

УДК 541.49;544.18.21;544.51

Б. Ф. Минаев

**СПИН КАК ИСТОЧНИК НОВЫХ ПАРАДИГМ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ.
70 ЛЕТ СО ДНЯ ОТКРЫТИЯ ТРИПЛЕТНОЙ ПРИРОДЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ**

Дан анализ развития электронных представлений в химии, начиная с теории «электронных пар» Льюиса. Поскольку понятие спина играет центральную роль в обосновании этой теории, рассмотрен ряд следствий, обусловленных ролью спина в органической химии и биохимии. Спин является фундаментальным свойством электрона, таким же неотъемлемым, как масса и заряд. Два последних свойства аддитивны для системы электронов, но ее спин подчиняется принципу Паули, связанному с требованием перестановочной симметрии полной волновой функции. Исключая из круга химических задач рассмотрение ядерных сил, можно констатировать, что законы сохранения массы и энергии, законы электролиза Фарадея и закон Авогадро основаны на аддитивности выше указанных свойств систем электронов и ядер. Закон же сохранения спина для химических реакций (закон Вигнера-Витмера) носит ограниченный характер, поскольку принцип Паули охватывает как спиновую, так и пространственную части полной волновой функции. Здесь скрывается целый ряд новых химических парадигм, которые, несомненно, будут открыты по мере развития численных методов расчета квантовой механики. Можно предположить, что более детальное внимание к спиновым свойствам окажется важным для биохимии, в частности, для исследования электронных механизмов ферментативных реакций, дыхания и работы мозга. Спин имеет чисто квантовую природу и зависит от связи «пространство-время». Трудность в понимании кинематической природы спина ограничивает его осознанное восприятие химиками-органиками и мешает внедрению новых гипотез для описания химических реакций с нетривиальным учетом спина. Необходимый аппарат и программы квантовой химии уже созданы и только практика расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия помогут в разработке новых идей.

Ключевые слова: *триплетное состояние, метод Гайтлера-Лондона, правила Гунда, открытие А. Н. Теренина, фосфоресценция, обменный интеграл, интермедиа Круги.*

Введение

Известно, что многие основные понятия и представления химической науки на протяжении всей истории ее развития постоянно эволюционировали и даже менялись до неузнаваемости. Это связано с приближенным характером многих химических понятий, поскольку в их основе всегда лежали гипотетические постулаты. Такие понятия, как «валентность», «химическая связь» и даже «электронная пара» долгое время были общепринятыми гипотезами в химии, хотя их обоснование появилось только после создания квантовой механики. Они приобрели осмысленные теоретические очертания сравнительно недавно и еще продолжают уточняться. Имея дело с огромным экспериментальным материалом, химики постоянно сталкиваются с проблемой его систематизации и необходимостью выдвижения гипотез. Вспомним, что теория химического строения Бутлерова и даже сама идея Дальтона об атомах стали рабочими теориями у химиков задолго до того, как физики признали атомно-молекулярную гипотезу. Химики непосредственно экспериментируют с микрочастицами – молекулами, ионами, электронами; системное обобщение этих экспериментов привело гениев химической науки к гипотезам об атомах и валентности

без полного понимания квантовой сущности этих понятий. Отсюда следует, что даже устоявшиеся воззрения современной химии нельзя считать незыблемыми, вечными законами. Так, понятие «валентность», принесшее химии колоссальную пользу, сейчас все реже используется химиками в научных работах. Предпочтение отдается более емкому понятию координационного числа. Само это понятие сильно изменилось с момента его введения Вернером в химию комплексных соединений. Все это не значит, что старые понятия химии были ошибочными. Они были не полными; поэтому они уточняются и будут уточняться дальше с развитием приближенных методов квантовой механики.

До сих пор в химии, особенно в органической химии, нет четкого понимания той колоссальной роли, какую играет в химических явлениях такое квантовое понятие, как спин электрона. Еще в самом начале квантовой эры (1927–1929 г.) стало очевидным, что без понятия о спине электрона нельзя понять ни периодический закон Д. И. Менделеева, ни спектры атомов и двухатомных молекул, ни физически обоснованные представления о природе химической связи.

Цель данной работы – проследить эволюцию основных идей о природе химических сил, начиная с теории «электронных пар» Льюиса, обращая внимание на спаривание и распаривание спинов электронов; отметить важность идеи А. Н. Теренина о триплетной природе фосфоресценции [1], которая открыла дорогу к более широкому пониманию роли спинов в химических явлениях. 70 лет со дня опубликования идеи А. Н. Теренина [1] дают повод для обобщения концепции дву-триплетных состояний и принципов спин-катализа, обсуждение которых и составляет цель данной работы.

Обсуждение концепций и новые парадигмы

Когда Льюис вводил понятие «электронная пара», он оговаривал, что при описании химических сил нельзя применять закон Кулона, полагая, что здесь действуют какие-то новые силы неэлектрической природы. (Ясно, что пара электронов должна отталкиваться по закону Кулона; но для объяснения химии по Льюису надо полагать, что электроны не только собираются в пары, но еще и связывают при этом атомы). Гайтлер и Лондон объяснили ковалентную химическую связь в молекуле H_2 [2], не привлекая никаких новых сил, кроме электрических, но учитывая принцип Паули – перестановочную симметрию для орбитальных и спиновых волновых функций. Теория Гайтлера-Лондона (ГЛ) стала основой всего последующего развития квантовой химии, так как объяснила природу химической связи, исходя из величины обменного интеграла [2], понятие о котором перевернуло все представления о связывании атомов в веществе. Роль обменного интеграла является центральной не только в химии, но и в теории магнетизма и всей физики твердого тела [2], причем сам обменный интеграл не имеет наглядного толкования и носит чисто квантовый характер. Из теории ГЛ следует, что «электронная пара» Льюиса обусловлена спариванием двух противоположных спинов электронов на двух перекрывающихся атомных орбиталях (АО) φ_a и φ_b [2]. Понятие АО есть естественный результат решения уравнения Шредингера для атома водорода – это одноэлектронная волновая функция, квадрат модуля которой дает распределение электронной плотности вокруг ядра [2]. Обобщение понятия АО («квантовая ячейка») на все элементы является основой нашего сегодняшнего понимания периодической системы Д. И. Менделеева. Применяя при этом принцип Паули, мы даже не задумываемся о перестановочной симметрии и обменных интегралах. Хотя они тут же выходят на первый план, когда мы сталкиваемся с правилами Гунда, регулирующими порядок изменения энергии в недозаполненной p- или d-оболочке атома в зависимости от полного спина [2]. Правила Гунда играют колоссальную роль при их обобщении на молекулы и комплексные

соединения, что еще не до конца осознано в химии. В этой связи можно указать на побочный результат теории ГЛ, который касается диссоциативного характера триплетного состояния молекулы H_2 . Этот результат не менее важен, чем объяснение квантовой природы ковалентной химической связи, хотя триплет H_2 долгое время считался «эфмерным» и не обнаружимым на опыте [2–4]. Первое возбужденное триплетное состояние молекулы H_2 ($^3\Sigma_u^+$) действительно является диссоциативным, так как обменный интеграл метода ГЛ имеет отрицательное значение (за счет слагаемого $S_{a,b} \int \varphi_a \varphi_b (-e^2 / r_{a,b}) dv$, где $S_{a,b}$ – интеграл перекрывания), входит в энергию триплета со знаком минус и дает отталкивание атомов [2]. В одном атоме орбитали φ_a и φ_b всегда ортогональны ($S_{a,b} = 0$), отрицательный вклад отсутствует и обменный интеграл положителен. Разность энергий синглета и триплета равна $^1E - ^3E = 2K$, где K – обменный интеграл [2]. Если орбитали φ_a и φ_b в атоме относятся к незаполненной р- или d-оболочке (то есть являются вырожденными) и каждая АО занята одним электроном, то триплет всегда лежит ниже соответствующего синглета. В этом и есть суть первого правила Гунда. В методе молекулярных орбиталей (МО), где все МО также ортогональны друг другу, получаем молекулярный аналог правила Гунда для возбужденных состояний: переход из основного синглетного состояния с замкнутой оболочкой типа $\psi_i(1)\bar{\psi}_i(2)$ в возбужденное $\psi_i \rightarrow \psi_j$ всегда порождает низшее триплетное состояние $^3\Psi_{i,j}$, которое лежит ниже синглета $^1\Psi_{i,j}$ на величину $2K_{i,j}$ [2]. В методе ГЛ $K < 0$, поэтому триплет молекулы H_2 лежит выше основного синглета, что как бы противоречит правилу Гунда (на первый взгляд). Напомним, что метод ГЛ отличается от метода МО построением волновой функции: триплет $^3\Sigma_u^+$ в молекуле водорода следует сравнивать с возбужденным синглетом $^1\Sigma_u^+$, если брать аналогию с методом МО (чтобы брать одинаковые электронные конфигурации). После этих простых соображений можно рассмотреть следующую принципиальную связь с экспериментальными данными.

А). Отталкивательная потенциальная кривая для триплетного состояния $b^3\Sigma_u^+$ в молекуле водорода, предсказанная впервые в методе ГЛ, хорошо согласуется с опытом по свечению водорода в газовом разряде. Хорошо известен сплошной спектр излучения $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ при переходе из стабильного Ридберговского состояния $a^3\Sigma_g^+$ в молекуле водорода [3, 4], которое образуется при рекомбинации возбужденных атомов в разряде. Переход на отталкивательную потенциальную кривую для нижнего триплетного состояния $b^3\Sigma_u^+$ дает непрерывное по спектру яркое свечение, поскольку данный триплет-триплетный переход разрешен в электро-дипольном приближении [4]. Этот интересный факт, подтверждающий теорию ГЛ и непосредственно указывающий на важность обменного интеграла [2], должен быть приведен во всех учебниках по химии. К сожалению, он до сих пор остается мало известным для большинства химиков.

В). Простая двух-электронная молекула водорода с однократной σ -связью не исчерпывает всего многообразия возможных типов химических связей и типов возбужденных состояний. В молекулах с π -электронами возбужденные $S(\pi\pi^*)$, $S(n\pi^*)$ и $T(\pi\pi^*)$ состояния физически стабильны [5]. Молекулярный аналог правила Гунда предсказывает [2], что первое возбужденное состояние всегда является триплетным (Т). Поскольку переход из него в основное синглетное (S_0) состояние запрещен по спину, то низший триплет T_1 является метастабильным. В вязких и замороженных растворах органических красителей, где исключено тушение возбужденных состояний за счет столкновений [5], триплет T_1 должен жить бесконечно долго.

С). Известно, что третье правило Гунда в атомных спектрах обусловлено слабым спин-орбитальным взаимодействием (СОВ), которое в легких атомах намного меньше обменного взаимодействия [2]. СОВ позволяет «смешивать» $S(n\pi^*)$, $S(\sigma\pi^*)$ и $T(\pi\pi^*)$

состояния в молекулах, что приводит к снятию запрета на $T_1 \rightarrow S_0$ переходы [3–13]. Наблюдается спонтанное излучение, называемое фосфоресценцией [1]. Время жизни метастабильных T_1 состояний становится конечным и достигает секунд (или долей секунд) [5], в отличие от разрешенных по спине $S_1 \rightarrow S_0$ переходов, которые протекают в миллионы раз быстрее и скорость которых измеряется с помощью пикосекундных лазеров. Природу явления фосфоресценции за счет $T_1 \rightarrow S_0$ переходов впервые объяснил академик А. Н. Теренин в 1943 году [1], задолго до того, как эта концепция стала в 60-х годах общепринятой и химики осознали роль триплетов в фотохимии [5]. Идея А. Н. Теренина была не только прорывом в фотофизике и фотохимии молекул, (она объясняла также роль триплетного кислорода в тушении фосфоресценции и фотоокислении [1, 5]); на наш взгляд идея Теренина открыла дорогу к более широкому пониманию роли спинов в химических явлениях [6–13].

Сейчас, когда химики владеют методом МО и понимают роль обменного интеграла, идея о триплетной природе низшего возбужденного состояния [1, 5] представляется весьма очевидной, и затруднения современников Н. М. Теренина с восприятием этой идеи кажутся даже немного наивными. Заметим, однако, что фундаментальная роль спина в химии и до сих пор глобально недооценивается, что тормозит развитие новых концепций в таких важных областях науки, как биохимия, фармакология и медицина. Причина кроется в том, что большинство химически устойчивых веществ (особенно в органической химии) обычно имеют четное число электронов и нулевой полный спин в замкнутой электронной оболочке [2, 5]. Отсюда возникает иллюзия того, что полный электронный спин таких молекул можно вообще не рассматривать. Если спин равен нулю (спина нет), то кажется, что нет и смысла обсуждать влияние спина на химические свойства молекул [7, 8]. Однако, если выделенное химическим путем стабильное вещество не имеет спина и является диамагнитным, то это еще не означает, что в процессе химического превращения (при глубокой перестройке замкнутой оболочки) полный спин должен оставаться равным нулю во всех точках пространства. Когда прежние связи рвутся, а новые только «завязываются», распаривание спинов вполне возможно и даже необходимо. В области активационного барьера спины электронов могут распариваться, и полный спин может изменяться [8]. Кроме того, распаривание спинов возможно в так называемом антиферромагнитном синглетном состоянии, когда равенство нулю полного спина еще не означает его отсутствие во всех точках молекулярного пространства [10]. Простейшим примером являются бирадикалы, короткоживущие промежуточные частицы, фиксируемые импульсными кинетическими методами для целого ряда органических реакций [1, 5, 9]. Теоретическое исследование механизмов реакций, их переходных и промежуточных состояний должно учитывать слабое спин-орбитальное взаимодействие, как и в случае фосфоресценции, гениально раскрытой Терениным в виде переворота спина. Идея А. Н. Теренина потому долгое время не воспринималась химическим сообществом, что о спине органических молекул и красителей вообще было не принято думать. Заметим, к сожалению, что в традиционном органическом синтезе спин электронов по-прежнему должным образом не рассматривается [14].

В настоящее время в экспериментах по радиационной химии и фотохимии электронный спин промежуточных дублетных радикалов обычно устанавливается из анализа кинетики с помощью метода ЭПР и анализа спин-гамильтониана сверхтонкой структуры с учетом СОВ для g-фактора [2]. Триплетные промежуточные частицы чаще фиксируются в фотохимии методом импульсного фотолиза [5]. Имеется также немало примеров и темновых реакций, в которых изменение спина предсказано теоретическими методами [6–13]. Некоторые из них подтверждены экспериментально (чаще для хемилюминесцентных реакций) [9]. Их классификация на основе „топичности” [2]

очень важна для понимания механизма „накачки” электронного возбуждения и объяснения эффектов СОВ [6–9].

В работах [8, 10] на основе метода ГЛ для всех возможных синглетных и триплетных пар объяснялось, почему обменное взаимодействие двух замкнутых оболочек всегда ведет к отталкиванию и растет по мере перекрытия. Это принципиальный результат для химии: именно поэтому возникают активационные барьеры и молекулы с замкнутыми оболочками химически устойчивы при нормальных условиях. Учет возможных виртуальных дву-триплетных состояний важен также для понимания реакционной способности таких диамагнитных молекул, то есть для понимания факторов, определяющих высоту активационного барьера. Анализ спиновой перестройки электронной оболочки в области переходного состояния с учетом виртуальных дву-триплетных состояний очень важен для химической кинетики, так как позволяет по-новому взглянуть на механизм химического превращения и теорию катализа [7, 8, 11]. Важность анализа обменных сил для проблемы ускорения химических реакций и понижения барьера активации, то есть для катализа, рассмотрена в [10]. Эти проблемы напрямую связаны со спином электронных пар: если сталкиваются две триплетные молекулы $^3(AB) + ^3(CD)$ с суммарным нулевым спином, то их сближение не вызывает обменного отталкивания, а, наоборот, ведет к притяжению (понижению энергии), так как все межмолекулярные пары спинов при этом могут иметь только синглетный характер [10]. Вспомним к тому же, что внутримолекулярные связи в триплетных молекулах ослабляются обменным отталкиванием (как это следует из метода ГЛ) или рвутся самопроизвольно в случае одинарных σ -связей [2]. В ходе реакции (рис. 1) энергия синглетного состояния дву-триплетной пары понижается, сближаясь с энергией основного синглетного состояния двух замкнутых оболочек и в области переходного состояния возникает избегание пересечения двух синглетов объединенной системы реагентов. Это избегание пересечения и формирует активационный барьер. При сближении двух синглетных молекул $^1(AB) + ^1(CD)$ по мере движения по координате реакции (пунктир $^1(S + S)$ на рис. 1) после переходного состояния система переходит на потенциальную кривую дву-триплетного синглета (пунктир $^1(T + T)$ на рис. 1). Глубокая химическая перестройка в области переходного состояния после избегания пересечения ведет далее по координате реакции уже к продуктам $AC + BD$.

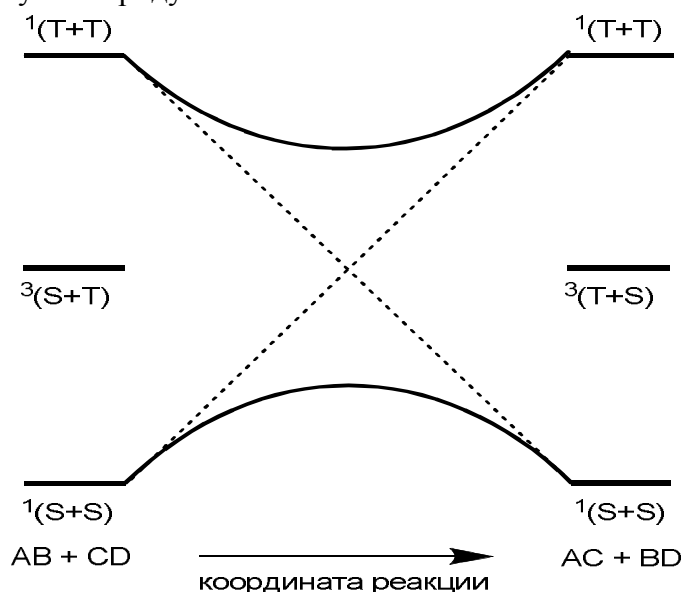


Рис. 1. Роль дву-триплетного синглета в химической реакции

Состояние $^1(T + T)$ адиабатически коррелирует с продуктами без какой либо энергии активации и сопровождается понижением энергии. Оно не участвует в реакции как реальная кинетическая стадия, но служит лишь для теоретического анализа (как возможная каноническая структура в теории резонанса) [2]. Это лишь способ понимания электронного механизма и спиновой перестройки в ходе реакции. На рис. 1 для простоты дан пример вырожденной реакции, когда все реагенты и продукты реакции имеют одинаковые спектры и теплоты образования. Примером может быть изотопное замещение $H_2 + D_2 = HD + HD$. Однако подобная схема применима и в общем случае, и мы видим, что химическая реакционная способность закодирована не в свойствах основного синглетного состояния молекул, а скорее – в свойствах их триплетных возбужденных состояний. Образно говоря, именно триплетные возбужденные оболочки молекул «определяют» путь химического превращения, и от их энергий в значительной степени зависит барьер активации. Было показано [8, 10], что роль катализатора может сводиться к облегчению распаривания спинов субстрата за счет понижения энергии синглетного состояния дву-триплетной пары (см. рис. 1). Недавно предложен ряд новых механизмов известных химических реакций, основанный на учете дву-триплетных состояний [11, 12].

Так, при расчете интермедиата $NO-O-O-NO$ и переходного состояния для три-молекулярной реакции окисления NO кислородом в газовой фазе было найдено, что триплетный кислород взаимодействует с двумя радикалами NO , образующими триплетную пару [12]. При этом суммарный спин тройного комплекса столкновения равен нулю и сильное обменное притяжение в дву-триплетном состоянии является движущей силой самопроизвольной реакции окисления оксида азота. Это позволило впервые объяснить все особенности данной классической реакции [12], важной как для азотной промышленности, так и для теоретических основ химической кинетики. Еще в 1774 г. Д. Пристли получил селитряный воздух (оксид азота) при реакции меди с разбавленной азотной кислотой и отметил, что этот газ быстро приобретает бурый цвет при смешении с воздухом. Молекулярный механизм реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ оставался загадкой на протяжении всей истории развития современной химии, несмотря на большой интерес к этому важному процессу. (Известная из учебников модель Эйринга для переходного состояния $N=O-O-O-N=O$ с колебательными частотами, взятыми из ИК спектра тетраоксида азота O_2N-NO_2 , не согласуется с реальной кинетикой реакции, исследуемой в матрице [12]). Самопроизвольный спин-катализ реакции окисления оксида азота за счет обменных сил, полученных из анализа спиновой структуры дву-триплетного синглета, дает новое исчерпывающее объяснение кинетики процесса. В отличие от схемы, указанной на рис. 1, реакция Пристли не имеет энергии активации, поскольку состояние $^1(T + T)$ в данном случае является основным.

Похожие механизмы реализуются для реакций, протекающих через интермедиат Криги [15], который впервые был предположен как промежуточный продукт $OO-CH_2$ в реакциях озонирования алкенов [2, 14]. Он был обнаружен только недавно в реакции O_2 с CH_2I в матрице [16, 17]. Новые исследования показали, что интермедиат Криги очень быстро реагирует с диоксидом серы [17] (то есть гораздо быстрее, чем предполагали ранее). Интермедиат Криги может быть главным источником сульфатов в тропосфере, которые участвуют в зарождении атмосферных аэрозолей и в формировании облаков, что очень важно для борьбы с глобальным потеплением климата [17]. Интермедиат Криги имеет ряд низколежащих триплетных состояний [15], что объясняет его высокую реакционную способность при взаимодействии с диоксидом серы и другими диамагнитными реагентами на основании схемы, показанной на рис. 1.

Таким образом, триплетные состояния, введенные в химию А. Н. Терениным, продолжают приносить новые неожиданные идеи при описании химических реакций.

Выводы

На протяжении последних двух столетий в химии предложено много полезных идей, позволяющих понимать взаимодействия атомов как в стабильных, так и в реагирующих молекулах. Идея А. Н. Теренина [1] породила новую парадигму в химии, основанную на учете спина. Дальнейшее ее развитие несомненно обогатит химическую науку и будет особенно ценным в биохимии [6]. Учет дву-триплетных состояний при расчете интермедиата NO—OO—NO и переходного состояния для тримолекулярной реакции окисления NO кислородом в газовой фазе позволил недавно впервые объяснить все особенности этой классической реакции [12], важной как для азотной промышленности, так и для теоретических основ химической кинетики. Интересен и пример с интермедиатом Криги, который недавно был впервые получен в матрице [17] и может быть источником сульфатов в тропосфере, что важно для климата Земли [18]. Спин-эффекты для дву-триплетного механизма здесь также играют ведущую роль [15].

Список использованных источников

1. Terenin A. N. Photochemical process in aromatic compounds / A. N. Terenin // Acta Physicochem. USSR. – 1943. – Vol. 18, N. 2. – P. 210–244.
2. Салем Л. Электроны в химических реакциях / Л. Салем // М.: Мир. – 1985. – 275 с.
3. Minaev B. Fine and hyperfine structure in three low-lying $^3\Sigma^+$ states of molecular hydrogen / B. Minaev, O. Loboda, Z. Rinkevicius, O. Vahtras, H. Agren // Mol. Phys. – 2003. – Vol. 101, N 15. – P. 2335–2346.
4. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / Г. Герцберг // М.: ИЛ. – 1949. – 341 с.
5. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А. Н. Теренин // Л.: Наука. – 1967. – 610 с.
6. Minaev B. F. Spin effects in reductive activation of O₂ by oxidase enzymes / B. F. Minaev // RIKEN Rev. – 2002. – Vol. 44. – P. 147–150.
7. Минаев Б. Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода / Б. Ф. Минаев // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 11. – С. 1261–1286.
8. Minaev B. F. Spin effects in activation of hydrocarbons. The role of triplet states in catalysis / B. F. Minaev // J. Mol. Catalysis. A. – 2001. – Vol. 171, N. 1–2. – P. 1138–1169.
9. Minaev B. F. The role of one-center spin-orbit coupling in organic chemical reactions / B. F. Minaev, H. Agren // Eur. Phot. Ass. Newsletter – 2001. – Vol. 65, N. 11. – P. 7–38.
10. Минаев Б. Ф. Принципы спин-катализа при активации углеводородов комплексами переходных металлов / Б. Ф. Минаев, С. Н. Шишкина, Г. В. Барышников // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2012. – № 14 (227). – С. 92–100.
11. Bondarchuk S.V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // J. Mol. Struct. THEOCHEM – 2010. – Vol. 952, N. 1–3. – P. 817–823.
12. Захаров И. И. DFT-расчеты интермедиата и переходного состояния реакции окисления NO кислородом в газовой фазе / И. И. Захаров, Б. Ф. Минаев // Теор. и эксперим. химия – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 92–98.
13. Шевченко А. В. Эффекты спин-орбитального взаимодействия при активации кислорода металлосодержащими энзимами и гемоглобином / А. В. Шевченко, Б. Ф. Минаев, К. С. Давыдов, Г. И. Кобзев // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки. – 2010. – Т. 175. – С. 135–147.
14. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов // Львів: Центр Європи. – 2006. – 864 с.
15. Минаев Б. Ф. Учет эффектов спин-орбитального взаимодействия в реакциях озонлиза олефинов / Б. Ф. Минаев, Е. М. Козло // Теорет. и эксперим. химия – 1997. – Т. 33, № 2. – С. 67–71.
16. Taatjes C. A. First observation of Griegee intermediate / C. A. Taatjes, G. Meloni, T. M. Selby et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130. – P. 11883–11885.
17. Welz O. Direct kinetic measurements of Griegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂ / O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn et al. // Science – 2012. – Vol. 335. – P. 6065–6070.

Одержано редакцією 12.11.2012
 Прийнято до публікації 18.01.2013

Анотація. Минаєв Б. П. Спін як джерело нових парадигм хімічної науки. 70 років з дня відкриття триплетної природи фосфоресценції. Дано аналіз розвитку

електронних уявлень в хімії, починаючи з теорії „електронних пар” Льюїса. Оскільки поняття спіну відіграє центральну роль у обґрунтуванні цієї теорії, розглянуто ряд наслідків, обумовлених роллю спіну у органічній хімії і біохімії. Спін є фундаментальною властивістю електрона, таким же невід’ємним, як маса і заряд. Дві останні властивості адитивні для системи електронів, але її спін підкоряється принципу Паулі, який пов’язаний з вимогою перестановочної симетрії повної хвильової функції. Виключаючи із кола хімічних завдань розгляд ядерних сил, можна констатувати, що закони збереження маси та енергії, закони електролізу Фарадея і закон Авогадро засновані на адитивності вищевказаних властивостей електронів і ядер. Закон же збереження спіну для хімічних реакцій (закон Вігнера-Вітмера) має обмежений характер, оскільки принцип Паулі охоплює як спінову, так і просторову частини повної хвильової функції. Тут приховано цілий ряд нових хімічних парадигм, які, безперечно, будуть відкриті по мірі розвитку чисельних методів розрахунку квантової механіки. Можна припустити, що більш детальна увага до спінових властивостей виявиться важливою для біохімії, зокрема, для дослідження електронних механізмів ферментативних реакцій, дихання і роботи мозку. Спін має суто квантову природу і залежить від взаємозв’язку „простір-час”. Складність у розумінні кінематичної природи спіну обмежує його усвідомлене сприйняття хіміками-органіками і заважає впровадженню нових гіпотез для опису хімічних реакцій з нетривіальним врахуванням спіну. Необхідний апарат і програми квантової хімії вже розроблені і лише розрахунки з урахуванням спін-орбітальної взаємодії допоможуть у створенні нових ідей.

Ключові слова: триплетний стан, метод Гайтлера-Лондона, правила Гунда, відкриття А. Н. Тереніна, фосфоресценція, обмінний інтеграл, інтермедіат Крігі.

Summary. Minaev B. F. Spin as a source of new paradigms in chemical science. 70 years from the discovery of the triplet nature of phosphorescence. *Analysis of development of the electronic ideas in chemistry is presented beginning with the Lewis theory of the “electron pairs”. Since the spin notion plays a key role in the background of this theory, a row of sequences is considered determined by the role of spin in organic chemistry and biochemistry. Spin is a fundamental property of electron, the same inherent one as a charge and mass. The late two properties are additive for the system of electrons, but its spin obeys to the Pauli principle, which is connected with the permutation symmetry requirement for the total wave function. Excluding consideration of the nuclear forces from the range of chemistry problems, one can say that the mass and energy conservation laws, Faraday and Avogadro laws are based on the additivity of the above-mentioned properties of the electron and nuclear systems. But the spin conservation law for chemical reactions (Wigner-Witmer law) has a restricted character, since the Pauli principle embraces both spin and space part of wave function. Here an intact row of new chemical paradigms is hidden which would be discovered as far as numerical calculation methods of quantum mechanics will be developed. One can propose that more detailed attention to spin properties would be important for biochemistry, in particular – for studies of electronic mechanisms of enzyme reactions, respiration and brain machinery function. Spin is of a pure quantum nature and depends on the “space-time” relationship. Difficulty in the understanding of its cinematic nature restricts the conscious perception of spin by organic chemists and hinders the new spin-hypothesis introduction into chemical reactions description. The necessary apparatus and computer codes of quantum chemistry are already available and only practice of calculations with account of spin-orbit coupling would help to develop new ideas.*

Key words: triplet state, the Hailter-London method, the Hund rule, A. N. Terenin discovery, phosphorescence, exchange integral, intermediate Criegee.