механизме окисления, в котором спин-селективной стадией является взаимодействие молекулярного кислорода с низколежащими возбужденными и термически доступными триплетными состояниями полиароматических фрагментов макромолекул. Продуктом этой реакции является эндопероксид. Из девяти спиновых состояний пары двух триплетов (кислород + триплетный фрагмент макромолекулы) только одно, синглетное, рождает эндопероксид. Сверхтонкое взаимодействие в кислороде с ^{17}O частично снимает запрет по спину и открывает дополнительный канал реакции из других спиновых состояний. В результате кислород, содержащий изотоп ^{17}O , реагирует быстрее и утечка его в продукты обедняет молекулярный кислород изотопом ^{17}O . Обогащение кислорода изотопом ^{18}O в этой реакции происходит за счет КИЭ.

Магнитный изотопный эффект- ^{17}O противоположного знака наблюдался Турро с сотр.¹⁴ в обратной реакции распада эндопероксидов. Нет сомнений, что распад происходит через синглетное состояние бирадикала $Ag^{\bullet}-OO^{\bullet}$, где Ag — арильная часть эндопероксида. Бирадикал может распасться, генерируя синглетный кислород, или трансформироваться в триплетное состояние, генерируя при распаде триплетный молекулярный кислород. Ясно, что в бирадикалах с ^{17}O последний процесс должен преобладать и потому синглетный кислород должен быть обеднен изотопом ^{17}O , а триплетный, наоборот, обогащен этим изотопом. Эти предсказания полностью подтверждаются экспериментом.¹⁴

Открытие МИЭ- ^{29}Si было предопределено синтезом кремнийсодержащего кетона $PhCH_2COSiMe_2Ph$, подобного по структуре дибензилкетону, и его фотолизом в мицеллах.¹⁸ С помощью химической поляризации ядер было доказано, что и прямой, и триплетно-сенсibilизированный фотолиз происходит подобно фотолизу дибензилкетона, т.е. через радикальные пары.



Прямой фотолиз стартует из синглетного возбужденного состояния, которое генерирует синглетную радикальную пару (РП). Напротив, сенсibilизированный фотолиз происходит через триплетную РП.²³ Изменение изотопного состава кетона по кремнию как функция химической конверсии кетона показано на рис. 4.

Первый важный результат, следующий из рис. 4, состоит в том, что обогащение кетона магнитным изотопом ^{29}Si значительно превосходит его обогащение немагнитным изотопом ^{30}Si . Ясно, что СТВ на ядре ^{29}Si в триплетной РП ускоряет ее триплет-синглетную спиновую конверсию и стимулирует рекомбинацию пар с ^{29}Si , тогда как триплет-

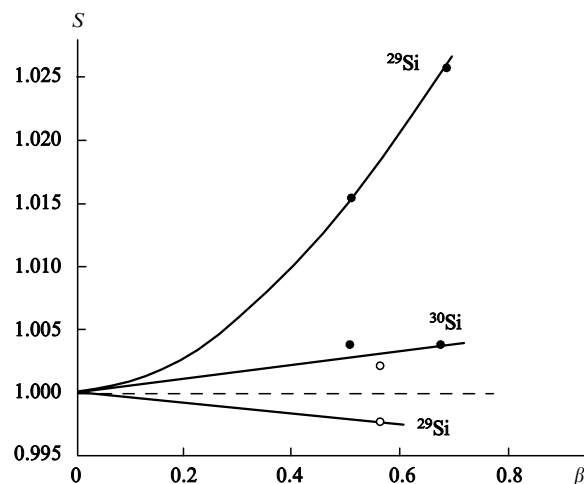
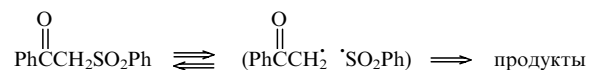


Рис. 4. Изотопное обогащение ^{29}Si и ^{30}Si как функция химической конверсии β в прямом (белые кружки) и сенсibilизированном (черные кружки) фотолизе силлкетона

синглетная конверсия пар с ^{28}Si запаздывает и эти пары диссоциируют, превращаясь в другие продукты и унося в эти продукты избыток ядер ^{28}Si .

Второй впечатляющий результат, следующий из рис. 4, состоит в том, что прямой фотолиз приводит к обеднению исходного кетона изотопом ^{29}Si , т.е. инверсия спиновой мультиплетности РП при прямом и сенсibilизированном фотолизе сопровождается инверсией знака МИЭ: обогащение кетона изотопом ^{29}Si при сенсibilизированном фотолизе (из триплета) заменяется его обеднением при прямом фотолизе (из синглета). Причина инверсии очевидна: синглетные стартовые пары с ^{29}Si быстрее трансформируются в триплетные и далее диссоциируют, унося ^{29}Si в другие продукты и обедняя регенерированный кетон этим изотопом. Отметим, что обогащение кетона немагнитным изотопом ^{30}Si обусловлено КИЭ и потому нечувствительно к спиновой мультиплетности РП и к направлению спиновой конверсии — от триплета к синглету или наоборот.

Магнитный изотопный эффект- ^{33}S впервые наблюдался в 1990 г.¹⁹ в прямом мицеллярном фотолизе серасодержащего кетона, который, как было доказано с помощью химической поляризации ядер, происходит через триплетные РП по схеме:



Пары с магнитным изотопом ^{33}S рекомбинируют быстрее и возвращают этот изотоп в молекулы регенерированного кетона, обогащение которого по ^{33}S растет с ростом его химической конверсии (рис. 5). Сильное преобладание изотопного обогащения ^{33}S над немагнитным изотопом ^{34}S однозначно демонстрирует превосходство МИЭ над КИЭ.

Магнитный изотопный эффект- ^{73}Ge был открыт совсем недавно²⁰ при фотолизе метилтрифенилгермания в мицеллах; исходное соединение обогащалось магнитным изотопом ^{73}Ge по отношению к немагнитному ^{72}Ge . При этом обогащение по ^{73}Ge сильно зависит от магнитного поля, тогда как изотопное содержание ^{72}Ge не изменяется, демонстрируя «классическое» происхождение эффекта на ^{72}Ge .

Схема реакции распада подсказывает, что селекция магнитных и немагнитных ядер германия происходит по такому же принципу, как и сортировка ядер ^{13}C при распаде дибензилкетона.

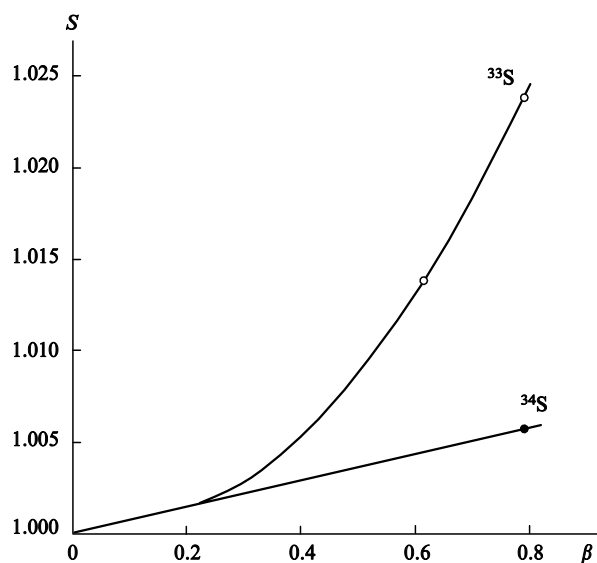


Рис. 5. Изотопное обогащение ^{33}S и ^{34}S как функция химической конверсии при фотолизе кетона, содержащего серу



Сверхтонкое взаимодействие на ядре ^{73}Ge в радикале Ph_2MeGe^+ неизвестно, однако можно уверенно полагать, что величина его вряд ли сильно отличается от величины, известной для радикалов Ph_3Ge и Me_3Ge (см.^{24, 25}). Благодаря СТВ радикальные пары, содержащие ^{73}Ge , быстрее эволюционируют в синглетные и рекомбинируют, возвращая в регенерированную молекулу трифенилметилгермана магнитные ядра ^{73}Ge .

Наконец, МИЭ на ядрах урана был обнаружен независимо двумя группами исследователей.^{21, 22}

Поиск МИЭ на ядрах урана требовал решения трех проблем: 1) поиск реакций соединений урана, которые могли бы генерировать парамагнитные интермедиаты, спиновые носители (радикалы или ион-радикалы); 2) поиск спин-селективных стадий в реакциях этих интермедиатов; 3) исследование распределения изотопов в продуктах. Решение последней из трех проблем наиболее проблематично, ибо нет гарантии, что внешний, неспаренный электрон в уран-содержащем парамагнитном интермедиате способен «прорваться» сквозь толстую электронную оболочку из более чем 90 электронов и достичь ядра, чтобы создать значительное СТВ, которое необходимо для обеспечения ядерно-спиновой селективности.

Среди разных реакций многих урансодержащих соединений для поиска МИЭ была выбрана реакция фотовосстановления ураниловых солей, в которой первой стадией является восстановление уранил-иона UO_2^{2+} до парамагнитного иона ураноила UO_2^+ . В трех сериях красивых экспериментов (наблюдение химической поляризации ядер в реакциях уранила,²⁶ обнаружение магнитно-полевого эффекта в реакции полимеризации, фотосенсибилизированной уранилом,²⁷ детектирование электронной поляризации, переносимой от возбужденного иона UO_2^{2+} на нитроксильный радикал²⁸) было однозначно показано, что уранил-ион UO_2^{2+} реагирует в триплетном возбужденном состоянии, генерируя ураноил-ион UO_2^+ , который далее участвует в спин-селективных реакциях, сортирующих изотопные ядра — магнитные ^{235}U и немагнитные ^{238}U (см.²⁹).

Наиболее убедительные результаты были получены при фотолизе перхлората уранила в водно-мицеллярном растворе додецилсульфата натрия в присутствии NH_4F и

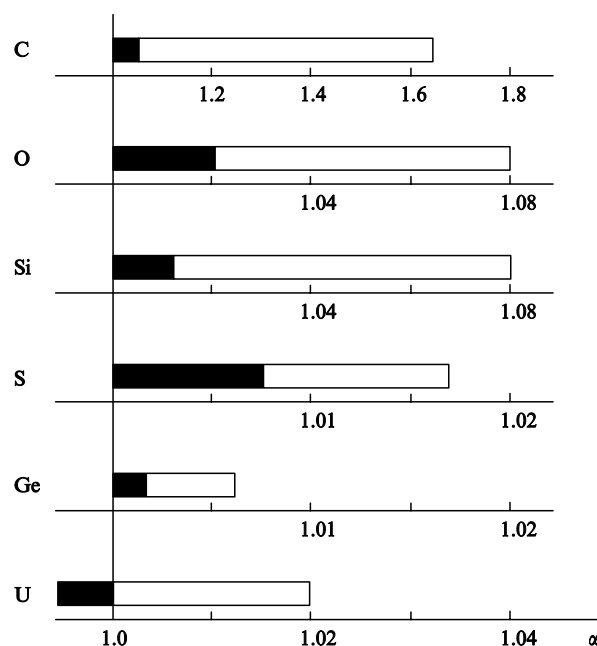
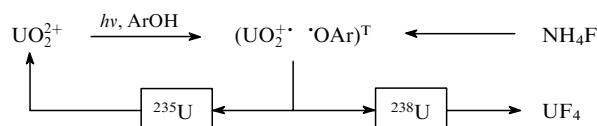


Рис. 6. Коэффициенты α_G одностадийного изотопного обогащения. Белые поля показывают область α_G для МИЭ в изотопных парах $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{73}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Черные поля характеризуют КИЭ для изотопных пар $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{73}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

2,6-дифенил-4-стеароилфенола.³⁰ Схема реакции и пути перемещения изотопных ядер показаны ниже.



Фотолиз уранила генерирует триплетную РП, составленную из иона ураноила UO_2^+ и фенокси-радикала. Реакционные пары с магнитными ядрами ^{235}U подвергаются быстрой триплет-синглетной конверсии и диспропорционируют с регенерацией исходного уранила, обогащенного ^{235}U . «Немагнитные» пары с ^{238}U превращаются в продукты четырехвалентного урана (типа нерастворимого UF_4). Исходный уранил обогащается при фотолизе легким, но магнитным изотопом ^{235}U , а продукт фотолиза UF_4 обогащается тяжелым, немагнитным изотопом ^{238}U . Этот результат противоречит предсказаниям КИЭ (оказывается, ионы UO_2^{2+} с тяжелым изотопом более реакционноспособны, чем ионы с легким изотопом) и однозначно свидетельствует о вкладе МИЭ, который превосходит КИЭ по величине, компенсирует его и даже обращает знак. Позднее МИЭ- ^{235}U был подтвержден при фотолизе уранилсукцината, содержащего 30% ^{235}U . При конверсии 85–90% в метаноле содержание ^{235}U в исходном уранилсукцинате возрастает на 6% по отношению к стартовому.³¹

Рисунок 6 суммирует величины α_G для всех МИЭ, открытых к настоящему времени. Он дает наглядное представление о количественных масштабах МИЭ и КИЭ.

III. Свойства магнитного изотопного эффекта

В таблице суммированы характеристические свойства и признаки МИЭ в сопоставлении их со свойствами КИЭ.

Таблица. Сравнение признаков МИЭ и КИЭ

Признак	МИЭ	КИЭ
Параметр селективности	Ядерный спин и магнитный момент	Масса ядра
Сверхтонкое взаимодействие	Сильно зависит	Не зависит
Магнитное поле	Сильно влияет	Не зависит
Молекулярная динамика	Сильная зависимость	Не влияет
Химическая динамика и время жизни радикалов	Зависит	Не зависит
Температурный эффект	Сильный	Слабый
Спиновая мультиплетность	Сильная зависимость и величины, и знака	Не зависит

Первым, фундаментальным признаком МИЭ, составляющим его сущность, является его ядерно-спиновая природа (в отличие от КИЭ, имеющего ядерно-массовую природу).

Эффективность ядерно-спиновой селекции управляется энергией СТВ: чем выше энергия СТВ, тем сильнее ядерно-спиновая система воздействует на электронную систему, снимая спиновой запрет и дифференцируя скорости триплет-синглетной конверсии «магнитных» и «немагнитных» радикальных пар. Зависимость от энергии СТВ есть второй признак МИЭ, который в отличие от КИЭ может приводить к измеримым изотопным обогащениям атомов, значительно удаленных от реакционного центра. Причина в том, что распределение спиновой плотности по химическим связям в радикалах затухает нерегулярно и может создавать высокие СТВ на удаленных атомах. Во всяком случае это затухание происходит гораздо медленнее, чем передача возмущений молекулярных колебаний, индуцированных изотопным замещением (именно поэтому КИЭ локализован у реакционного центра).

Третий признак МИЭ — его высокая чувствительность к молекулярной динамике и всем факторам, влияющим на нее: вязкость, температура, ограниченность реакции в замкнутых объемах — микрореакторах типа мицелл или полостей цеолитов. Спиновая конверсия развивается в динамической системе — радикальной паре, в которой радикалы-партнеры расходятся за счет диффузии, часть из них возвращаются, испытывая повторные встречи, снова расходятся и т.д. За время диффузионных блужданий происходит спиновая конверсия, индуцируемая сверхтонким и зеемановским взаимодействием. Для осуществления ядерной селекции важно, чтобы времена диффузионных блужданий радикалов-партнеров были сопоставимы с временами спиновой конверсии пары.

Высокую чувствительность изотопного обогащения к молекулярно-динамическим свойствам среды демонстрирует рис. 2. Коэффициент изотопного обогащения (α_G в уравнении (1)) сильно зависит от вязкости: в вязких растворах (циклогексанол, глицерин) α_G намного выше, чем в маловязких (бензол, гексан). Так, при фотолизе дибензилкетона в гексане $\alpha_G = 1.054$ (см.⁶), в бензоле $\alpha_G = 1.039$ (см.³²), тогда как в застеклованном циклогексаноле $\alpha_G = 1.113$ (см.³³), а в глицерине (вязкость 2400 сПз) $\alpha_G = 1.50$ (см.³⁴). Турро был первым, кто показал, что α_G достигает больших значений, когда реакция проводится в замкнутых микрореакторах (мицеллы, полости цеолитов или пористых стекол). Так, в мицеллах хлорида гексадецилтетраметиламмония $\alpha_G = 1.37$

(см.³⁵), а в мицеллах соответствующего бромида $\alpha_G = 1.39$ (см.³⁶). Физические причины высокой изотопной селективности реакций в замкнутых микрореакторах обсуждены ниже.

Магнитный изотопный эффект сильно зависит от времени жизни радикалов, поскольку совместная молекулярная и спиновая динамика пары ограничивается временем ее химической жизни. Чтобы ядерно-спиновая селекция была успешной, нужна сопоставимость времени спиновой конверсии с временем выживания пары. Это свойство МИЭ — зависимость от химической динамики пары — составляет четвертый фундаментальный признак МИЭ.

Итак, рождение молекулы из РП есть результат коллективных усилий и взаимодействия трех динамик — спиновой, молекулярной и химической. Они совместно готовят пару к важному событию — рекомбинации: спиновая динамика обеспечивает нужное (синглетное) спиновое состояние пары, молекулярная динамика к этому моменту гарантирует контакт рекомбинирующих партнеров, химическая динамика обеспечивает выживаемость пары. По этой причине изотопное разделение за счет МИЭ зависит от параметров, влияющих на молекулярную и химическую динамику — температуры³⁷ и вязкости,³⁸ наличия радикальных акцепторов, длины волны фотолиза,³⁹ размера мицелл⁴⁰ и т.д.

Для иллюстрации на рис. 7 показано обогащение молекулярного кислорода изотопами ^{17}O и ^{18}O как функция температуры¹² в процессе цепного окисления полимеров. Для ^{18}O обогащение лишь слегка понижается с ростом температуры в согласии с предсказаниями КИЭ. Однако обогащение ^{17}O , индуцированное МИЭ, сильно зависит от температуры, проходя через максимум $T_{\max}$, который отражает условие наиболее эффективной изотопной селекции: время между повторными диффузионными встречами радикалов сравнимо со временем спиновой конверсии пары. По обе стороны от максимума характеристические времена этих двух динамик — молекулярной и спиновой — несоизмеримы, и МИЭ резко падает. При высоких температурах $T > T_{\max}$ время жизни РП резко сокращается (быстрая диффузия) и пара не имеет достаточного времени для спиновой конверсии и изотопной сортировки. При $T < T_{\max}$ диффузионное время жизни РП, напротив, слишком велико и за это время теряется спиновая корреляция всех пар — и «магнитных», и «немаг-

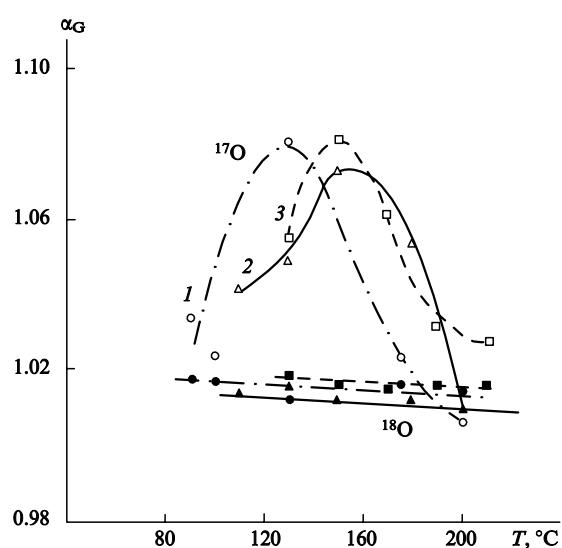


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента одностадийного изотопного обогащения α_G при окислении полиэтилена (1), полипропилена (2) и поли-4-метилпентена (3). Белые кружки, квадраты и треугольники соответствуют ^{17}O , черные — ^{18}O

нитных». В обоих крайних случаях изотопная сортировка в парах неэффективна.

Знак КИЭ, как известно, однозначно диктуется соотношением масс изотопов; знак МИЭ, однако, определяется спиновой мультиплетностью пары радикалов (или других носителей электронного спина). Строго говоря, он зависит от направления спиновой конверсии — от триплета к синглету или обратно. Это очевидное свойство: при стартовом триплетном состоянии «магнитные» пары быстрее эволюционируют в синглетное состояние и продукт рекомбинации обогащается магнитным изотопом; при стартовом синглетном состоянии «магнитные» пары по той же причине быстрее переходят в триплет и диссоциируют, обедняя продукт рекомбинации магнитным изотопом. Пример инверсии знака показывает МИЭ на ядрах ^{29}Si (см. выше). Другой пример обращения знака МИЭ — триплетно-сенситизированный фотолиз 7 и термолиз бензоилпероксида. 38 Фотореакция включает триплетную РП и триплет-синглетную конверсию, тогда как термостимулированная реакция стартуует из синглетных пар и включает синглет-триплетную спиновую конверсию. Эти две химически идентичные реакции приводят к различному изотопному перераспределению: в первом случае клеточный продукт — фенилбензоат — обогащен изотопом ^{13}C , во втором случае избыток ^{13}C оказывается во внеклеточном продукте реакции — в бензоле. 38 Такая зависимость знака МИЭ от направления спиновой эволюции является надежным тестом идентификации спиновой мультиплетности реагентов.

И, наконец, еще одно важное свойство МИЭ: как правило, он возникает в химических актах, не лимитирующих общую скорость процесса (например, образование химических связей при рекомбинации), тогда как КИЭ имеет место в энергоемких химических реакциях распада или замещения.

IV. Проблемы и перспективы изотопно-спиновой селективности

Известно, что величина классического изотопного эффекта определяется отношением изотопных масс, что сильно ограничивает ядерно-массовую селективность реакций (при условии, что исключено тунелирование). Выше было показано, что ядерно-спиновая селективность, как правило, значительно сильнее, так что изотопное обогащение, индуцированное МИЭ, может превосходить на 1–2 порядка величину, ожидаемую от КИЭ.

Предельная ядерно-спиновая селективность и идеальное разделение изотопов достигается при $P = 0$ и $P^* = 1$ (см. уравнение (1)). Это очень жесткие условия, запрещающие полностью рекомбинацию немагнитных РП и одновременно требующие полной рекомбинации пар с магнитными ядрами. Можно ли выполнить эти противоречивые условия — проблема, которую мы сейчас обсудим.

Первый шаг на пути к высокой спиновой селективности — направить реакцию по пути с участием парамагнитных интермедиатов (спиновых носителей), т.е. приспособить химию под спин-селективные реакции. Конечно, это не всегда возможно, да и не всегда нужно. Бессмысленно, например, искать ядерно-спиновую селективность в реакциях гидролиза или нуклеофильного замещения. Когда реакция идет по двум параллельным конкурирующим каналам, один из которых радикальный, спин-селективный, а другой — нерадикальный, то одностадийный коэффициент изотопного обогащения принимает вид:

$$\alpha_G = \frac{1 - P\theta}{1 - P^*\theta}, \quad (2)$$

где θ — есть парциальная доля радикального канала. При $\theta = 1$ величина α_G максимальна и тогда уравнение (2) сво-

дится к уравнению (1). Однако если θ уменьшается, α_G падает и при $\theta = 0$ (исчезает радикальный канал) ядерно-спиновая селективность отсутствует ($\alpha_G = 1$). Уравнение (2) можно использовать и для определения доли нерадикального канала. Так, при сенситизированном фотолизе кремний-содержащего кетона в мицеллах было найдено, что радикальный путь (через триплетные РП) сосуществует с реакцией распада через силоксикарбен, который внедряется по связи О–Н молекулы воды; этот канал составляет около 2/3 полного реакционного потока и не является спин-селективным, что значительно занижает МИЭ- ^{29}Si (см. 18).

Второе важное условие — высокая обратимость спин-селективной реакции, которая гарантирует возможность для каждой молекулы испытывать многократно повторяющиеся подобные реакции (например, циклы диссоциация–рекомбинация–регенерация). Каждый из этих повторяющихся циклов является изотопно-селективным, так что полная изотопная селекция умножается многократно в мультикаскадном процессе.

Высокую обратимость реакции можно стимулировать двумя способами — пространственным и физическим «принуждением». Первое подразумевает проведение реакции в замкнутых микрореакторах (мицеллы, полости цеолитов и пористых стекол, микропустоты в напряженных полимерах и т.д.), в которых отражающие стенки ограничивают диффузию и создают «пленение» радикальных пар. Теория микрореакторов с позиций ядерно-спиновой селективности теперь уже достаточно хорошо разработана. $^{33, 41}$

Физическое «принуждение» менее банально и заслуживает особого внимания. Магнитный изотопный эффект является результатом спиновой конверсии, индуцируемой электрон-ядерным СТВ, и потому чем выше СТВ, т.е. чем сильнее связь между электронной и ядерной спиновыми подсистемами, тем выше изотопная селекция. Однако СТВ является далеко не единственным физическим взаимодействием, производящим триплет-синглетную (или любую другую, например, кватер-дублетную) спиновую конверсию. Спин-вращательное, спин-орбитальное, дипольное, обменное — все эти взаимодействия провоцируют электронную релаксацию и, соответственно, спиновую конверсию. Этот дополнительный релаксационный канал конкурирует с каналом СТВ и традиционно считается вредным каналом спиновой утечки, потому что он не затрагивает ядерную спиновую систему и потому не производит МИЭ. В этих случаях реакция остается селективной по электронному спину, но теряет селективность по отношению к ядерному спину.

Однако даже если вклад СТВ в спиновую конверсию невелик, но электронная релаксация протекает быстро и эффективно стимулирует спиновую конверсию и рекомбинацию триплетных пар (т.е. принуждает радикальные пары рекомбинировать), то в конечном счете изотопная селективность повышается. Этот парадоксальный результат имеет простое объяснение: важна не только изотопная селекция в каждом акте реакции, но и число таких актов, которым подвергается каждая молекула. Здесь опять проявляется мультикаскадность спин-селективного процесса.

В-третьих, чтобы обеспечить значительный МИЭ, необходимо модифицировать механизм реакции так, чтобы спин-селективные процессы стартовали из триплетного состояния РП. Это одна из причин, почему триплетно-сенситизированный фотолиз предпочтителен для обнаружения МИЭ и изотопной селекции.

Четвертый фактор, управляющий величиной МИЭ, есть величина СТВ в радикалах, участвующих в спин-селективных процессах: чем больше СТВ, тем больше разница в вероятностях P и P^* и тем выше α_G . Однако сами величины P и P^* определяются взаимодействием трех динамик — спиновой, молекулярной и химической, так что временной синхронизм

этих динамик является важным фактором, влияющим на разность $P^* - P$ (это уже обсуждалось в разделе о свойствах МИЭ).

Наконец, можно усилить МИЭ и изотопную селективность путем селективной микроволновой накачки РП с магнитными ядрами. Магнитная компонента резонансного сверхвысокочастотного поля, воздействуя на электронный спин, ускоряет спиновую конверсию и стимулирует селективную регенерацию молекул с магнитными ядрами, не затрагивая РП с немагнитными ядрами. Этот замечательный эффект назван радиоиндуцированным МИЭ;^{42, 47} он принадлежит ко второму поколению магнитных эффектов, а именно к тем, которые происходят от воздействия микроволновых магнитных полей на химически реагирующие спиновые системы.⁵ Магнитные эффекты первого поколения индуцируются статическими магнитными полями — внешними или внутренними (типа СТВ). К ним принадлежат магнитно-полевой эффект, МИЭ и химически индуцированная поляризация ядер.

В качестве примеа радиоиндуцированного МИЭ можно привести обогащение дибензилкетона изотопом ^{13}C при его фотолизе в мицеллах как функции химической конверсии в координатах уравнения (1). Наклон этой зависимости, который определяет коэффициент одностадийного обогащения α_G , возрастает в случае микроволновой накачки.⁴³

Перспективы радиоиндуцированного МИЭ еще более обещающие, если использовать комбинацию двух микроволновых накачек: низкоамплитудную накачку «магнитных» РП, которая стимулирует их рекомбинацию, и высокоамплитудную накачку «немагнитных» РП, которая замедляет или даже совсем подавляет спиновую конверсию этих пар, предотвращая их рекомбинацию (эффект спинового локинга).⁴⁴ В этих условиях изотопная селекция наиболее эффективна.

Таким образом, имеются разнообразные и почти безграничные возможности управления ядерно-спиновой селективностью химических реакций. Проблема состоит в выборе реакций и способов и условий их проведения; другими словами, это проблема управления химией и физикой реакций и она составляет часть спиновой химии — науки о поведении угловых моментов электронов и ядер в химических реакциях.

V. Сортировка ядер по ориентациям спина

Итак, благодаря МИЭ реакция сортирует магнитные и немагнитные ядра. Следующий уровень ядерно-спиновой селективности — сортировка магнитных ядер по их ориентациям. Сверхтонкое взаимодействие, производящее разделение ядер по их магнитным свойствам, зависит от ориентации ядра и в простейшем виде определяется как am , где a — собственно константа СТВ, m — проекция ядерного спина, задающая его ориентацию. Ясно, что скорость спиновой конверсии, индуцированной СТВ, зависит от m и поэтому и скорость, и конкуренция реакций в РП зависят от ориентации ядер. В результате реакция отправляет различно ориентированные ядра в различные продукты. Так рождаются молекулы с ориентированными (поляризованными) ядрами. Однако реакция способна не только сортировать ядра по ориентациям, но и ориентировать их. Это происходит в очень слабых магнитных полях, когда внешнее магнитное поле $H \ll a$ и оно еще не способно разорвать электрон-ядерную связь. Тогда спиновая конверсия в электронной системе сопровождается конверсией ядерного спина. Другими словами, изменение электронного спина компенсируется изменением ориентации ядерного спина (из-за того, что полный угловой момент электрон-ядерной системы есть величина сохраняющаяся).

Явления сортировки и создания ядерной ориентации в химических реакциях объединяются под названием химической поляризации ядер (ХПЯ).^{1, 45, 46} Ориентация ядер эквива-

лентна неравновесной (избыточной) заселенности ядерных зеемановских уровней в молекулах продуктов химической реакции и потому она детектируется методами ядерного магнитного резонанса и проявляется в спектрах ЯМР как аномальное поглощение или эмиссия (в зависимости от того, какие зеемановские уровни перенаселены и какие ориентации ядер преобладают в молекулах).

Химическая поляризация ядер была открыта независимо двумя группами ученых (Баргон и Фишер,⁴⁷ Уорд и Лоулер⁴⁸); крупный вклад в науку о ХПЯ внесли Сагдеев, Молин, Каптеин, Остерхоф, Клосс, Рот, Липпмаа и др. Замечательным открытием стала стимулированная ХПЯ (Сагдеев, Гришин, Молин и др.), идея которой была сформулирована в работе⁴⁹. Стимулированная ХПЯ создается селективной микроволновой накачкой ансамблей радикальных пар с избранной ориентацией ядер, которая производит спиновую конверсию таких ансамблей и вынуждает их реагировать. В результате ядра с заданной ориентацией принудительно отправляются в молекулы продуктов и детектируются в них методами ЯМР.

Химическая поляризация ядер в ее многообразных вариантах (в стационарных и разрешенных по времени, в статических и проточных и т.д.) широко используется в химии и биохимии как метод идентификации механизмов реакций, детектирования радикалов и радикальных стадий, как метод химической кинетики и химической физики (см., например,^{1, 5, 50}).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-03-05227).

Литература

1. K.Salikhov, Y.Molin, R.Sagdeev, A.L.Buchachenko. *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*. Elsevier, Amsterdam, 1984
2. A.L.Buchachenko, E.L.Frankevich. *Chemical Generation and Reception of Radio- and Microwaves*. VCH Publishers, New York, 1993
3. I.R.Gould, N.J.Turro, M.B.Zimmt. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **20**, 1 (1984)
4. U.Steiner, T.Ulrich. *Chem. Rev.*, **89**, 51 (1989)
5. А.Л.Бучаченко. *Ученые химии*, **62**, 1139 (1993)
6. А.Л.Бучаченко, Э.М.Галимов, В.В.Ершов, Г.А.Никифоров, А.Д.Першин. *Докл. АН СССР*, **228**, 379 (1976)
7. R.Z.Sagdeev, T.V.Leshina, M.A.Kamkha, O.I.Belchenko, Yu.N.Molin, A.I.Rezvukhin. *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 89 (1977)
8. R.Lawler, G.Evans. *Ind. Chim. Belg.*, **36**, 1087 (1971)
9. A.Buchachenko. *Prog. React. Kinet.*, **13**, 163 (1984)
10. В.Ф.Тарасов. *Журн. физ. химии*, **54**, 2438 (1980)
11. В.А.Беляков, Э.М.Галимов, А.Л.Бучаченко. *Докл. АН СССР*, **243**, 924 (1978)
12. A.Buchachenko, L.Yasina, E.Galimov. *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 405 (1984)
13. L.Yasina, A.Buchachenko. *Chem. Phys.*, **146**, 225 (1990)
14. N.J.Turro, M.-F.Chow. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1190 (1980)
15. А.Л.Бучаченко, Л.Л.Ясина, А.Б.Блюменфельд, А.П.Вдовина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1402 (1994)
16. A.L.Buchachenko, L.L.Yasina, V.A.Belyakov. *J. Phys. Chem.*, в печати (1995)
17. Е.Н.Степ, В.Ф.Тарасов, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2250 (1988)
18. Е.Н.Степ, В.Ф.Тарасов, А.Л.Бучаченко. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 523 (1988)
19. Е.Н.Степ, В.Ф.Тарасов, А.Л.Бучаченко. *Nature*, **345**, 25 (1990)
20. M.Wakasa, H.Hayashi, T.Kobayashi, T.Takada. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13444 (1993)
21. А.Л.Бучаченко, И.В.Худяков, Е.С.Климчук, Н.А.Голубкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1902 (1990)
22. С.И.Никитенко, А.П.Гай, М.П.Глазунов, Н.Н.Крот. *Докл. АН СССР*, **312**, 402 (1990)

23. Е.Н.Степ, В.Ф.Тарасов, А.Л.Бучаченко. *Журн. общ. химии*, **55**, 2348 (1985)
24. R.V.Lloyd, M.T.Rogers. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2459 (1973)
25. M.Geoffroy, L.Ginet, E.Lucken. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 321 (1976)
26. A.L.Buchachenko, I.V.Khudyakov, E.S.Klimchuk, L.A.Margulis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **46**, 281 (1989)
27. Н.А.Голубкова, И.В.Худяков, Д.А.Топчиев, А.Л.Бучаченко. *Докл. АН СССР*, **300**, 147 (1988)
28. I.V.Khudyakov, N.J.Turro. *Res. Chem. Intermed.*, **19**, 15 (1993)
29. A.L.Buchachenko, I.V.Khudyakov. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 177 (1991)
30. I.V.Khudyakov, A.L.Buchachenko. *Mendeleev Commun.*, **3**, 135 (1993)
31. S.V.Rykov, I.V.Khudyakov, E.D.Skakovsky. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **66**, 127 (1992)
32. N.J.Turro, M.-F.Chow, C.-J.Chung, G.C.Weed, B.Kraeutler. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4843 (1980)
33. L.Sterna, D.Ronis, S.Wolfe, A.Pines. *J. Chem. Phys.*, **73**, 5493 (1980)
34. В.Ф.Тарасов, Д.Б.Аскеров, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2023 (1982)
35. N.J.Turro, D.R.Anderson, M.-F.Chow, C.-J.Chung, B.Kraeutler. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3892 (1981)
36. В.Ф.Тарасов, А.Л.Бучаченко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 86 (1983)
37. N.J.Turro, M.-F.Chow. *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 545 (1980)
38. A.L.Buchachenko. *Chem. Rev.*, in press (1995)
39. E.N.Step, V.F.Tarasov, A.L.Buchachenko, N.J.Turro. *J. Phys. Chem.*, **97**, 363 (1993)
40. V.F.Tarasov, N.D.Ghatlia, N.I.Avdievich, I.A.Shkrob, A.L.Buchachenko, N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2281 (1994)
41. В.Ф.Тарасов, А.Л.Бучаченко, В.И.Мальцев. *Журн. физ. химии*, **55**, 1921 (1981)
42. А.Л.Бучаченко, В.Ф.Тарасов, В.И.Мальцев. *Журн. физ. химии*, **55**, 1649 (1981)
43. V.F.Tarasov, E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, A.L.Buchachenko. *Mendeleev Commun.*, **1**, 85 (1991)
44. E.G.Bagryanskaya, Yu.A.Grishin, R.Z.Sagdeev, Yu.N.Molin. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 417 (1986)
45. A.R.Lepley, G.L.Closs. *Chemically induced magnetic polarization*. Wiley, London, 1978
46. А.Л.Бучаченко. *Химическая поляризация электронов и ядер*. Наука, Москва, 1978
47. J.Bargon, H.Fisher, U.Johnson. *Z. Naturforsch., A, Phys. Sci.*, **22**, 1551, 1556 (1967)
48. H.Ward, R.Lawler. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5518 (1967)
49. R.Z.Sagdeev, Yu.N.Molin, K.M.Salikhov, Yu.A.Grishin, A.V.Dushkin, A.Z.Gogolev. *Bull. Mag. Res.*, **2**, 66 (1980)
50. R.Z.Sagdeev, E.G.Bagryanskaya. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1547 (1990)

NUCLEAR SPIN SELECTIVITY OF CHEMICAL REACTIONS

A.L.Buchachenko

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117334 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)938-2156*

A property of spin selective reactions to sort the nuclei according to their spin and orientation, is discussed. The separation of spin (magnetic) and spinless (nonmagnetic) nuclei forms the basis for the magnetic isotope effect, the separation of nuclei according to their orientation and creation of nuclear alignment in reaction products is a basis for the chemically induced nuclear polarisation phenomenon.

Bibliography — 50 references.

Received 14th February 1995