

Спиновый катализ — новый тип катализа в химии

А.Л.Бучаченко, В.Л.Бердинский

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул Косыгина, 4, факс (095) 938–2484

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской области, факс (096) 576–4009

Рассмотрено новое явление — спиновый катализ, а именно стимулирование химических реакций путем снятия запретов по электронному угловому моменту (спину) реагентов. Обсуждены физический и кинетический механизмы этого явления. Рассмотрены природа спиновых катализаторов, количественная мера каталитических эффектов и круг химических реакций, подверженных спинового катализу.

Библиография — 37 ссылок.

Оглавление

I. Спиновый катализ как новое химическое явление	1123
II. Открытие спинового катализа	1123
III. Теория спинового катализа	1125
IV. Два механизма спинового катализа	1126
V. Спиновый катализ радикалами и высокоспиновыми молекулами	1126
VI. Парамагнитные ионы как спиновые катализаторы	1127
VII. Спиновый катализ в реакциях с активационным барьером	1128
VIII. Когерентный спиновый катализ	1129

I. Спиновый катализ как новое химическое явление

Спиновый катализ — это стимулирование химических реакций за счет изменения электронного углового момента (спина) реагентов. Его источником является фундаментальный закон сохранения спина: разрешены только те направления реакции, в которых спин продуктов идентичен спину реагентов; все остальные реакционные каналы строго запрещены.

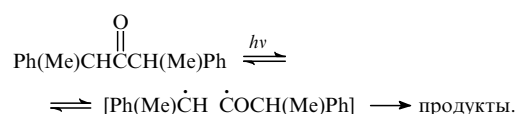
Физический смысл и назначение спинового катализа состоит в том, чтобы снимать спиновый запрет, изменять спин реагентов и открывать каналы реакции, закрытые по спину. Эти функции выполняет спиновый катализатор — частица, несущая собственный электронный спин (атом, радикал или ион). Взаимодействуя с реагирующей системой, спиновый катализатор обобществляет свой спин со спином реагирующей системы; в такой обобщенной спиновой системе ранее закрытые реакционные каналы становятся открытыми, т.е. разрешенными по спину.^{1,2}

Как и другие виды катализа, спиновый катализ — явление чисто кинетическое; катализатор модифицирует реакционную способность реагентов, увеличивая скорость реакции (часто на много порядков). Спиновый катализ функционирует на двух уровнях: в случае безбарьерных реакций увеличивается предэкспоненциальный множитель в выражении константы скорости (полное сечение реакции), в случае реакций с активационным барьером могут открываться запрещенные низкобарьерные каналы и снижаться энергия активации (наряду с увеличением предэкспоненциального множителя в упомянутом выражении).

Можно привести много примеров влияния парамагнетиков на скорость и направление химических реакций; механизм этих эффектов был неясным, а часто даже интригующим (например, эффект локальной активации в парамагнитных полимерах).³ Только в последнее десятилетие, а именно после открытия явления спинового катализа, пришло ясное понимание этих эффектов.

II. Открытие спинового катализа

Первое надежное и однозначное доказательство существования спинового катализа⁴ было получено при фотолизе оптически активного *d,l*-дифенилпентанона (ДФП), схема распада которого надежно установлена



Фотодиссоциация кетона происходит в триплетном состоянии, при этом образуется триплетная радикальная пара ацильного и алкильного радикалов, которая может

А.Л.Бучаченко. Академик, профессор, заведующий отделом ИХФ РАН. Телефон: (095) 939–7490, e-mail: spinchem@chph.ras.ru

В.Л.Бердинский. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096) 522–2774, e-mail: bvl@icp.ac.ru

Область научных интересов авторов: магнитные эффекты в химических реакциях, спиновая химия, радиоспектроскопия, химическая кинетика и катализ.

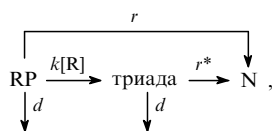
Дата поступления 2 декабря 2003 г.

рекомбинировать (после триплет-синглетной конверсии), регенерируя исходную молекулу кетона, или диссоциировать на свободные радикалы с последующим превращением их в молекулярные продукты (преимущественно через декарбонилирование ацильного радикала). Инверсия алкильного радикала в паре приводит к потере оптической активности регенерированного кетона; разделив оптические изомеры, *d,l*- и *мезо*-ДФП, и измерив их выходы как функцию химической конверсии кетона, можно определить с высокой точностью вероятность рекомбинации радикальной пары (P_T).

Эта методика измерения клеточной рекомбинации, предложенная в работе⁵, была использована для определения P_T при распаде ДФП в бензоле при 20°C. Значение P_T в этих условиях оказалось очень низким — всего ~0.03 (3%). Следовательно, спиновый запрет на рекомбинацию триплетных пар выполняется строго. (Для сравнения отметим, что вероятность клеточной рекомбинации аналогичных синглетных пар в 10–20 раз выше.)

Неожиданным оказался следующий факт: в присутствии такого мощного акцептора углерод-центрированных радикалов, как стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил), вероятность рекомбинации P_T увеличивалась с ростом его концентрации (рис. 1).⁴ Этот результат контрастирует с тем, что в присутствии других сильных, но диамагнитных акцепторов (например, додекантиола) величина P_T снижалась с ростом концентрации акцептора. Очевидно, что парамагнитный нитроксил катализирует рекомбинацию радикалов, причем его каталитическая функция преобладает над традиционной функцией сильного акцептора радикалов.

Увеличение P_T с повышением концентрации ТЕМПО (см. рис. 1) означает, что сосуществуют два канала спиновой трансформации радикальной пары: прямой, индуцированный магнитными взаимодействиями внутри пары (он обеспечивает лишь трехпроцентную рекомбинацию), и каталитический. Вклады этих каналов можно количественно оценить, анализируя кинетическую схему



которая учитывает прямую рекомбинацию пары в продукт N (*мезо*-ДФП в случае *d,l*-ДФП) и каталитическую рекомбинацию. Последняя включает вхождение нитроксильного радикала R в радикальную пару RP с диффузионной константой

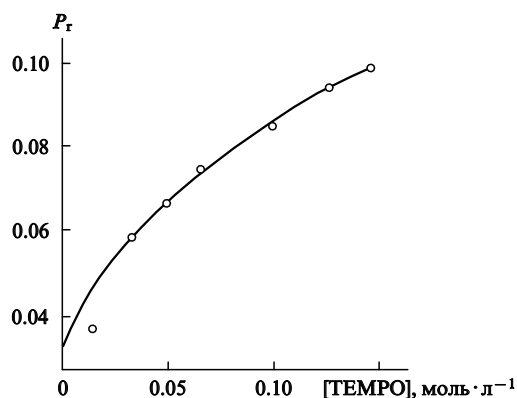


Рис. 1. Зависимость вероятности рекомбинации триплетной радикальной пары, образующейся при фотолизе ДФП, от концентрации стабильного нитроксильного радикала ТЕМПО.⁴ Точки — эксперимент, линия — расчет.

скорости k и последующую спиновую конверсию с превращением в продукт N. Смысл констант r , r^* и d в приведенной схеме очевиден.

Для такой схемы получено⁶ следующее выражение:

$$P_T = \frac{r}{r + d + k[\text{R}]} + \frac{r^*}{r^* + d} \cdot \frac{k[\text{R}]}{d + k[\text{R}]} \quad (1)$$

Слагаемые в этом уравнении определяют вклады в полную вероятность рекомбинации двух каналов — прямого, некаталитического (при $[\text{R}] = 0$), и каталитического, через спиновые триады. Вклады формируются независимо; первый канал дает отношение $r/d = 3.4 \cdot 10^{-2}$, из которого следует $r \ll d$. При численном анализе каталитического вклада путем подбора параметров устойчивое решение получаем при $d = 1.8 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, $r = 6 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ и $r^* = 3.9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. При этих параметрах расчетные значения P_T совпадают с экспериментальными (см. рис. 1) при всех концентрациях радикала-катализатора.

Отношение констант скоростей каталитической и прямой рекомбинации r^*/r равно 6.5, т.е. константа скорости рекомбинации заданной радикальной пары в радикальной триаде (в присутствии нитроксила как третьего участника) почти на порядок превосходит константу скорости рекомбинации «нативной» (без нитроксила) радикальной пары. Другими словами, третий радикал сильно катализирует рекомбинацию пары, ускоряя ее спиновую конверсию.

Такое впечатляющее преобразование радикального акцептора в катализатор есть результат конкуренции между дальнедействующим потенциалом, ответственным за спиновый обмен (и спиновую конверсию), и короткодействующим потенциалом образования химической связи. Этот эффект иллюстрирует рис. 2: при встрече двух радикалов катализатора и одного из партнеров пары обменное взаимодействие их неспаренных электронов и спиновая конверсия начинаются уже на дальних расстояниях (l_{ex}), значительно больших, чем расстояние, необходимое для образования химической связи (l_{ch}); последнее происходит при леннард–джонсовском контакте встречающихся партнеров. Другими словами, достаточное перекрытие волновых функций, индуцирующее спиновый обмен, происходит задолго до достижения химического контакта партнеров. Такое «координатное» различие двух процессов — спинового обмена и химической реакции — обусловлено их разными энергетическими шкалами: для спиновой конверсии пары достаточно частоты обменного взаимодействия порядка 10^8 – 10^{10} Гц, а химическое взаимодействие существует лишь при обменном потенциале не менее kT , т.е. на несколько порядков выше.

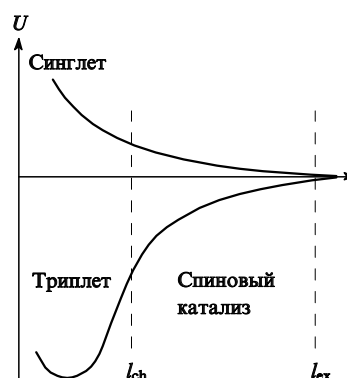


Рис. 2. Зависимости потенциальной энергии (U) триплетного и синглетного состояний радикальной пары от расстояния между неспаренными электронами, образующими химическую связь.

Соотношение $l_{\text{ex}} > l_{\text{ch}}$ означает, что спиновый обмен значительно эффективнее реакции, а константа скорости спинового обмена превосходит сечение химической реакции. Эффективность спинового обмена (и спинового катализа) зависит от деталей прохождения области $l_{\text{ex}} - l_{\text{ch}}$ радикальными партнерами (от времени нахождения в этой области, ориентационной динамики, протяженности орбиталей, спиновой делокализации через молекулы растворителя).

В экспериментах по спиновой релаксации мюон-замещенных радикалов,⁷ по переносу спиновой поляризации между радикалами^{8–10} и в других исследованиях¹¹ получены прямые доказательства справедливости соотношения $l_{\text{ex}} > l_{\text{ch}}$. Эта проблема выходит за рамки данной статьи и больше не будет обсуждаться. Отметим, что именно соотношение $l_{\text{ex}} > l_{\text{ch}}$ является ключом к трактовке спинового катализа как химического явления, именно поэтому органические парамагнетики работают гораздо эффективнее как спиновые катализаторы, чем как химические реагенты.

III. Теория спинового катализа

Фактически теория спинового катализа — это теория спиновых состояний и спиновых переходов в многоспиновых электронных системах: в спиновых триадах (третий спин принадлежит катализатору), четырехспиновых системах (когда катализатор несет два спина, например молекула кислорода или ион Pr^{3+}) и т.д. Полная теория спинового катализа включает две части: статическую, изучающую спиновые волновые функции и спиновые состояния, и динамическую, исследующую эволюцию спиновых состояний, их населенности и временные зависимости. И то, и другое необходимо для понимания физики явления, осознанного отбора спиновых катализаторов и прогнозирования масштабов катализа.

1. Трехспиновая система

Трехспиновая система является теоретической моделью радикальной триады (R^1 , R^2 , R^3), в которой один из радикалов (пусть это будет R^3) является спиновым катализатором, а два другие — R^1 и R^2 — компоненты реагирующей системы, например радикальная пара (заметим, что эти два спина могут принадлежать также любой химической связи, реагирующей в присутствии спинового катализатора, например π -связи олефина при его *цис-транс*-изомеризации или карбену). Пусть реагирующая спиновая пара (R^1 и R^2) находится в триплетном состоянии; продукт реакции R^1R^2 образуется за счет рекомбинации пары (R^1, R^2) в синглетном состоянии, так что задача состоит в том, чтобы найти вероятность образования R^1R^2 под действием спина третьего радикала R^3 . (Заметим, что если реагирующая спиновая пара стартует из синглетного состояния, то задача просто обращается.)

Если пренебречь зеемановским и сверхтонким электрон-ядерным взаимодействиями, то спиновый гамильтониан триады можно представить выражением¹²

$$H = -J_{12}(1/2 + S_1S_2) - J_{13}(1/2 + S_1S_3) - J_{23}(1/2 + S_2S_3). \quad (2)$$

Оно включает только обменные энергии J_{ij} для пар R^i и R^j ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3$); S_i и S_j — спиновые операторы спинов i и j . Каждый спин в триаде имеет два спиновых состояния, а полное число состояний в триаде равно восьми (2^3). Обменное взаимодействие (спин-зависимая часть кулоновского взаимодействия) приводит к расщеплению этих состояний на две группы: четыре квартетных состояния Q с полным спином $S = 3/2$ и спиновыми проекциями $S_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ и четыре дублетных состояния D и D' с полным спином каждого из них $S = 1/2$ и проекциями $S_z = \pm 1/2$. Спиновые функции всех восьми состояний следующие:

$$|Q_{+3/2}\rangle = \alpha\alpha\alpha, \quad (3a)$$

$$|Q_{+1/2}\rangle = 3^{-1/2}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha), \quad (3b)$$

$$|Q_{-1/2}\rangle = 3^{-1/2}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta), \quad (3c)$$

$$|Q_{-3/2}\rangle = \beta\beta\beta, \quad (3d)$$

$$|D_{+1/2}\rangle = 6^{-1/2}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha), \quad (4a)$$

$$|D_{-1/2}\rangle = 6^{-1/2}(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta), \quad (4b)$$

$$|D'_{+1/2}\rangle = 2^{-1/2}(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha), \quad (4c)$$

$$|D'_{-1/2}\rangle = 2^{-1/2}(\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\beta). \quad (4d)$$

Эти функции являются собственными функциями энергии и полного спина; энергии спиновых состояний выводятся из стационарного уравнения Шрёдингера со спин-гамильтонианом (2) и функциями (3), (4)

$$E_Q = -(J_{12} + J_{13} + J_{23}), \quad (5)$$

$$E_D = 2^{-1/2}[(J_{12} - J_{13})^2 + (J_{12} - J_{23})^2 + (J_{13} - J_{23})^2]^{1/2}, \quad (6)$$

$$E_{D'} = -2^{1/2}[(J_{12} - J_{13})^2 + (J_{12} - J_{23})^2 + (J_{13} - J_{23})^2]^{1/2}. \quad (7)$$

Схема энергетических уровней и спиновых переходов в радикальной триаде представлена на рис. 3. В квартетных состояниях ни рекомбинация $\text{R}^1 + \text{R}^2$, ни одна из реакций акцептирования $\text{R}^1 + \text{R}^3$, $\text{R}^2 + \text{R}^3$ не происходят — они запрещены по спину; эти «квартетные» триады могут лишь распадаться диффузионно или исчезать за счет «посторонних» химических реакций.

Из четырех дублетных состояний триады $D_{\pm 1/2}$ и $D'_{\pm 1/2}$ только два ($D_{\pm 1/2}$) соответствуют синглетному состоянию реакционной пары (R^1, R^2), т.е. только в этом состоянии имеет место рекомбинация $\text{R}^1 + \text{R}^2$; в состоянии $D'_{\pm 1/2}$ пара (R^1, R^2) находится в триплетном состоянии и поэтому рекомбинация запрещена. Именно здесь «включается» спиновый катализ, вследствие чего триады из неактивных состояний D' переходят в химически активные состояния D . Этот процесс наглядно представлен на рис. 4. Пусть в триаде ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$) включается обменное взаимодействие между одним из партнеров реагирующей пары, например R^2 , и спиновым катализатором R^3 . Тогда неактивное состояние $D'_{+1/2}$ (в нем реагирующая пара триплетна) превращается в химически активное состояние $D_{+1/2}$, в котором пара (R^1, R^2) синглетна и способна рекомбинировать (см. рис. 4,а). Это происходит за счет обобществления спинов S_2 и S_3 и их обмена (ниже мы покажем, как это происходит).

Аналогичным образом спиновый катализатор превращает $D'_{-1/2}$ в $D_{-1/2}$ (см. рис. 4,б) и населяет химически активное синглетное состояние пары (R^1, R^2). Заметим, что в этих спин-каталитических процессах ни полный спин S , ни его проекция S_z не изменяются, происходит лишь обмен спинов внутри триады, так что избранная пара (R^1, R^2) претерпевает

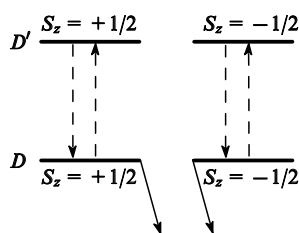


Рис. 3. Схема дублетных спиновых состояний радикальной триады. Состояния D' соответствуют триплетному (химически инертному) состоянию избранной радикальной пары (R^1, R^2); состояния D соответствуют синглетному (химически активному) состоянию пары. Пунктирными линиями показаны спин-каталитические $D' - D$ -переходы.

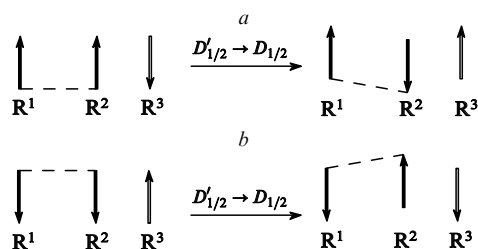


Рис. 4. Схема D' – D -переходов.

Триплетные состояния радикальной пары (R^1, R^2) при взаимодействии со спиновым катализатором R^3 превращаются в синглетное. a, b — пояснения см. в тексте.

триплет-синглетную конверсию и приобретает химическую активность.

Механизм обмена спинов между спиновым катализатором и партнерами катализируемой пары (R^1, R^2) можно наглядно представить, используя векторную модель. Пусть имеется триада в состоянии $D'_{+1/2}$ (рис. 5, a), где избранная пара (R^1, R^2) находится в нереакционном триплетном состоянии (оба ее спина ориентированы вверх, а спин катализатора направлен вниз). Теперь пусть включается обменное взаимодействие J_{23} между радикалами R^2 и R^3 (скажем, при сближении их в триаде). Это взаимодействие индуцирует прецессию спинов S_2 и S_3 вокруг вектора полного спина $S_2 + S_3$ (рис. 5, b). Через время τ , такое что $J_{23}\tau = \pi$, происходит переориентация спинов S_2 и S_3 (рис. 5, c); теперь триада находится в состоянии $D_{+1/2}$, т.е. пара (R^1, R^2) стала синглетной, готовой к реакции: ее спины S_1 и S_2 ориентированы противоположно, а спин катализатора S_3 теперь ориентирован вверх. При этом и полный спин триады, и спиновые проекции сохранились, но химическая активность избранной реакционной системы (радикальной пары) драматически изменилась.

2. Четырехспиновая система

Спиновая динамика в четырехспиновой триаде (R^1, R^2, K), образованной радикальной парой (R^1, R^2) и третьим, двухспиновым партнером K , который может оказаться бирадикалом, триплетной молекулой (например, O_2), триплетным карбеном или ионом металла, в принципе подобна спиновой динамике в трехспиновой системе.

Спиновые состояния четырехспиновой системы (всего таких состояний $2^4 = 16$) различаются по энергии, полному спину S и его проекции S_z на ось z ; их можно разделить на три группы: пять квинтетных состояний с полным моментом $S = 2$, девять состояний с полным моментом $S = 1$ (триплетные состояния) и два четырехспиновых синглетных состоя-

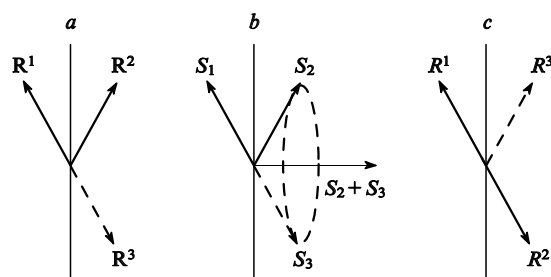


Рис. 5. Векторная модель спиновой конверсии радикальной пары (R^1, R^2) из триплетного состояния в синглетное, индуцированной спиновым катализатором R^3 .

a, b — пояснения см. в тексте.

ния ($S = 0$). Спин-каталитическая триплет-синглетная конверсия радикальной пары (R^1, R^2), индуцированная обменными взаимодействиями, возможна только в группе триплетных состояний. Законы сохранения полного спина триады и полного спина катализатора запрещают триплет-синглетную конверсию радикальной пары для квинтетных и синглетных состояний триады. Полная теория спинового катализа в четырехспиновой системе рассмотрена в работе¹³.

IV. Два механизма спинового катализа

Предложены два механизма спинового катализа: первый подробно обсужден в предыдущем разделе и осуществляется за счет обменного (немагнитного) взаимодействия электронных спинов; второй механизм — чисто магнитный, осуществляется за счет взаимодействия спинов как магнитных диполей.

Обсуждая обменный механизм в предыдущем разделе, мы игнорировали зеемановское и сверхтонкое взаимодействия (отсутствие магнитного поля и магнитных ядер в реагентах). Учет зеемановского и сверхтонкого взаимодействий не меняет обменный механизм. При этом энергетические уровни всех восьми состояний модифицируются только в небольшой степени, и создаются дополнительные каналы квант-дублетной спиновой конверсии. Запрещенные в отсутствие сверхтонкого взаимодействия переходы $Q \rightarrow D$ и $Q \rightarrow D'$ становятся частично разрешенными (аналогичными триплет-синглетным переходам в изолированных радикальных парах). Они создают дополнительные каналы заселения состояний D и D' из квантетов Q ; при заселении этих состояний увеличивается эффективность спинового катализа и, как побочный эффект, наблюдаются дополнительная ядерно-спиновая селективность спин-каталитических реакций и изотопное фракционирование.¹⁴ Спиновые переходы, индуцированные сверхтонким взаимодействием, можно надежно рассчитать в рамках спиновой химии (хотя заметим, что к спиново-му катализу такие переходы не имеют прямого отношения).

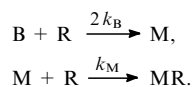
Другой механизм спинового катализа — чисто магнитный, индуцированный диполь-дипольным взаимодействием электронных спинов. В отличие от обменного механизма, который стимулирует только переходы между состояниями D и D' , дипольный механизм индуцирует все переходы, включая $Q \rightarrow D$ и $Q \rightarrow D'$; при этом и полный спин, и его проекции изменяются (напомним, что при обменном механизме и спин, и проекции сохраняются).

Существует четкий критерий, по которому можно различить эти два механизма: обменно-индуцированный спиновый катализ определяется угловым моментом (спином) катализатора, а дипольно-индуцированный спиновый катализ однозначно определяется магнитным моментом катализатора. Относительный вклад этих механизмов зависит от времени магнитной релаксации катализатора (T_1), от молекулярной динамики, которая модулирует и обменное, и дипольное взаимодействия. При анализе экспериментальных результатов мы увидим, что доминирующий вклад в спиновый катализ вносит обменный механизм; дипольный механизм не существен и работает лишь в исключительных случаях.

V. Спиновый катализ радикалами и высокоспиновыми молекулами

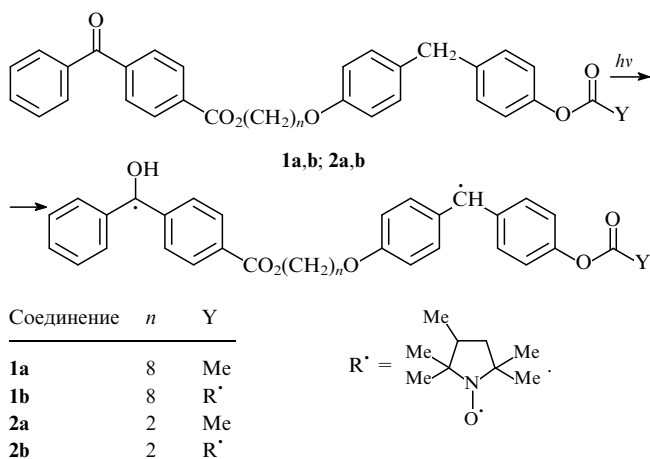
Первый яркий пример, открывший спиновый катализ как новое явление в химии, был рассмотрен выше (см. раздел II). Позднее спин-каталитический эффект нитроксильного радикала ТЕМПО при рекомбинации пары изопропильного и ацилизопропильного радикалов был обнаружен при фотоллизе диизопропилкетона методом химической поляризации ядер.¹⁵

Спиновый катализ проявляют также бирадикалы. Взаимодействие алкильных радикалов R и нитроксильных бирадикалов B происходит как двухстадийная реакция



Присоединение R к любому концу бирадикала преобразует его в монорадикал M, который в свою очередь присоединяет другой алкильный радикал; константы скорости этих двух реакций (k_B и k_M) должны быть строго равны, так как радикальные фрагменты в исследованных бирадикалах абсолютно тождественны. Оказалось, однако, что надежно измеренные отношения k_B/k_M для разных бирадикалов и разных радикалов R всегда больше единицы¹⁶ и составляют 1.1–1.5, т.е. присоединение первого радикала происходит в 1.1–1.5 раза быстрее, чем второго. Ясно, что один из радикальных фрагментов бирадикала «работает» как реагент, а второй — как спиновый катализатор, ускоряющий реакцию первого. Очевидно также, что катализ осуществляется в свернутых конформациях гибкоцепных бирадикалов — именно в них нитроксильные фрагменты сближены и создают спиновую триаду с реагирующим радикалом R. Доля свернутых конформаций, по приближенным оценкам, составляет ~10%; учитывая такую населенность спиновых триад, можно оценить отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций — $r^*/r \approx 2 \div 5$ (что согласуется с гораздо более точными результатами, приведенными в разделе II).

Такой же результат был получен Хаяши с соавт.¹⁷; отличие лишь в том, что в этом случае все три участника триады были химически объединены в одну молекулярную систему. При фотолизе кетонов бирадикалы получали в триплетном состоянии путем внутримолекулярной реакции отрыва атома водорода (если Y = Me); в случае кетонов, где Y — парамагнитный заместитель (нитроксильный фрагмент), в этой реакции генерировались трирадикалы.



Исследуя динамику внутримолекулярной циклизации би- и трирадикалов, авторы работы¹⁷ обнаружили, что константы скорости этой циклизации в трирадикале на порядок превышают те же константы в бирадикале, хотя обе циклизации химически абсолютно тождественны. Это пример спинового катализа, когда третий спин (на нитроксильном фрагменте) индуцирует спиновую конверсию триплетной радикальной пары, участвующей в циклизации.

Аналогичный катализ был найден в реакциях переноса электрона;¹⁸ при фотолизе генерировались триплетные ион-радикальные пары. Их диспропорционирование (обратный перенос электрона) резко ускорялось в присутствии спиновой метки — нитроксильного фрагмента, химически присоеди-

ненного к ион-радикальной паре. В этом (как и в предыдущем) случае нитроксил вообще не участвовал в реакции, а выполнял только функцию спинового катализатора, индуцируя триплет-синглетную конверсию реагирующей ион-радикальной пары.

Функцию спинового катализатора могут выполнять не только би- и полирадикалы, но и другие высокоспиновые молекулы, например O₂. Так, в работах^{19–21} обнаружены каталитические эффекты нитроксильных радикалов и кислорода в реакциях бирадикала 7-силанорборнадиена и диметилсилана (карбена).

VI. Парамагнитные ионы как спиновые катализаторы

Подобно нитроксилам парамагнитные ионы также катализируют безбарьерные реакции рекомбинации радикалов. Анализ спин-каталитических функций ионов выполнен на примере рекомбинации триплетной радикальной пары двух бензильных радикалов, один из которых замещен в *пара*-положении фенильного кольца; продуктом рекомбинации является несимметричный бибензил.²² Зависимость его выхода (клеточный эффект, или вероятность рекомбинации) от концентрации ионов лантанидов в мицеллярном растворе представлена на рис. 6. Эта зависимость такая же, как и для радикалов (см. рис. 1); более того, спин-каталитический эффект ионов хорошо описывается уравнением (1). Полученные отношения констант скорости каталитической и некаталитической рекомбинации r^*/r как функция спина иона S_i представлены на рис. 7; прослеживается четкая корреляция между эффективностью спинового катализатора и его электронным спином — однозначное свидетельство того, что катализ управляется обменным взаимодействием между радикальной парой и парамагнитным ионом. Никакой корреляции с магнитным моментом ионов не обнаруживается — и это дополнительное свидетельство доминирования обменного механизма катализа.²³

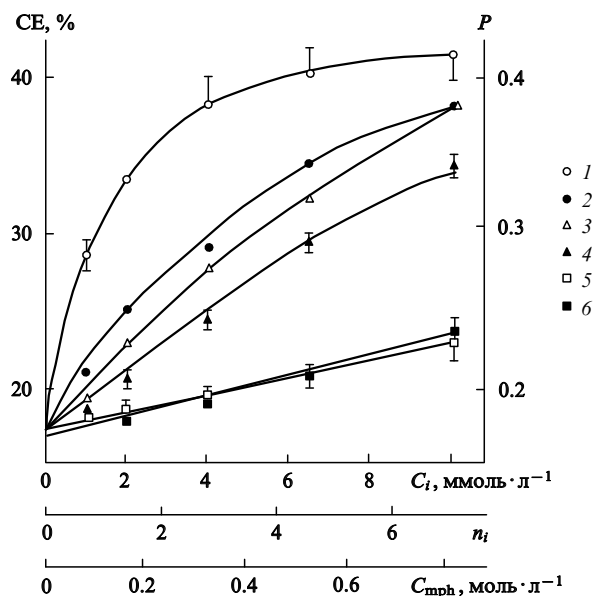


Рис. 6. Зависимости клеточного эффекта (CE) и вероятности рекомбинации P триплетной пары бензильных радикалов в мицеллах от концентрации ионов лантанидов.

C_i — концентрация ионов в мицеллярном растворе, C_{mph} — их концентрация в мицеллярной фазе, n_i — среднее число ионов в каждой мицелле; 1 — GdCl₃, 2 — SmCl₃, 3 — NdCl₃, 4 — EuCl₃, 5 — LaCl₃, 6 — LuCl₃.

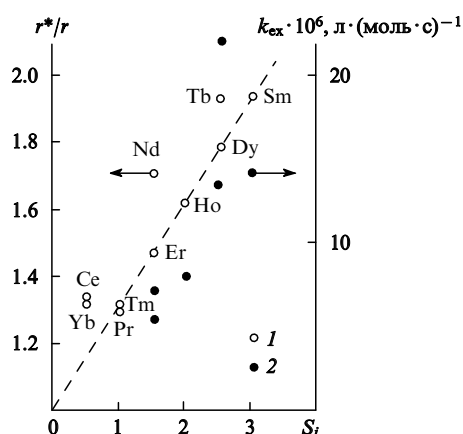


Рис. 7. Зависимости отношения констант скорости каталитической и некаталитической рекомбинации радикальной пары ($\text{Pr}\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$) (1) и константы скорости каталитической рекомбинации бирадикала (2) от электронного спина катализатора (S_i).

На рис. 7 приведена также зависимость константы скорости циклизации триплетного бирадикала, полученного фотодиссоциацией 2,10-дифенилциклододекана, от спина катализаторов — ионов лантанидов. Эта зависимость также линейна, что подтверждает доминирующий вклад обменного механизма спинового катализа.

Авторы работы²⁵ наряду с ионами лантанидов исследовали ионы переходных металлов в качестве спиновых катализаторов рекомбинации триплетных пар, образующихся при фотолизе нафтохинонов; эти ионы оказались сильными катализаторами — на уровне Gd^{3+} , лучшего катализатора среди лантанидов.

Данные об эффективности исследованных спиновых катализаторов, представленной как отношение констант скорости каталитической и некаталитической рекомбинации радикалов, приведены в табл. 1.

Диамангнитные ионы (Sc^{3+} , La^{3+} , Zn^{2+}) или ионы с нулевым угловым моментом (Eu^{3+}) не проявляют каталитического эффекта. Ионы лантанидов, в которых неспаренные электроны находятся в глубоких 4f-электронных оболочках и поэтому сильно экранированы верхними слоями электронов, являются катализаторами низкой эффективности; наиболее сильный катализатор Gd^{3+} ($r^*/r = 4.4$). Отметим, кстати, что этот ион выпадает из зависимости, представленной на рис. 7: его эффективность выше эффективности, которая предсказывается обменным механизмом; возможно, что это именно тот исключительный случай, когда наряду с обменным работает и дипольно-магнитный механизм спинового катализа.

Ионы переходных металлов с неспаренными электронами в менее экранированной 3d-оболочке проявляют каталитическую активность, существенно превосходящую активность ионов лантанидов. Она увеличивается последо-

вательно в ряду от Co^{2+} до Cr^{3+} и приближается к высшей активности нитроксильного радикала с неспаренным электроном на внешней оболочке.

Количественная иерархия спиновых катализаторов относительно их спин-каталитической активности согласуется с теорией, которая предсказывает, что скорость спиновой конверсии в триаде пропорциональна энергии обменного взаимодействия катализатора с любым партнером радикальной пары. Отсюда однозначно следует, что спиновые носители с «внешними» неспаренными электронами (радикалы, кислород) значительно мощнее как спиновые катализаторы по сравнению с теми, у которых неспаренные электроны «спрятаны» в электронной оболочке. Однако первые, будучи сильными катализаторами, работают еще и как реагенты (акцепторы радикалов), а вторые, будучи слабыми катализаторами, как правило, химически инертны, и в этом их практическое преимущество. Стратегия спинового катализа есть по существу компромисс между этими двумя функциями спиновых молекул — быть катализатором или химическим реагентом. Достичь его нетрудно, выбрав подходящий радикал или ион и варьируя его концентрацию. Отметим, что ни ионный радиус, ни магнитный момент иона не связаны с каталитической активностью. Отсутствие таких зависимостей также свидетельствует о том, что обменный механизм является главной движущей силой спинового катализа.

VII. Спиновый катализ в реакциях с активационным барьером

До сих пор мы анализировали спиновый катализ в безбарьерных или низкобарьерных реакциях, таких как рекомбинация радикалов, диспропорционирование ион-радикалов; в реакциях с активационным барьером спиновый катализатор не только увеличивает полное сечение реакции, но и открывает новые, ранее запрещенные реакционные каналы.

Наглядный и убедительный пример, иллюстрирующий эту идею — спиновый катализ *цис-транс*-изомеризации олефиновых производных. Поворот одной части молекулы относительно другой на угол π вокруг двойной связи происходит по синглетному каналу, но требует преодоления высокого энергетического барьера ($\sim 50 \div 60$ ккал·моль⁻¹). Вершина этого барьера располагается при угле поворота $\pi/2$, когда части изомеризирующейся молекулы взаимно ортогональны. Однако вдоль координаты реакции (угла поворота φ) есть другая реакционная траектория по поверхности потенциальной энергии триплетного состояния молекулы. При углах $\varphi = 0, \pi$ эта поверхность лежит гораздо выше энергии основного состояния, но при $\varphi = \pi/2$ она имеет минимумы и лежит гораздо ниже вершины барьера синглетного канала. Пересечение синглетного и триплетного каналов имеет место при углах $\varphi \approx 40 - 50^\circ$ и $130 - 140^\circ$.

В работе²⁶ была исследована кинетика жидкофазной *цис-транс*-изомеризации диметилмалеата в диметилфумарат. Прямая изомеризация происходит медленно, с константой скорости

$$k_d = 10^5 \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right).$$

В присутствии стабильных нитроксильных радикалов изомеризация резко ускоряется, при этом ни их гибели, ни образования побочных продуктов не наблюдается, а скорость изомеризации пропорциональна концентрации нитроксильных радикалов. При единичной концентрации нитроксила (1 моль·л⁻¹) константа скорости каталитической изомеризации

$$k_c = 10^{12} \exp\left(-\frac{27000}{RT}\right).$$

Таблица 1. Эффективность спиновых катализаторов.

Спиновый катализатор	r^*/r	Спиновый катализатор	r^*/r
Pr^{3+}	1.28	Tb^{3+}	1.93
Tm^{3+}	1.31	Gd^{2+}	4.4
Yb^{3+}	1.31	Co^{2+}	4.4
Ce^{3+}	1.34	Cu^{2+}	4.4
Er^{3+}	1.47	Fe^{2+}	5.3
Ho^{3+}	1.62	Mn^{2+}	5.7
Nd^{3+}	1.71	Ni^{2+}	5.7
Dy^{3+}	1.78	Cr^{3+}	6.2
Sm^{3+}	1.93	Нитроксил	6.3

Сравнение констант k_d и k_c дает основание для однозначной трактовки этих результатов. Во-первых, тождественность энергий активации и их низкие значения означают, что и каталитическая, и некаталитическая реакция пересекают координату $\varphi = \pi/2$ по триплетному каналу; разрешенный по спину синглетный канал настолько высок, что энергетически непреодолим.

Во-вторых, малый предэкспоненциальный множитель в уравнении константы скорости некаталитической реакции свидетельствует, что триплетный канал прямой реакции является запрещенным по спину. Запрет снимается лишь частично, благодаря спин-орбитальному взаимодействию вдоль координаты реакции; тогда изменение спина при переходе с синглетного канала на триплетный при углах $\varphi \approx 40-50^\circ$ и $130-140^\circ$ компенсируется изменением орбитального углового момента. Однако в молекулах с атомами углерода спин-орбитальное взаимодействие очень слабое, и поэтому триплетный канал остается почти закрытым.

В каталитической реакции спиновый катализатор снимает запрет по спину и открывает триплетный канал изомеризации; он становится разрешенным, так что при единичной концентрации катализатора предэкспоненциальный множитель в уравнении константы скорости каталитической реакции возрастает на семь порядков по сравнению с аналогичным множителем некаталитической реакции. Трехспиновой системой, в которой осуществляется спиновый катализ, является спин катализатора и два электронных спина двойной связи, которые в свернутой конформации слабо связаны и подобны спинам радикальной пары. Обменное взаимодействие катализатора с этой парой спинов производит их триплет-синглетную конверсию, переключая реакцию с высокоэнергетического синглетного канала на низкоэнергетический триплетный.

Доказательства того, что спиновый катализатор взаимодействует с двойной связью по обменному механизму, получены из анализа парамагнитных сдвигов и парамагнитных уширений линий ЯМР диметилмалеата в присутствии нитроксильных радикалов.²⁷ Надежно установлено, что диметилмалеат образует слабосвязанные комплексы с нитроксилом (энергия связи $1-2$ ккал·моль⁻¹), в которых происходит перенос спиновой плотности от радикала к лиганду (диметилмалеату).^{28, 29} Именно в этом комплексе формируется трехспиновая система и происходит спин-каталитическое событие.

Известно много примеров катализа *цис-транс*-изомеризации олефинов атомами и парамагнитными молекулами (Br, I, NO, O₂ и др.). МакКоннел назвал это явление «парамагнитным катализом»,^{30, 31} хотя физический смысл его был не совсем ясен. В частности, в случае атомов Br и I считалось, что катализ осуществляется за счет спин-орбитального взаимодействия в их комплексах с олефинами. Внутреннее спин-орбитальное взаимодействие в этих атомах значительно, а межмолекулярное взаимодействие должно быть слабым, не способным обеспечить эффективный механизм спиновой конверсии двойной связи олефина, и это всегда оставалось загадкой. Теперь, однако, ясно, что парамагнитный катализ в действительности является чисто спиновым катализом, в котором главную роль играет электронный спин.

Распространенность спинового катализа как явления может оказаться гораздо шире, чем представляется в настоящее время. Разделение зарядов и окисление воды при фотоллизе, активация связей C—H в CH₄ металлокомплексами, активация этилена атомами и кластерами, диссоциативная адсорбция на металлах, работа пероксидаз, катализ и других металлоферментов — во многих сложных реакциях с участием спиновых частиц роль спинового катализа в отборе реакционных путей может оказаться существенной. Далеко не всегда это можно утверждать, но возможность этого эффекта никогда нельзя исключить.^{6, 32-36}

VIII. Когерентный спиновый катализ

Спиновому состоянию триады D' соответствует нереакционноспособное триплетное состояние избранной радикальной пары (см. раздел III). Вероятность спиновой конверсии D' в D , в котором эта пара находится в синглетном, химически активном состоянии, определяется решением нестационарного уравнения Шрёдингера. Это решение имеет вид¹²

$$\rho_{ss}(t) = \left(\frac{\Delta J}{\omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right). \quad (8)$$

Здесь $\rho_{ss}(t)$ — вероятность пребывания пары в синглетном состоянии, ΔJ — разность обменных энергий между спиновым катализатором и каждым из партнеров радикальной пары

$$\Delta J = |J_{13} - J_{23}|; \quad (9)$$

ω — энергетическое расщепление дублетных состояний D' и D ; оно определяется уравнениями (6) и (7)

$$\omega = 2[(J_{12} - J_{13})^2 + (J_{12} - J_{23})^2 + (J_{13} - J_{23})^2]^{1/2}. \quad (10)$$

Из уравнения (8) следует, что оба сопряженных процесса — дублет-дублетная эволюция триады и триплет-синглетная конверсия в избранной паре этой триады — осциллируют во времени с периодом $\tau = \omega^{-1}$ (рис. 8,а); при этом и полный спин триады и его проекция сохраняются.

Выход продуктов реакции (например, за счет рекомбинации в ансамблях избранных пар) также осциллирует во времени с частотой ω (рис. 8,б). Эти осцилляции (или квантовые биения) могут наблюдаться в статических триадах с фиксированными расстояниями между участниками, если ансамбль этих триад приготовить мгновенно и когерентно, т.е. в заданном спиновом состоянии и с одинаковой фазой. В таких ансамблях (или в когерентных волновых пакетах) можно осуществлять и наблюдать когерентный спиновый катализ с осциллирующим производством продукта реакции.³⁷

Примером статической триады может служить фотосинтетический реакционный центр — молекулярное устройство, в котором все участники спиновой триады жестко организованы. При фотоиндуцированном разделении зарядов появляется ион-радикальная пара, в которой спиновая эволюция определяется обменным взаимодействием с ионом Fe³⁺ как спиновым катализатором.

В нежестких триадах молекулярные движения произвольно и случайно изменяют расстояния между партнерами

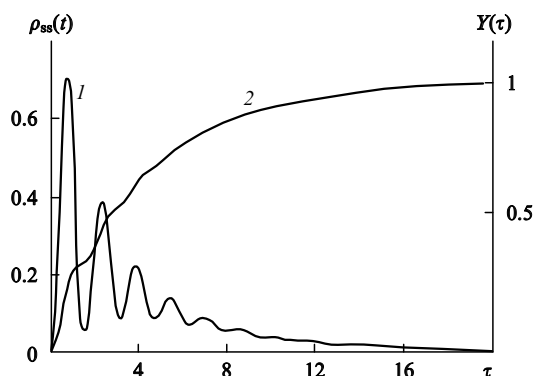


Рис. 8. Осциллирующая вероятность $\rho_{ss}(t)$ нахождения пары (R^1, R^2) в синглетном состоянии при ее взаимодействии со спиновым катализатором R^3 (1) и кинетика накопления продуктов рекомбинации (2).³⁷

и модулируют обменное взаимодействие, меняя частоты квантовых биений. В конечном счете эти движения модулируют фазы и скорости спиновой эволюции, разрушая когерентность и подавляя квантовые биения. Когерентный спиновый катализ экспериментально еще не наблюдали, но для понимания структуры и динамики спиновых триад имеет смысл продолжать его поиск.

* * *

Спиновый катализ — универсальное явление, характерное для многоспиновых молекулярных систем; он обнаруживается в химических реакциях (безбарьерных и с активационным барьером), в биосистемах (первичные светозапасующие реакции в фотосинтетических центрах, окислительно-восстановительные ферменты), в физике (рекомбинация спин-ориентированных атомов водорода, предотвращающая их бозе-конденсацию, спиновая конверсия позитрония, парамагнитное тушение возбужденных молекул). Часто о его существовании даже не подозревают, хотя распространенность этого явления гораздо шире, чем представляется в настоящее время. Любой процесс генерации радикальных или ион-радикальных пар при каталитическом и термическом распаде или электронном переносе может сопровождаться спиновым катализом, так что ионы металлов или металлокомплексы (особенно би- и полиядерные), будучи химическими катализаторами, могут действовать также и как спиновые катализаторы; такое сосуществование спинового и химического катализа справедливо и для биокаталитических процессов. Спиновый катализ может иметь место и в гетерогенных процессах гидрирования, изомеризации, окисления на цеолитах, металлах, оксидах и т.д.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №02-03-32753), программы «Интеграция», федеральной программы «Ведущие научные школы России» (проект НШ-1221.2003.03), программ Отделения химии и наук о материалах и Президиума РАН.

Литература

1. A.L.Buchachenko, V.L.Berdinsky. *Chem. Rev.*, **102**, 603 (2002)
2. A.L.Buchachenko. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2243 (2000)
3. А.А.Берлин, С.И.Басс. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1492 (1962)
4. E.N.Step, A.L.Buchachenko, N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5462 (1994)
5. V.F.Tarasov, N.D.Ghatlia, A.L.Buchachenko, N.J.Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 228 (1994)
6. A.L.Buchachenko, V.L.Berdinsky. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18292 (1996)
7. H.Dilger, M.Schwager, P.Tregenna-Piggott, E.Roduner, I.Reid, D.Arseneau, J.Pan, M.Senba, M.Shelley, D.Flemming. *J. Phys. Chem.*, **100**, 6561 (1996)
8. N.J.Turro, I.V.Khudyakov, D.W.Dwyer. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10530 (1993)
9. N.J.Turro, I.V.Khudyakov. *Res. Chem. Intermed.*, **25**, 505 (1999)
10. N.J.Turro, I.V.Khudyakov. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7654 (1995)
11. D.M.Bartels, A.D.Trifunac, R.G.Lawler. *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 109 (1988)
12. A.L.Buchachenko, V.L.Berdinsky. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 43 (1995)
13. В.Л.Бердинский, А.Л. Бучаченко. *Кинетика и катализ*, **37**, 659 (1996)
14. A.L.Buchachenko, V.L.Berdinsky. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 279 (1998)
15. I.M.Magin, V.S.Shevel'kov, A.A.Obynochny, A.I.Kruppa, T.V.Leshina. *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 351 (2002)
16. A.L.Buchachenko, L.V.Ruban, E.N.Step, N.J.Turro. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 315 (1995)
17. Y.Mori, Y.Sakaguchi, H.Hayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **301**, 365 (1999)
18. Y.Mori, Y.Sakaguchi, H.Hayashi. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4896 (2000)
19. M.Taraban, O.Volkova, A.Kruppa, V.Plusnin, V.Grivin, Yu.Ivanov, T.Leshina, M.Egorov, O.Nefedov. *J. Organomet. Chem.*, **566**, 73 (1998)
20. M.Taraban, A.Kruppa, O.Volkova, I.Ovcharenko, R.Musin, T.Leshina, E.Korolenko, K.Kitahara. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1811 (2000)
21. O.Volkova, M.Taraban, V.Plusnin, T.Leshina, M.Egorov, O.Nefedov. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4001 (2003)
22. N.J.Turro, X.Lei, I.K.Gould, M.B.Zimmt. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 397 (1985)
23. В.Л.Бердинский, А.Л. Бучаченко. Н.Дж.Турро. *Кинетика и катализ*, **39**, 325 (1998)
24. J.Wang, K.Welsh, K.Waterman, P.Fehler, C.Doubleday, N.J.Turro. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3730 (1988)
25. Y.Sakaguchi, H.Hayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **106**, 420 (1984)
26. А.Л.Бучаченко, Л.В.Рубан, Э.Г.Розанцев. *Кинетика и катализ*, **9**, 915 (1968)
27. N.A.Sysoeva, A.V.Karmilov, A.L.Buchachenko. *Chem. Phys.*, **7**, 123 (1975)
28. N.A.Sysoeva, A.V.Karmilov, A.L.Buchachenko. *Chem. Phys.*, **15**, 313 (1976)
29. N.A.Sysoeva, A.V.Karmilov, A.L.Buchachenko. *Chem. Phys.*, **15**, 321 (1976)
30. H.McConnell. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1043 (1952)
31. H.McConnell. *J. Chem. Phys.*, **23**, 2440 (1955)
32. B.Minaev, H.Agren. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 339 (1995)
33. H.Agren, O.Vahtras, B.Minaev. *Adv. Quantum Chem.*, **27**, 71 (1999)
34. H.Agren, B.Minaev. *Int. J. Quantum Chem.*, **72**, 581 (1999)
35. B.Minaev, H.Agren. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **149**, 179 (1999)
36. P.E.M.Siegbahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1487 (1996)
37. А.Л.Бучаченко, В.Л.Бердинский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1646 (1995)

SPIN CATALYSIS AS A NEW TYPE OF CATALYSIS IN CHEMISTRY

A.L.Buchachenko, V.L.Berdinsky

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2484

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)576-4009

A new phenomenon, spin catalysis, is considered, which represents stimulation of chemical reactions by elimination of prohibitions related to the electron angular momentum (spin) of the reactants. The physical and kinetic mechanisms of this phenomenon are discussed. The nature of spin catalysts, the quantitative measure of catalytic effects and the range of chemical reactions susceptible to spin catalysis are considered.

Bibliography — 37 references.

Received 2nd December 2003