

Шестидесятое Менделеевское чтение

Магнитные явления в химии, биологии и медицине

12 февраля 2004 г. состоялось традиционное, 60-ое Менделеевское чтение, организованное Санкт-Петербургским отделением Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и Санкт-Петербургским государственным университетом. На нем выступил академик Ренат Зиннурович Сагдеев, директор Международного томографического центра РАН. Представленный доклад «Магнитные явления в химии, биологии и медицине» охватил широкий круг научных и прикладных задач, связанных как с воздействием магнитных полей на химические процессы, так и с применением магнитно-резонансных методов в многочисленных прикладных исследованиях. В энергетическом масштабе влияние магнитного поля на молекулярную структуру, в отличие от влияния электрического поля, незначительно. Тем неожиданнее явилось открытие эффекта сильного воздействия магнитных полей на скорость протекания химических реакций, который был впервые установлен для реакций рекомбинации свободных радикалов в растворах. Существенный вклад в развитие этого нового для химии направления внесли работы, выполненные в стенах Сибирского отделения АН СССР и Института химической физики в начале 1970-х годов, которые освещены в ставшей уже классической монографии [1].

В начале выступления было отмечено, что за последние три десятка лет методы ЯМР-спектроскопии обогатились новыми достижениями. Это создание метода фурье-преобразования сигнала ЯМР, развитие импульсных методов, построение двумерных и трехмерных изображений, что нашло отражение в исследованиях воздействия магнитных полей на химические и биохимические процессы. Применение модуляционной спектроскопии позволило в реальном времени проследить за изменениями намагниченности. Далее в докладе были рассмотрены вопросы спиновой поляризации ядер, внутримолекулярный перенос электрона, молекулярные магнетики и динамика молекулярной структуры, томографические методы и их приложения, включая медицинские исследования. В данном сообщении остановимся на постановке некоторых обсужденных в докладе физико-химических вопросов, число же решенных прикладных задач столь велико, что придется ограничиться лишь их кратким перечнем.

Прецессия спина, электронного и ядерного, в магнитном поле представляет собой в значительной степени когерентный процесс; изменение фазы волновой функции «следит» за изменением фазы внешнего классического магнитного поля, вероятности спонтанных переходов, которые нарушают фазовые соотношения, пренебрежимо малы. В когерентных условиях процессом легче управлять. В радиоспектроскопии это достигается путем включения и выключения

радиочастотного поля. Многие схемы реализации направленного воздействия на систему первоначально отрабатывались в радиоспектроскопии, впоследствии их идеи были перенесены на оптические процессы в видимой области спектра. Так, спиновое эхо было открыто в 1950 г., а его аналог — фотонное эхо лишь в 1965 г.

В ЯМР-спектроскопии хорошо известна модель прецессии спина в статическом магнитном поле и в перпендикулярном ему переменном монохроматическом радиочастотном поле. Прецессия магнитного момента вещества описывается уравнениями Блоха и содержит феноменологические параметры — времена продольной и поперечной релаксации, а также эффективные g -факторы. Изменение окружения изменяет эти постоянные, что и позволяет судить о состоянии окружения. Вот только один пример: жидкость и твердое вещество различаются по времени релаксации, тем самым появляется возможность судить о температуре замерзания воды в тонких порах (она оказалось заметно ниже известной из повседневной жизни).

Переход к детализированной картине прецессии двух спинов в случае радикальной пары в растворе привел к открытию новых явлений для химии. В частности, выявлена возможность управления процессом рекомбинации радикальной пары путем изменения как внешнего магнитного поля, так и внутренних магнитных полей, создаваемых ядрами с отличным от нуля спином (изотопический эффект в сверхтонких взаимодействиях). Эффект окружения проявляется также в разности g -факторов для двух спинов в пределах радикальной пары. Полный электронный спин радикальной пары более не является сохраняющейся величиной. Это означает, что волновая функция есть суперпозиция синглетной (S) и триплетной (T) функций с коэффициентами, которые зависят от магнитного поля. Известно, что вероятность образования стабильной молекулы АВ из радикальной пары A^{\cdot}, B^{\cdot} зависит от взаимной ориентации их спинов, следовательно включение «в игру» магнитного поля способно изменить вероятность рекомбинации. Эффект проявляется даже в относительно слабом магнитном поле Земли. Радикальные пары в растворе испытывают броуновское движение, они характеризуются радиусом рекомбинации, который зависит также и от объема, в котором перемещаются радикалы. Изучение магнитных и спиновых эффектов в химических реакциях привело к развитию метода стимулированной поляризации ядер [1].

Можно наметить и путь внедрения магнитных явлений в биохимию. В ферментативном катализе активная область пространства характеризуется линейными размерами порядка 10 \AA . Реакции в живой клетке весьма сложные, поэтому в эксперименте

используются менее сложные модельные молекулярные системы, выступающие как молекулы хозяина, в качестве которых часто выбирают мицеллярные структуры подходящих размеров или цеолиты. Процесс рекомбинации радикальных пар в них зависит от магнитного поля.

Спиновая динамика в задаче трех взаимодействующих частиц позволяет перейти к химическим реакциям, простейшей из них является реакция замещения $A + BC \rightarrow AB + C$. Если участниками данного процесса являются радикалы A, B, C, то в условиях раствора возможность управления процессом с помощью магнитного поля становится еще более богатой. Обзор методов спинового катализа можно найти в статье [2].

Значительные успехи в ЯМР-спектроскопии были достигнуты в условиях импульсного воздействия на систему. Импульсы предполагаются разделенными определенными временными интервалами, в другом варианте используется последовательность импульсов. Если магнитное поле неоднородно в каком-то направлении, например, в направлении x , то магнитная индукция выразится отношением

$$B_z = B_{0z} + (dB/dx)x = B_{0z} + G_x x,$$

а фаза в неоднородном поле претерпевает изменение

$$\varphi = \omega t = \gamma B_z t = \gamma(B_{0z} t + G_x x t) = 2\pi(\nu t + k_x x),$$

$$\text{где } k_x = \gamma G_x t / 2\pi$$

Если неоднородность поля в пространстве сопряжена с периодическим изменением поля с временным интервалом t , то фаза имеет ту же структуру, что и в периодической решетке. В случае создания неоднородности поля в трех измерениях, появляется возможность «видеть» объект в пространстве.

В докладе приведены многочисленные примеры применения магнитно-резонансной томографии для технических и медицинских целей. В частности, сообщается об исследовании структуры и свойств материалов, содержащих жидкости, в том числе в порах, структуры полимеров и гелей, суспензий и эмульсий. Эти работы были выполнены в различных научных группах, включая, разумеется, и томографический центр в Новосибирске. Развитые методы позволяют проследить за изменением характера течения, переходом от ламинарного течения жидкости к турбулентному. Если заменить, например, воду на кровь и учесть изменение размеров трубки, вызванное возможным отложением вещества на ее поверхности, то становится ясным и медицинский аспект задачи.

Существенная роль отводится проблеме кристаллизации вещества из раствора, который содержит уже готовые фрагменты будущих кристаллических метал

лоорганических структур. Возникает задача использования не только готовых (природных) магнитных структур, но и при направленном синтезе — новых структур, свойства которых требуются в известной степени предугадать на основе знания свойств отдельных молекулярных объектов. В этой связи часто употребляется термин «химический дизайн».

В докладе Р.З. Сагдеева были продемонстрированы многочисленные примеры структур, построенных ионами железа, кобальта, хрома, никеля, марганца и других металлов с координацией различных стабильных органических лигандов. Весьма интересные магнитные свойства многоспиновых координационных соединений обусловлены электронными обменными взаимодействиями между лигандами и центральным ионом металла.

Методами молекулярной динамики в настоящее время можно воспроизвести характеристики системы при конечных температурах путем постепенного «разогрева» вещества, начиная с низких температур. При этом в структуре происходят конформационные изменения, что в свою очередь вызывает перераспределение заряда и, возможно, магнитных характеристик. «Дышащие кристаллы» в какой-то степени способны моделировать свойства биохимических объектов. Основное преимущество новых методик, в том числе методик компьютерного эксперимента, заключено в возможности следить за динамикой процесса во времени, в отличие от методов рентгеноструктурного анализа, которые дают лишь «стартовую геометрию», не способную воспроизвести свойства структуры при конечных температурах. Обзорные статьи [3, 4] дают представление о колоссальном объеме выполненных работ в этом направлении.

Можно ожидать, что методы спиновой химии приведут и в дальнейшем к новым открытиям, недоступным ЯМР-спектроскопии. Ряд процессов, вероятно, происходит в таком малом временном интервале, в котором исследования в рамках методов ЯМР затруднены.

Богатый по своему научному содержанию доклад Р.З. Сагдеева был выслушан с большим вниманием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А.А., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: «Наука», 1978.
2. Buchachenko A.L., Berdinsky V.L. Chem. Review, 2002, v. 102, p. 603.
3. Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. Успехи химии, 1999, т. 68, № 5, с. 381.
4. Коптюг И.В., Сагдеев Р.З. Там же, 2002, т. 71, № 7, с. 672; т. 71, № 10, с. 899.

Доктор физико-математических наук

А.В. Тулуб