

**INSTYTUT FIZYKI JĄDR
im. H. Niewodniczańskiego
Kraków.**



PL9801019

RAPORT NR 1695/PL

**MATERIAŁY
XXVII
OGÓLNOPOLSKIEGO
SEMINARIUM**

NA TEMAT

**MAGNETYCZNEGO
REZONANSU JĄDROWEGO
I JEGO ZASTOSOWAN**

1 - 2 grudnia 1994

29-15

KRAKÓW 1995

R

**MATERIAŁY
XXVII
OGÓLNOPOLSKIEGO SEMINARIUM
NA TEMAT
MAGNETYCZNEGO
REZONANSU JĄDROWEGO
I JEGO ZASTOSOWAN**

Zorganizowanego
w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie
w dniach 1 - 2 grudnia 1994

Sponsorowanego przez:

Państwowa Agencja Atomistyki
Komitet Fizyki Polskiej Akademii Nauk
firmę BRUKER - W.L.ELECTRONICS
firmę CHEMAGNETICS
firmę Dr GLASER AG
firmę MAKO-LAB
firmę SIEMENS
firmę VARIAN INTERNATIONAL AG

KRAKÓW 1995

WYDANO NAKŁADEM
INSTYTUTU FIZYKI JĄDROWEJ
IM. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO
KRAKÓW, UL. RADZIKOWSKIEGO 152

Kopia offsetowa, druk i oprawa: DRUKARNIA IFJ
Współpraca wydawnicza: SEKCJA WYDAWNICTW
DZIAŁU INFORMACJI NAUKOWEJ IFJ

Oddajemy do rąk Czytelników zbiór prac przedstawionych na XXVII Ogólnopolskim Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego zastosowań, które, jak co roku, odbyło się w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie, w dniach 1 i 2 grudnia 1994.

W Seminarium brało udział ponad 150 uczestników z kraju i zagranicą, pracujących w dziedzinie magnetycznego rezonansu jądrowego lub stosujących jego metody w swych badaniach.

Niniejsze materiały zawierają zarówno prace referowane jak i prezentowane na sesjach plakatowych.

Komitet Organizacyjny dziękuje gorąco wszystkim uczestnikom Seminarium, autorom prac oraz tym, którzy przyczynili się do jego zorganizowania.

W szczególności dziękujemy sponsorom:

Państwowej Agencji Atomistyki

Komitetowi Fizyki Polskiej Akademii Nauk

firmie BRUKER - W.L.ELECTRONICS

firmie CHEMAGNETICS

firmie Dr GLASER AG

firmie MAKO - LAB

firmie SIEMENS

firmie VARIAN INTERNATIONAL AG

za udzielenie wydatnej pomocy finansowej.

Za Komitet Organizacyjny:

Jacek Henneł
(Prof. dr hab. J.W.Henneł)

Kraków, dnia 30 grudnia 1994.

SPIS TRESCI

N.Piślewski, J.Tritt-Goc, R.Jakubas Badanie dynamiki protonów kationu dimetyloamonowego.	1
M.Makrocka-Rydzik, S.Głowinkowski, S.Jurga, W.H.Meyer Reorientacje molekularne podsieci anionowej i kationowej w jonanie $C_{18}H_{36}N_2 (BF_4)_2$ poniżej temperatury zeszklenia.	6
K.Hołderna-Natkaniec, I.Natkaniec, J.W. Wąsicki Badanie dynamiki molekularnej chlorku bornylu, $C_{10}H_{17} Cl$.	10
J.Wąsicki, P.Czarnecki, A.Katrusiak, C.Ecolivet, M.Bertault Reorientacje molekularne w 2-metylo - 1,3-cyklohexanedionie.	14
W.Nosel, I.Jeżowska Spektroskopia MRJ dwuspinowego układu w obecności wymiany i skorelowanych pól magnetycznych.	18
A.Birczyński, Z.T.Lalowicz, L.P.Ingman, M.Punkkinen, E.E.Ylinen Ograniczone przeskoki jonów NH_4^+ w nadchloranie amonowym.	22
J.S.Blicharski, W.Blicharski, D.Stehlik Spin Relaxation in Oxygen Evolving Complex.	26
J.S.Blicharski, D.Kruk Procesy relaksacji spinowej w układzie kul magnetycznych.	28
A.Ejchart, A.Gryff-Keller Analiza danych relaksacyjnych dla jąder ^{13}C (bromoetynylo)trimetylosilanu w roztworze.	34
M.Chorowski, G.Strychalski, S.Trojanowski, J.Kasprzak Stanowisko pomiarowe do badań EPR i NQR.	36
J.Duchiewicz, A.Dobrucki Sterowany mikroprocesorem, precyzyjny, hallotronowy miernik stałego i zmiennego pola magnetycznego.	40

M.Ostafin, B.Nogaj, M.Bojarski Przełącznik dobroci obwodu głowicy pomiarowej do impulsowego spektrometru NQR.	44
P.Kamasa, T.Szabo Joint time-frequency analysis in NMR spectroscopy.	47
K.Bartušek, B.Jílek, Z.Dokoupil Application of the DSP in the Nuclear Magnetic Resonance.	51
M.Siergiejew, A.Sapiga Echo spinowe w ciałach stałych zawierających dwa rodzaje magnetycznych jąder.	55
Z.Sułek, A.Jasiński, B.Tomanek, T.Skórka, J.Kibiński, St.Kwieciński, A.Krzyżak, K.Szybiński Mikrotomograf MR.	59
W.Nosel, D.Kruk Wyliczenie sygnału MRJ dla trzech podukładów spinowych z uwzględnieniem procesów wymiany sekwencją CPMG.	63
I.Jeżowska, W.Nosel Temperaturowa zależność widm MRJ w obecności wymiany spinowej i skorelowanych pól magnetycznych.	67
D.Kruk, B.Blicharska, Wpływ tłumienia promieniowania na procesy relaksacji	71
A.Ejchart, T.Kozar, N.E.Nifant'ev, H.Grosskurth and J.Dąbrowski. Interpretation of ^{13}C Spin-Lattice Relaxation Times in Oligosaccharides by Means of a Bistable Jump Model.	75
A.Ejchart Usefulness of the Model-Free Approach for the Study of Dynamics in Proteins.	78
H.M.Baranowska, K.J.Olszewski Dyspersja magnetycznej relaksacji jądrowej w roztworach albuminy.	82

B. Blicharska, D. Kruk, E. Schneler Wpływ rotacji próbki na kształt linii NMR - - wyniki eksperymentalne.	86
W. Suchański, B. Peplińska, M. Kempka Anizotropie reorientacji w molekułach pierścieniowych.	90
W. Schilf, L. Stefaniak Zastosowanie pomiarów czasów relaksacji T1 do badania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.	94
R. Olechnowicz, J. Bodurka, A. Gutsze Pomiary jądrowych czasów relaksacji protonów wodnych roztworów albuminy wołowej w funkcji stężenia.	98
D. Napierała, S. Surma, S. Poliszko Relaksacja protonowa miększu chleba czerstwiejącego w zmiennych warunkach temperaturowych.	102
M. Ostafin, J. Latosińska, B. Nogaj Optymalizacja wykrywania związków chemicznych metodą wieloimpulsowej spektroskopii ^{14}N -NQR.	106
P. Mazurek, B. Nogaj, J. Kasprzak, R. Utrecht Dynamika molekularna wybranych herbicydów fenoksyłowych badana za pomocą spektroskopii NQR.	110
P. Mazurek, M. Ostafin, B. Nogaj Pomiar parametru asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego w herbicydzie 2,4-D metodą nutacyjnej spektroskopii NQR.	114
O. Kh. Poleshchuk, B. Nogaj, J. N. Latosińska, J. Koput Obliczenia stałych sprzężenia kwadrupolowego w kompleksach z Sn i Sb metodą PM3.	118
O. Kh. Poleshchuk, B. Nogaj, J. N. Latosińska Badanie struktury elektronowej związków chlorku cyny za pomocą spektroskopii NQR.	122
O. Kh. Poleshchuk, B. Nogaj, J. N. Latosińska, A. Glaser, M. Ostafin Analiza eksperymentalnych i obliczonych metodą INDO częstotliwości ^{35}Cl - NQR i parametrów asymetrii w kompleksach $\text{TiCl}_4\text{-L}_2$.	125

J.N.Latosińska, J.Kasprzak, P.Mazurek, B. Nogaj Struktura elektronowa wybranych tiazydów badana metodą ^{35}Cl - NQR oraz metodami obliczeniowymi chemii kwantowej.	129
J.N.Latosińska, P.Mazurek, B.Nogaj Spektroskopia NQR w określaniu aktywności biologicznej leków i pestycydów.	134
B.Nogaj, P.Mazurek Spektroskopia NQR w badaniach efektów elektronowych w wybranych herbicydach fenoksylowych.	139
B.Nogaj, A.Glaser, J.Spychała Badanie struktury elektronowej wybranych arylocytozyn i aryloizocytozyn za pomocą spektroskopii NQR.	143
A.Glaser, B.Nogaj, M.Ostafin Analiza temperaturowej zależności częstości ^{35}Cl - NQR i czasów relaksacji T_1 w detreomycynie.	147
M.Zdanowska-Frączek Efekty modulacyjne w widmach NQR ^{35}Cl i relaksacji kwadropolowej w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$.	151
E.R.Andrew, M.Kempka Magnetyczna relaksacja jądrowa a ruchy molekularne w cortisolu.	155
E.R.Andrew, M.Kempka Dynamika molekularna w β -estradiolu.	159
W.Medyczny, N.Piślewski, R.Jakubas Badanie dynamiki molekularnej w $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.	163
W.Medyczny, J.Zaleski, N.Piślewski, R.Jakubas Dynamika molekularna i przejścia fazowe w kryształach tetraetyloamoniowych.	167
W.Medyczny, <u>S. Idziak</u> Proton Transfer in 2,5 - and 3,5 - Dinitrobenzoic Acid Crystal.	171
W.Medyczny, M.Zdanowska-Frączek, N.Piślewski Relaksacja jądrowa ^1H i ^{19}F w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$.	174

T. Grabias, N. Piślewski Badanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych w polikrystalicznych neurotransmiterach.	178
B. Szafrńska, Z. Pająk Badanie dynamiki molekularnej w solach czteroaalkilamonijowych.	182
M. Grottel, A. Kozak, Z. Pająk Sprzężenie modów rotacyjnych w przejściach fazowych w wybranych solach guanidyniowych.	184
R. Utrecht, J. Hankiewicz Badanie pól lokalnych w różnych podsięciach ferrytu barowego metodą jądrowego rezonansu magnetycznego.	187
A. Kozak, J. Wąsicki, Z. Pająk Reorientacje kationu a przejścia fazowe w solach pirydyniowych.	191
M. J. Potrzebowski, J. Wasiak, W. Ciesielski, J. Klinowski Sulfon dimetylowy jako standard do dostrojenia warunku Hartmanna - Hahna w eksperymencie $^1\text{H} - ^2\text{H}$ CP/MAS.	195
G. N. Abieljaszew, W. N. Berzanskij, S. N. Poluljach, M. Siemiejew Efekty wielokwantowe i wielokrotna struktura sygnałów echa w magnetykach.	199
G. Słószek Spektroskopia MRJ białek mięśniowych	203
K. Jackowski Addytywność efektów międzymolekularnych obliczonych metodą GIAO-CHF dla stałej ekranowania jądra ^{14}N w strukturach asocjacyjnych amoniaku.	208
J. Oszczapowicz Przesunięcie chemiczne w ^{13}C NMR - wielkość addytywna czy korelatywna?	211
Ł. Kaczmarek, L. Kania, K. Kamińska-Trela Spektroskopia ^1H i ^{13}C NMR 6,11-dimetylo-6H-indolo [2,3b] chinoliny i jej pochodnych.	214

M.J.Potrzebowski, G.Grossmann Badania modelowych selenków fosfin z wykorzystaniem spektroskopii MRJ w ciele stałym. Anizotropia sprzężenia J fosfor – selen.	218
M.Sopek Nowe metody półempiryczne chemii kwantowej TNDO w zastosowaniu do symulacji przesunięć, sprzężeń i widm NMR.	221
K.Dyrek, A.Rokosz, A.Madej Badania ilościowe metodą EPR (dozymetria spinowa) ciał stałych i procesów zachodzących na ich powierzchni.	224
J.H.Hankiewicz Spektroskopia elektronowego echa spinowego w paśmie S.	228
L.Dul, T.Wąsik Wpływ α -tokoferolu na oddziaływanie sondy spinowej TEMPO z błoną liposomalną.	232
E.Buszman, B.Pilawa, M.Latocha, T.Wilczok Wpływ mocy mikrofalowej na widma EPR melanin z <i>Drosophila Melanogaster</i> .	236
I.Jacyna-Onyszkiewicz, R.Krzyminiewski, S.Robaszkiewicz Badanie centrów paramagnetycznych w złożonych układach siarkowo – miedziowych Y-Cu-S i La-Cu-S metodą EPR. Problem walencyjności miedzi.	240
W.Blicharski, A.Kostrzewa, W.Froncisz Badanie dynamiki znacznika spinowego w znakowanych pochodnych cytochromu C metodą CW EPR.	245
B.Pilawa, A.B.Więckowski, M.Lewandowski Zmiany w układzie centrów paramagnetycznych inertynitu w wyniku rozkładu termicznego.	249
D.Lewandowska, Cz.J.Lewa, S.Kętownski Anizotropia reorientacji molekularnej w 3,4-lutydynie.	253
K.Brandt, K.Placha, I.Porwolik, T.Kupka, A.Olejniak Badania ^{31}P MRJ nowych pochodnych cyklofosfazenów.	257

K.Pluta	
Efekty spektroskopowe grupy X-Ph w widmach ^1H NMR 4,4'-dipodstawionych sulfidów 3,3'-dichinolinylowych.	260
J.Sitkowski, T.Dziembowska, E.Grech, L.Stefaniak	
Wiązanie wodorowe w niektórych podstawionych N-fenilo-benzylloiminach. Wielojądrowy rezonans magnetyczny.	263
W.Bocian, L.Stefaniak	
Wielojądrowy (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , i ^{17}O) NMR jako niezastąpione narzędzie identyfikacji struktury i przegrupowań sydnonów i izosydnonów.	268
P.Gmoch, L.Stefaniak	
Wpływ rodzaju i położenia podstawników oraz charakteru rozpuszczalnika na tautomerię tetrazolowo-azydkową w szeregu podstawionych tetrazolo [1,5-a] pirydyn.	272
J.Jażwiński, L.Stefaniak	
Stałe sprzężenia ^{13}C - ^{15}N oraz ^{15}N - ^{15}N jako istotny parametr spektralny w określaniu struktury związków mezojonowych.	276
E.Bednarek, L.Stachurski, A.P.Mazurek	
Identyfikacje saponin triterpenowych wyizolowanych z kłącza <i>Potentilla Erecta</i> (L.) na podstawie analizy widm ^{13}C - NMR.	280
M.Skarżyński, J.Kozakiewicz	
Analiza struktury prepolimerów uretanowych metodą spektroskopii ^{13}C - NMR.	284
A.Chmielewski, W.Makulski, J.Zurakowska-Orszagh	
Badania porównawcze reaktywności monomerów winylowych z zastosowaniem spektroskopii NMR.	289
M.J.Potrzebowski, M.Michalska, J.Błaszczuk, M.W.Wieczorek, W.Ciesielski, S.Każmierski, J.Pluskowski	
Badania strukturalne disiarczku i diselenku bis [(2,3,4,6)-tetra-O-acetylo- β -D-glukopiranozy] z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w cieple stałym, rentgenografii oraz modelowania molekularnego.	292

J.W.Wiench, L.Stefaniak Tautomeria prototropowa 5-nitrobenzotriazolu - NMR w roztworze i w ciele stałym.	295
M.J.Milewska, M.Gdaniec, T.Połoński Studia konformacyjne N-nitrozo-2,6-difenylo-4-piperydynonów oraz N-nitrozo -2,6-difenylopiperydyn w oparciu o widma ^1H NMR.	299
A.Michnik, A.Sułkowska Charakterystyka oddziaływań alkilomoczników z poddaną denaturacji chlorowodorkiem guanidyny albuminą surowicy.	303
I.Wawer, A.Majewska, Z.Kęcki, V. Koleva Struktura hydroksyfenylo-imidazolinylonów i hydroksyfe- nylo-imidazolidynylodionów (hydantoin) w świetle badań ^{13}C NMR.	306
I.Wawer, B.Piekarska-Bartoszewicz, A.Temeriusz Badania struktury glukozylomoczników pochodnych aminokwasów metodą ^1H NMR (500MHz) oraz ^{13}C CP MAS NMR.	309
T.Połoński, M.J.Milewska Bariera rotacji wokół wiązania N-N w N-nitrozo-2,4-diarylo-3-azabicyklo[3.3.1]nonanach.	313
A.Sułkowska, W.Sułkowski Ocena stopnia podstawienia atomów chloru w poli(dichloro)fosfazenie grupami alkoksylowymi ^{31}P NMR.	315
A.Sułkowska, A.Michnik Wpływ temperatury na trwałość kompleksów adenozyiny z albuminą surowicy krwi.	319
H.Krawczyk, A.Gryff-Keller Wyznaczanie wszystkich stałych sprzężenia spinowo-spinowego H-H w widmie ^1H NMR dużej zdolności rozdzielczej 2-chloronorbornadienu za pomocą analizy kształtu pasm.	322

R. B. Nazarski Badania strukturalne wybranych pochodnych oksolanu (THF) w oparciu o widma NMR oraz obliczenia mechaniki molekularnej.	324
A. Puszko, L. Wasylina The Influence of Steric Effect of ^{13}C NMR of Methylated Derivates of 4-Nitropyridine N-Oxide.	328
B. Tomanek, A. Jasiński, J. Muszyńska, Z. Sułek, S. Kwieciński, T. Skórka, A. Krzyżak, J. Kibiński Anatomia pszczoły miodnej <i>in vivo</i> w mikroskopii magnetycznego rezonansu.	332
S. Kwieciński, B. Tomanek, A. Jasiński, J. Kibiński, A. Krzyżak, T. Skórka, Z. Sułek, K. Szybiński Zastosowanie mikroskopii MR do badania roślin.	336
Z. Friebe, W. Medycki Wstępne badania perfuzji wody przez błonę komórkową za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego.	340
Z. Friebe, W. Medycki Badanie czasów relaksacji protonów wody w mięśniach macicy z rozrostem i rakiem błony śluzowej.	342
B. Blicharska, M. Kluza, J. Tegenfeld Badanie celulozy gniazd os.	346
J. Bodurka, A. Gutsze Model kształtu linii MRJ protonów soczewki króliczej.	350
P. Bogorodzki, A. Piątkowski, J. Wasilewski Cewka paskowa do tomografu magnetycznego rezonansu jądrowego.	354
P. Bogorodzki, A. Piątkowski, B. Sawionek Cewka typu "Bird-cage" do niskopoleowego tomografu MRI.	359
B. Toczyłowska Wpływ temperatury, lepkości i pH na czas T_1 w przepływających płynach.	363

B.Toczyłowska, A.Tarłowski Model urządzenia do pomiaru T_1 płynów w warunkach dynamicznych.	367
Z.Starčuk, K.Bartušek, Z.Starčuk jr., V.Mlynárik, I.Tkáč STEAM localization sequence using asymmetric 90° RF pulses and improved water suppression scheme.	371
G.Żebrowska, F.Husson, Cz.J.Lewa, J.D. de Certaines, Obrazowanie za pomocą tomografii NMR efektów napromieniowania promieniowaniem $\gamma^{60}\text{Co}$ w nowym żelu tkankopodobnym.	375
W.Olek, H.M.Baranowska, R.Guzenda, K.J.Olszewski Badania zawartości wody wolnej i związanej w drewnie metodą magnetycznego rezonansu jądrowego.	379
P.Kowalski, J.Sowier, H.M.Baranowska, K.J.Olszewski Próba zastosowania pomiarów współczynnika samodyfuzji w ocenie lepkości krwi.	384
T.Kupka, Z.Religa, M.Zembała, J.Nożyński, P.Wojtek, G.Pasterna, N.Makhyanov Wpływ obróbki cyfrowej widm ^{31}P MRJ na dokładność pomiaru pH tkanek.	388
T.Kupka, G.Pasterna, J.Małecki, D.Kruk, J.O.Dzięgielewski Gd^{3+} - D - Penicyloamina jako potencjalny odczynnik kontrastowy w tomografii rezonansu magnetycznego (MRI).	391
E.R.Andrew, E.Szcześniak Krótki, niskoindukcyjny system wytwarzający gradienty poprzeczne.	393
W.Kramski, J.Sowier Przydatność relaksometrii magnetycznego rezonansu jądrowego w różnicowaniu tkanek nowotworowych i nienowotworowych żołądka z uwzględnieniem zmian w obrębie układu chłonnego.	397
D.Lewandowska, Cz.J.Lewa, L.Nogał, L.Wasilewicz Badanie temperaturowych i czasowych zależności lepkości i czasu relaksacji protonowej T_2 wodnych roztworów mleka.	401

L.Nogał, Cz.J.Lewa Temperaturowe i stężeniowe zależności czasu relaksacji T_2 dla roztworów wodnych mleka.	406
E.Miedziejko, G.Plenzler, D.Napierała, A.Narożna Zastosowanie czasów relaksacji spin - spin protonów wody do określania współczynnika odbicia substancji od błony komórkowej nasion.	410
M.Kuliszkiewicz-Janus Ocena metabolizmu nowotworów za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.	
Cz.J.Lewa Detekcja własności lepko-sprężystych.	418
A.Puszko Proton Nuclear Spectra of 2-halo-4-nitropicolines.	422
H.Harańczyk, H.Głąb, T.Róg Zmiany degradacyjne dentyny obserwowane metodą magnetycznej relaksacji jądrowej.	425
S.Jurga, B.Perły Dynamika molekularna a przejścia fazowe w $C_{12}H_{25}NH_3Cl$	429

ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW

N. Piślewski, J. Tritt-Goc, R. Jakubas*

Instytut Fizyki molekularnej, PAN, Poznań

* Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław



PL9801020

Wstęp

Badania relaksacji oraz drugiego momentu linii NMR polikrystalicznych próbek zawierających kation dimetyloamoniowy $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ dostarczają informacji o dynamice protonów oraz o wpływie na tę dynamikę zmian strukturalnych zachodzących w sieci krystalicznej. W tej pracy przedstawiono wyniki badań T_1 i M_2 w dwóch solach, w których anionami były Bi_2I_9 oraz Sb_2I_9 . Sole te należą do nowej rodziny materiałów wykazujących własności ferroelektryczne i ferroelastyczne [1-5] i dlatego określenie dynamiki kationów pozwala na lepsze zrozumienie procesów zachodzących w pobliżu przejść fazowych.

Eksperyment

Sproszkowane sole $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ i $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ zamknięto po odgazowaniu w szklanych ampulkach o średnicy 5 mm. Badania czasów relaksacji T_1 protonów wykonano na częstotści 55.2 MHz w zakresie temperatur od 40K do temperatur pokojowych za pomocą spektrometru Bruker SXP 4/100 metodą π - τ - $\pi/2$. Drugi moment linii określono z kształtu solid-echa uzyskanego przy odstępie $14\mu\text{s}$ pomiędzy impulsami. Temperaturę próbki kontrolowano z dokładnością ± 0.1 K za pomocą kriostatu helowego typu Oxford CF-1200. W obydwu substancjach w całym zakresie temperatur obserwowano jednoeksponencjalną funkcję odrostu magnetyzacji.

Rezultaty

Wyniki badań zależności czasu relaksacji T_1 od odwrotności temperatury przedstawia rys.1. Dla obydwu związków uzyskuje się minimum T_1 w pobliżu temperatury 130 K. W temperaturze $T_c = 210$ K w $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{SbI}_9$ obserwuje się w badaniach T_1 gwałtowną zmianę temperaturowej zależności. Po przejściu temperatury 210 K czasy relaksacji ulegają skracaniu wraz ze wzrostem temperatury. Nie widać jednak zmian T_1 w temperaturze 250 K wyznaczonej jako temperaturę przejścia w badaniach rozszerzalności termicznej. W związku $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{BiI}_9$ przedstawiono ewidencję dwóch przemian fazowych występujących w temperaturach $T_{c3} = 285$ i $T_{c2} = 235$ K polegającą na niewielkiej zmianie nachylenia przebiegu $T_1 = T_1(1/T)$.

Pomiary drugiego momentu linii protonów w $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{SbI}_9$ pokazuje rys.2. W badanym zakresie temperatur widać bardzo szerokie aktywacyjne zmniejszanie się M_2 od 13.5 do 3 G². Zmiana M_2 w temperaturze $T_{c1} = 250$ K jest niewidoczna.

Dyskusja

Analizę przebiegu T_1 w pobliżu minimum dokonano zakładając dipolowe oddziaływanie pomiędzy protonami w grupach CH_3 rotującymi wokół trójkrotnej osi symetrii C_3 :

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i C_i (\text{H} - \text{H}) \left\{ \frac{\tau_i}{(1 + \omega_{\text{OH}}^2 \tau_i^2)} + \frac{4\tau_i}{(1 + 4\omega_{\text{OH}}^2 \tau_i^2)} \right\} \quad (1)$$

gdzie "i" oznacza różne grupy CH_3 , a pozostałe symbole mają swoje zwykłe znaczenie. Dla $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{SbI}_9$ z badań w podczerwieni [6] wynika, że w sieci krystalograficznej są dwa położenia kationu zapełnione w stosunku 2:1. W obliczeniach T_1 należy założyć, że obserwowane minimum jest wynikiem złożenia dwóch różnych ruchów: dwóch grup CH_3 kationu II-go rodzaju i dalej czterech grup CH_3 pochodzących od dwóch kationów I-go rodzaju. Takie założenie prowadzi do teoretycznego przebiegu

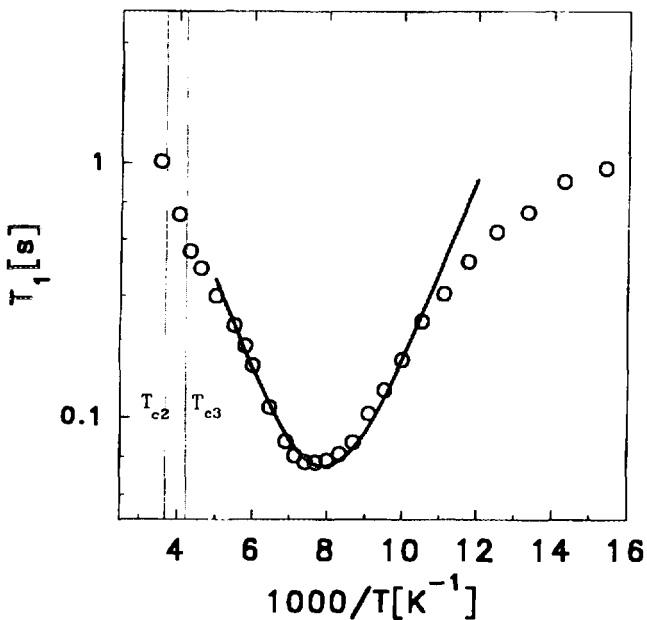
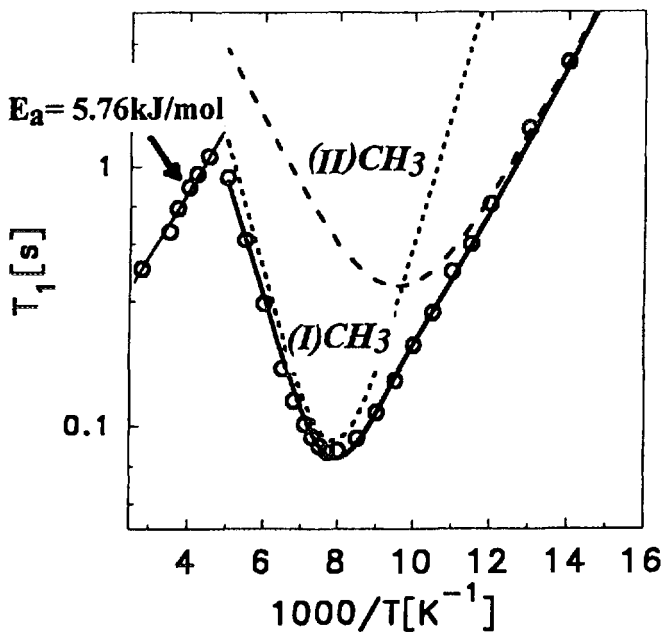
(gruba linia) składającego się z dwóch procesów przedstawionych liniami przerywanymi. Uzyskane wartości energii aktywacji ruchu grup CH_3 wokół osi C_3 wynoszą odpowiednio $E_{aII} = 5.26$ kJ/mol i $E_{aI} = 9.99$ kJ/mol. Współczynniki C_1 i odległości pomiędzy protonami grup CH_3 są zbliżone do podawanych w literaturze. Po przejściu fazowym wyznaczonym przez nas ($T_{c2} = 210\text{K}$) energia aktywacji ruchu kationu wokół osi C_2 oraz C_n przechodzącej przez ciężkie atomy węgla wynosi 5.76 kJ/mol, co zgadza się z wyznaczoną z przebiegu drugiego momentu wartością $E_a = 5.56$ kJ/mol. Uzyskana w temperaturze $T_c > 225$ K wartość drugiego momentu $3G^2$ może być wytłumaczona przy założeniu, że oprócz szybkiej rotacji grup CH_3 wokół osi C_3 molekula jako całość wykonuje rotację wokół osi C_2 i osi C_n .

Analiza przebiegu $T_1 = T_1(1/T)$ dla $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ upoważnia do określenia energii aktywacji ruchu grup CH_3 wokół osi C_3 ($E_a = 6.92$ kJ/mol). Nie znając struktury związku nie można z góry założyć ilościowego udziału w procesie relaksacji w pobliżu minimum T_1 grup CH_3 . Dopasowanie punktów eksperymentalnych do równania (1) (krzywa ciągła na rys. 1) wykonano przy założeniu, że cztery grupy CH_3 o odległości proton-proton równej 1.80 Å wykonują rotacje z częstością Larmora, natomiast pozostałe dwie najprawdopodobniej dają wkład do relaksacji w temperaturach niższych.

Literatura

1. R. Jakubas, Z. Galewski, J. Matuszewski and J. Lefebvre, phys. stat. sol. (a) 136 (1993) K19.
2. G. Bator, J. Baran, R. Jakubas and H. Ratajczak, Vibrational Spectroscopy, 6 (1994) 193.
3. J. Laane, P. W. Jagodziński, Inorg. Chem., 19 (1980) 44.
4. J. Zalewski, R. Jakubas, L. Sobczyk, Phase Transitions, 27 (1990) 25.
5. R. Jakubas, G. Bator, L. Sobczyk, J. Zaleski, R. Decressain and J. Lefebvre, Phase Transitions (1994).
6. G. Bator, J. Baran, R. Jakubas and H. Ratajczak, Vibrational Spectroscopy, 6 (1994) 193.

This work was supported by the Grant No. 2 P302 197 04.



Rysunek 1. Zależność temperaturowa czasów relaksacji spin-sieć dla $[N(CH_3)_2H_2]_3Sb_2I_9$ (góra) i $[N(CH_3)_2H_2]_3Bi_2I_9$ (dół).

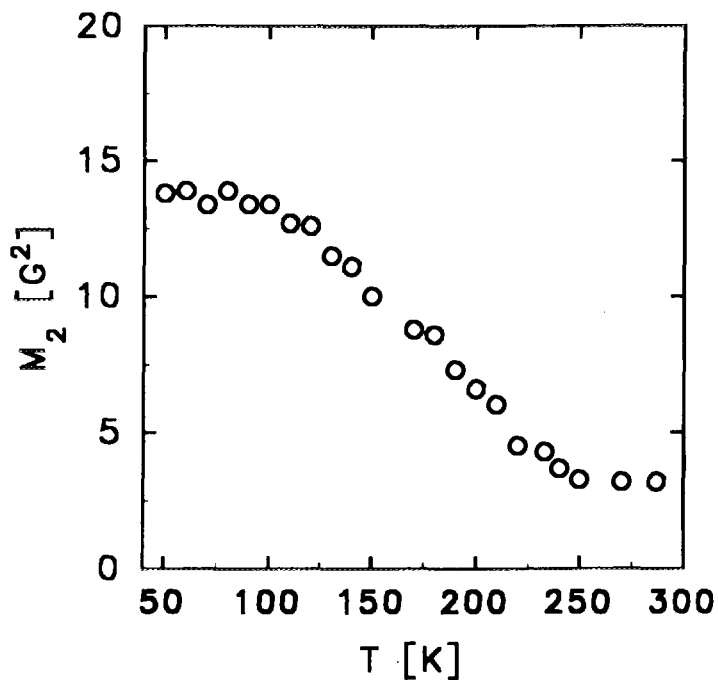


Figure 2. Temperature dependence of the ^1H NMR second moment observed in $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2]_3\text{Sb}_2\text{I}_9$.



PL9801021

Reorientacje molekularne podsieci anionowej i kationowej w jonanie

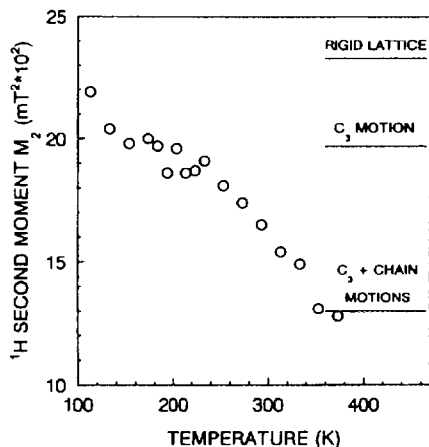
 $C_{18}H_{36}N_2(BF_4)_2$ poniżej temperatury zeszklenia

M. Makrocka-Rydyk, S. Głowinkowski, S. Jurga, W. H. Meyer*

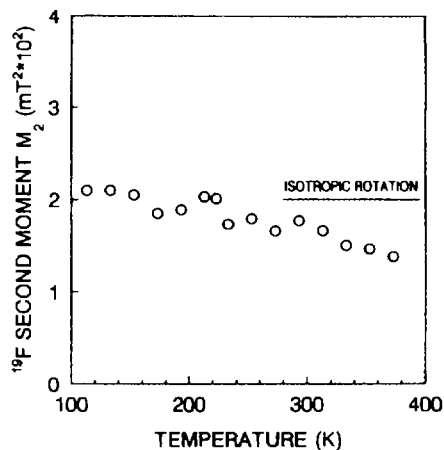
Instytut Fizyki UAM, Umultowska 85, 61-614 Poznań

Max-Planck- Institut für Polymerforschung, D-6500 Mainz, Germany

Zainteresowanie polimerami zawierającymi jony wynika szzerokich możliwości ich zastosowań jako materiałów przewodzących. Jonany są związkami polimerowymi zawierającymi czwartorzędowy jon amoniowy w łańcuchu głównym [1]. Możliwość zmiany segmentów występujących pomiędzy jonami amoniowymi, zarówno co do ich długości jak i składu chemicznego, stwarza możliwości modelowania właściwości tych związków. W niniejszej pracy dokonano końcowej analizy prezentowanych wcześniej wyników badań dynamiki molekularnej podsieci anionowej i kationowej w jonanie I-Do-Pip-Me, BF_4 ($R_1 = -CH_2-CH=CH-CH_2-$, $R_2 =$ piperidyl- $(CH_2)_3$ -piperidyl, $R_3 = CH_3$) [2] poniżej temperatury zeszklenia, przy uwzględnieniu dodatkowych pomiarów czasu relaksacji spin-siatka T_1 dla jąder fluoru przy częstotliwości 60 MHz [3]. Wyniki pomiarów wraz z dopasowaniami teoretycznymi przedstawione są na rys. 1-4.

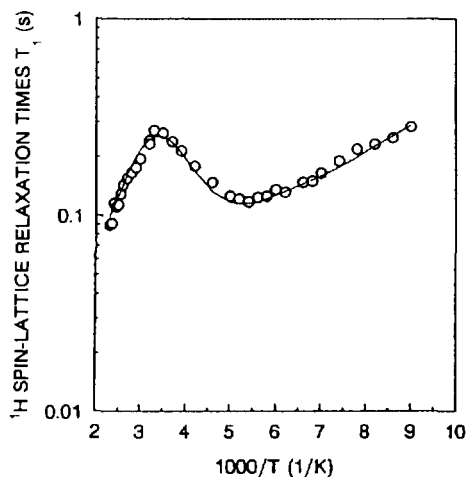


Rys. 1 Temperaturowa zależność drugiego momentu jąder wodoru dla jonanu $C_{18}H_{36}N_2(BF_4)_2$.

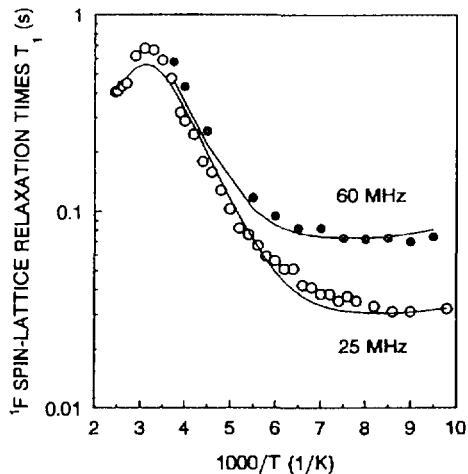


Rys.2 Temperaturowa zależność drugiego momentu jąder fluoru dla jonanu $C_{18}H_{36}N_2(BF_4)_2$.

Zaznaczone na rys. 1 i 2 wartości teoretyczne drugiego momentu linii MRJ dla sieci sztywnej oraz przy założeniu występowania różnego rodzaju ruchów, zostały obliczone zgodnie z wzorami Van Vleck'a [4]. Krzywe teoretyczne opisujące temperaturowe zależności czasów relaksacji spin siatka jąder wodoru (rys. 3) i jąder fluoru (rys. 4) obliczono według wzorów podanych w poprzedniej pracy [2].



Rys. 3 Temperaturowa zależność czasu spin-siatki jąder wodoru dla jonanu $C_{18}H_{36}N_2(BF_4)_2$.



Rys. 4. Temperaturowe zależności czasu spin-siatki jąder fluoru dla jonanu $C_{18}H_{36}N_2(BF_4)_2$.

W przypadku sieci kationowej, utworzonej z łańcuchów polimerowych z wbudowanym czwartorzędomym jonem amoniowym, stwierdzono, że obserwowany w niskich temperaturach spadek drugiego momentu do wartości 0.193 mT^2 oraz minimum T_1 obserwowane w temperaturze 185 K, są związane z rotacją grup metylowych wokół osi C_3 . Duża wartość czasu relaksacji w minimum jak i jego niesymetryczny kształt wskazują, że mamy do czynienia z rozkładem czasów korelacji opisanym niesymetryczną funkcją rozkładu. Obserwowane w wyższych temperaturach zmniejszenie się drugiego momentu od 0.193 mT^2 do 0.128 mT^2 oraz zmniejszanie się czasu relaksacji powyżej 303 K wynika z pojawienia się ruchów w łańcuchu polimerowym. Ponieważ struktura jonowa polimeru w tym zakresie temperatur jest dobrze zachowana [5], ruchowi podlegają segmenty pomiędzy jonami N^+ . Przyjęto, że takie temperaturowe zachowania drugiego momentu oraz czasu relaksacji T_1 są wynikiem ruchów konformacyjnych pierścieni piperidynowych oraz, związanych z nimi,

ruchów izomeryzacyjnych grup trójmetylenowych. Ruchy te odpowiadają ruchom obserwowanym w elastycznych jonanach, odpowiedzialnym za proces relaksacji β [6].

W przypadku sieci anionowej mała wartość drugiego momentu obserwowana już w najniższych temperaturach (rys. 2), wskazuje na występowanie izotropowej reorientacji grup BF_4^- . Ruch ten odpowiedzialny jest za niskotemperaturowe minimum czasu relaksacji T_1 (rys. 4). Kształt tego minimum, podobny dla obu częstości, świadczy o występowaniu szerokiego rozkładu czasów korelacji.

W tabeli 1 przedstawiono parametry aktywacyjne poszczególnych ruchów molekularnych. Stwierdzono, że dla wszystkich rozpartrywanych ruchów występują rozkłady czasów korelacji opisane niesymetryczną funkcją rozkładu Dawidsona-Cole [6]. Otrzymane parametry rozkładu są także podane w tab.1.

Tabela 1. Parametry aktywacyjne ruchów oraz parametr rozkładu czasów korelacji.

Rodzaj ruchu	τ_0 (s)	E_a (kJ/mole)	δ
Rotacja grup metylowych	$6.7 \cdot 10^{-12}$	11.7	0.3
Ruchy konformacyjne	$1.0 \cdot 10^{-12}$	44.0	0.3
Reorientacja jonów BF_4^-	$4.9 \cdot 10^{-12}$	9.6	0.1

Obserwowane powyżej 223 K niewielkie ale wyraźne zmniejszanie się drugiego momentu dla jąder fluoru jest najprawdopodobniej związane z pojawianiem się ograniczonej dyfuzji jonów BF_4^- . Proces ten jest możliwy dzięki rozluźnieniu struktury jonowej jonanu będącemu wynikiem wystąpienia omawianych ruchów molekularnych łańcucha polimerowego. Takie zachowanie się jonów BF_4^- tłumaczy obserwowany w tym zakresie temperatur wzrost przewodnictwa jonanu [7].

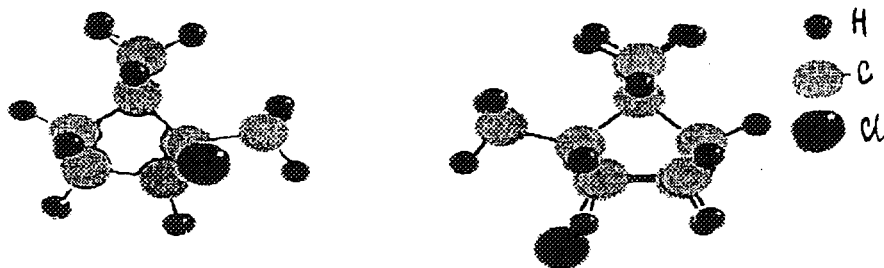
Literatura

- [1] A. Reumbaum, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 3 (1969) 87.
- [2] M. Makrocka-Rydzik, K. Jurga, S. Jurga, Wolfgang H. Meyer, *Raport IFJ, Kraków*, 1584/PL, (1992) 237.
- [3] M. Makrocka-Rydzik, S. Głowinkowski, S. Jurga, Wolfgang H. Meyer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, przyjęte do druku
- [4] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74 (1948) 1168.
- [5] D. Schaefer, R. R. Rietz, W. H. Meyer and H. W. Spicss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95 (1991) 1071.
- [6] T. Tsutsui, R. Tanaka and T. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 14 (1976) 2259;
T. Tsutsui, R. Tanaka and T. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14 (1976) 2273.
- [7] W. H. Meyer, R. R. Rietz, D. Schaefer and F. Kremer, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1491.



¹Zakład Fizyki Wysokich Ciśnień IF UAM Poznań, ²Frank Laboratory of Neutron Physics JINR, Dubna, ³Zakład Radiospektroskopii IF UAM Poznań.

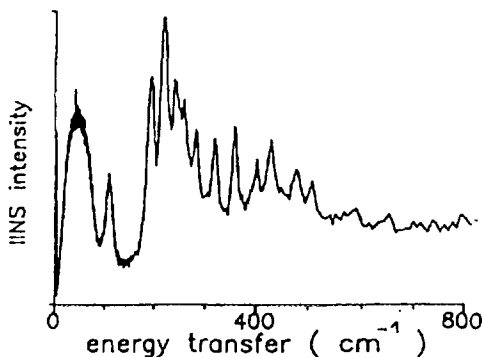
Chlorek bornylu, $C_{10}H_{17}Cl$, jest związkiem racemicznym. Może występować w modyfikacji d- lub l-. Do enancjomorficznego atomu węgla dołączone są atomy H i Cl, przy czym mogą one przyjmować dwa różne położenia, exo lub endo, wzgl. pierścienia bicyklo 2,2,1 heptanu (rys.1).



Rys.1. Struktura molekuly chlorku bornylu z różnymi orientacjami atomu chloru wzgl pierścienia bicyklo-2,2,1-heptanu.

Struktura krystaliczna tego terpenu jest mało zbadana. Związek ten w temperaturze pokojowej wykazuje właściwości plastyczne [2]. Rentgenogramy obserwowane w tej fazie są rozmyte, wykazują małą ilość refleksów na znacznym tle. Przeprowadzono badania widm dyfrakcyjnych (ND) i nieelastycznego niekoherentnego rozpraszania neutronów (IINS) w zakresie temperatur od 10 do 295 K na spektrometrze odwrotnej geometrii NERA-PR [1], na impulsowym reaktorze IBR-2 w Dubnej.

Widma dyfrakcji neutronów wykazały że di-chlorek bornylu w zakresie temperatur od 10 do 295 K pod ciśnieniem atmosferycznym występuje w jednej z trzech faz. W fazie plastycznej symetria komórki elementarnej zmienia się od kubicznej do tetragonalnej w 230 K. W 163 K [3] przechodzi z fazy ODIC do krystalicznej i prawdopodobnie komórka elementarna jest trójskośna. Otrzymane w niskotemperaturowej fazie III widmo IINS (rys.2) wykazuje dobre odseparowanie mod sieciowych i wewnątrzcząsteczkowych

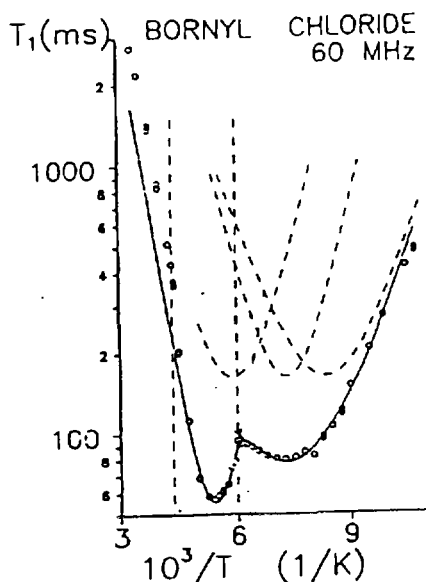


Rys.2. Widmo IINS chlorku bornylu w temperaturze 10 K.

nych. Przeprowadzono obliczenia częstotliwości drgań normalnych. Pozwalają one przyjąć, że w paśmie o znacznej intensywności obserwowanym w zakresie $(120,500) \text{ cm}^{-1}$ widoczne są mody związane z reorientacją trzech nierównoważnych dynamicznie grup metylowych. Powyżej 163 K te pasma rozmywają się i obserwowane jest rozpraszanie quasilastyczne, co dowodzi szybkich stochastycznych reorientacji protonów w fazach I i II.

Badania dynamiki wewnętrznej chlorku bornylu przeprowadzono metodami impulsowymi Magnetycznego Rezonansu Jądrowego przy częstotliwości 60 MHz. Wyznaczano temperaturową zależność czasu relaksacji spinowo-sieciowej T_1 . Na rys.3 przedstawiono zależność czasu relaksacji T_1 od odwrotności temperatury w skali pół logarytmicznej. Przedstawia ona wąskie minimum o wartości $T_{1\min} = 56.8 \text{ ms}$ w temperaturze 186 K i szerokie minimum o wartości $T_{1\min} = 80.18 \text{ ms}$ w otoczeniu 138 K. Z nachylenia funkcji $\ln T_1 = f(T^{-1})$, dla $\omega\tau_{ci} \gg 1$, oszacowano wartości energii aktywacji

procesów na 28.1 kJ/mol i około 8.3 kJ/mol. Uwzględniając warunek, że funkcja ta osiąga minimum dla $\omega\tau_c \approx 0.62$ oszacowano czasy korelacji obserwowanych reorientacji. Biorąc pod uwagę budowę molekuły oraz plastyczne właściwości chlorku bornylu w fazach I i II rozważano wpływ: reorientacji grup metylowych wzgl. osi C_2 , anizotropowej reorientacji molekuły wzgl osi wyznaczonej przez wiązanie C-Cl i izotropowej reorientacji molekuły.



Rys.3. Zależność temperaturowa czasu relaksacji spinowo-sieciowej T_1 w chlorku bornylu. Linia ciągłą wykreslono obliczoną zależność czasu relaksacji T_1 od temperatury uwzględniając anizotropową reorientację molekuły ($E_a = 28.1$ kJ/mol, $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-10}$ s) i rotacje trzech równoważnych dynamicznie grup metylowych ($E_a = 7.1, 10.4, 10.8$ kJ/mol, $\tau_0 = 10^{-10}, 10^{-12}, 10^{-13}$ s).

Czas relaksacji spin-sieć dla reorientacji grupy metylowej wokół osi symetrii C_2 można opisać zależnością [5]:

$$T_1^{-1} = \frac{9}{20} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega^2 \tau_c^2} \right]$$

gdzie: r - odległość międzyprotonowa, τ_c - czas korelacji, ω - częstotliwość pracy spektrometru. Minimalna wartość osiągnięta eksperymentalnie 80.1 ms jest bliska 93 ms uzyskanej przy uwzględnieniu reorientacji dwóch grup metylowych. Korzystając z wyznaczonej zależności drugiego momentu linii MRJ od temperatury [3] i zależności:

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \gamma^2 \Delta M_2 g(\omega, \tau_c),$$

można przyjąć, że minimum funkcji $T_1(T^{-1})$ obserwowane w $T=186$ K w fazie plastycznej II związać można z anizotropową reorientacją molekuly ($E=28.1$ kJ/mol) następującą wzgl. wiązania C-Cl. Przyjęto zmianę wartości $\Delta M_2 = 7$ Gs². Następująca w przejściu fazowym II - I skokowa zmiana temperaturowej zależności czasu relaksacji spin-sieć może być powiązana ze skokową zmianą upakowania komórki elementarnej. O dynamice wewnętrznej w fazie I można wnioskować z temperaturowej zależności drugiego momentu linii MRJ [3]. Zależności czasowe podłużnego namagnesowania nie wykazywały odstępstw od przebiegu eksponencjalnego.

Zatem, uwzględniając rezultaty badań prowadzonych metodą ND, IINS i szerokich linii MRJ [3] oraz wyniki badań czasów relaksacji spin-sieć T_1 możliwe wydaje się sugerowanie następującego modelu reorientacji wewnętrznych:

- w fazie I ODIC, izotropowa reorientacja molekuly,
- w fazie II ODIC anizotropowa reorientacja molekuly,
- w fazie III, krystalicznej rotacje trzech nierównoważnych dynamicznie grup metylowych wzgl. osi C-C.

Literatura

1. I. Natkaniec, Proc. ICANS-XII, Abingdon 1992, IAL 94-025, vol. 1, p. 89
2. C. Finbak, Arch. Math. Naturvidenskab., 542 (1988), 71
3. R. Goc, Badanie ruchów molekularnych metodą MRJ, UAM Poznań, 1976
4. K. Holderna-Natkaniec, ... Materiały konferencji OCC Rydzyna, 94
5. O'Reilly, ... J. Chem. Phys. 46, 1204, 1967.

J. Wąsicki^(a), P. Czarniecki^(a), A. Katrusiak^(b), C. Ecolivet^(c), M. Bertault^(c)



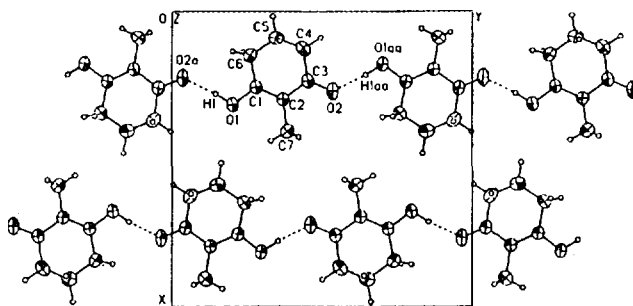
PL9801023

^(a)Instytut Fizyki UAM, Poznań

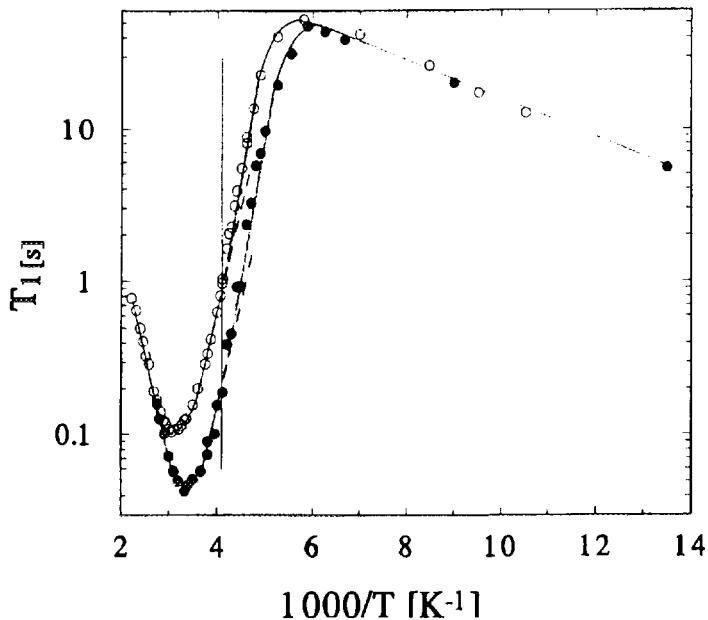
^(b)Instytut Chemii UAM, Poznań

^(c)Groupe Matiere Condensee et Materiaux, Universytet Rennes I

Molekuły 2-metylo-1,3-cykloheksanedionu (zwanego dalej MCHD) łącząc się ze sobą wiązaniami wodorowymi tworzą liniowe łańcuchy. W temperaturze pokojowej MCHD krystalizuje w układzie rombowym, grupa przestrzenna $P6_3$ [1]. Pierścień nie jest płaski a grupy metylenowe C(4)H₂ i C(5)H₂ są nieuporządkowane. Badania rozpraszania światła Brillouina pokazały, że kryształ jest silnie anizotropowy. Stałe siłowe dla poszczególnych kierunków w kryształach wynoszą: $K_x = 12$ N/m, $K_y = 18$ N/m i $K_z = 5,4$ N/m. Pomiary ciepła właściwego pokazały anomalię w temperaturze $T_c = 243$ K. Zmiana entropii związana z przejściem fazowym wynosi 5,7 J/mol i jest bliska wartości $R \ln 2$, co wskazuje, że jest to przejście typu porządek- nieporządek. Nieporządek w tym kryształach powyżej T_c związany jest z grupami metylenowymi C(4)H₂ i C(5)H₂. Molekuła MCHD za wyjątkiem wspomnianych grup metylenowych leży na płaszczyźnie zwierciadlanej a proces porządkowania tych grup indukuje strukturalne przejście fazowe.



Rys. 1 Struktura kryształu MCHD.

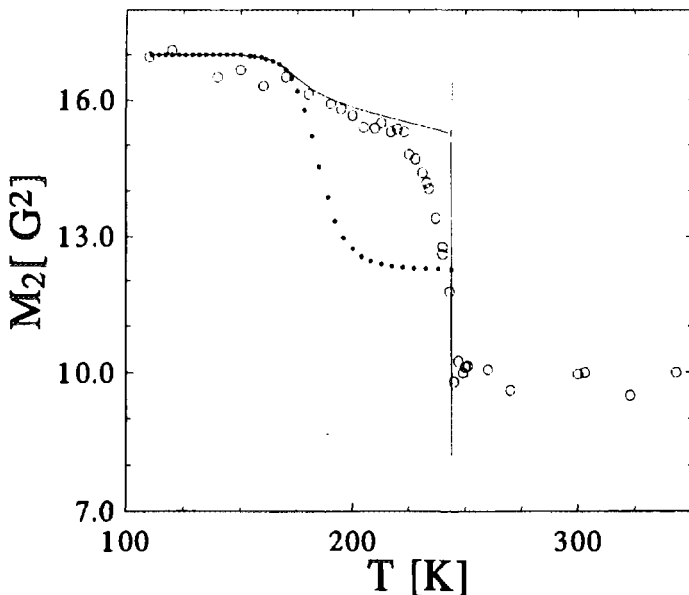


Rys. 2 Temperaturowa zależność T_1 (o - 60 MHz, ● - 25 MHz, linią ciągłą zaznaczono wynik dopasowania).

Rodzaj ruchu	Energia aktywacji kJ/mol	Δ kJ/mol	τ_n s	K s^{-1}	C s^{-2}
Faza wysokotemperaturowa					
Ruch konformacyjny pierścienia	26,1 31*	-	$8,7 \times 10^{-14}$	-	$2,67 \times 10^9$
Faza niskotemperaturowa					
Ruch konformacyjny pierścienia	32,3	4,2	-	$6,27 \times 10^{14}$	$2,09 \times 10^9$
Rotacja CH_3	2,2	-	$3,1 \times 10^{-13}$	-	$9,7 \times 10^9$

* Wielkość otrzymana z pomiarów dielektrycznych.

Tabela Parametry aktywacyjne



Rys. 3 Temperaturowa zależność M_2 (o - eksperyment, wynik obliczeń dla modelu barier równoważnych (.....) i nierównoważnych (—)).

Celem pracy było zbadanie reorientacji molekularnych w tym kryształ metodą MRJ oraz pomiarów dielektrycznych. Dla polikrystalicznej próbki MCHD wykonano pomiary czasów relaksacji spin-sieć T_1 przy częstotliwościach 25 i 60 MHz oraz drugiego momentu linii MRJ w szerokim przedziale temperatur.

Otrzymane rezultaty pokazano na rysunkach 2 i 3. Analiza otrzymanych wyników pokazała występowanie reorientacji grupy metylowej wokół osi C_3 oraz ruchów konformacyjnych pierścienia (parametry aktywacyjne zestawiono w tabeli). W fazie wysokotemperaturowej ruch konformacyjny pierścienia zachodzi pomiędzy równoważnymi minimami energii potencjalnej. W fazie niskotemperaturowej rozpatrywano dwa modele tego ruchu dla równoważnych i nierównoważnych barier energetycznych [2]. Wybrano ten drugi model ruchu ponieważ zdecydowanie lepiej opisuje on zależność temperaturową drugiego momentu. (rysunek 3). Fakt, że dla temperatur wyższych od 220 K zmierzone wartości M_2 są mniejsze od obliczonych (przy założeniu stałej wartości różnicy energii pomiędzy minimami Δ) może świadczyć o zmniejszaniu się Δ . Dopasowując wartości obliczone M_2 do eksperymentalnych można wyliczyć wartości Δ dla

danej temperatury. Obliczenia takie pokazały, że parametr Δ (podobnie jak dla azotanu pirydyniowego [3]) w temperaturze bliskiej T_c osiąga wartość równą RT. W przejściu fazowym Δ maleje skokowo, do zera. Parametr Δ można dla badanego kryształu uważać za parametr porządku.

Pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej wykonano dla monokryształu MCHD w kierunku (010), w przedziale częstości od 10 kHz do 13 MHz. Wyznaczoną z tych pomiarów wartość energii aktywacji przedstawiono w tabeli.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 2 P 302 193 04

Literatura

1. A.Katrusiak, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* 23(5) 367 (1993)
2. D.C.Look, I.J.Lowe, *J.Chem.Phys.* 44 2995 (1966)
3. A.Kozak, M.Grottell, J.Wąsicki, Z.Pająk, *phys.stat.sol.(a)* 143 65 (1994)



PL9801024

Spektroskopia MRJ dwuspinowego układu w obecności wymiany i skorelowanych pól magnetycznych.

W. Nosel, I. Jeżowska
Instytut Fizyki, UJ, Kraków

ep

W komunikacie przedstawiono analizę widma MRJ dla układu dwu nierównoważnych spinów ($I_1, I_2 = \frac{1}{2}$) oddziaływujących z zewnętrznym centrum paramagnetycznym, w obecności wymiany spinowej. Centrum paramagnetyczne jest traktowane jako źródło przypadkowo zmiennych pól magnetycznych wpływających dodatkowo na przejście relaksacyjne. Zakłada się, że stąd wynikające oddziaływanie zaburzenia jest skorelowane z oddziaływaniem dipolowym spinów jądrowych. Oddziaływanie statyczne przyjmuje się w postaci

$$\mathcal{H}_0 = \Omega_1 I_{1z} + \Omega_2 I_{2z} + J I_{1z} I_{2z}, \quad (1)$$

gdzie Ω_1 i Ω_2 są odpowiednio częstotliwościami Larmora w zewnętrznym polu magnetycznym B_0 dla pierwszego i drugiego spinu, $\Omega_k = \omega_{0k}(1 - \sigma_k)$.

Zależne od czasu zaburzenie składa się z wewnętrznego oddziaływania dipolowego $\mathcal{H}_D(t)$

$$\mathcal{H}_D(t) = \sum_{m=-2}^2 A_m F_m^*(t), \quad (2)$$

gdzie A_m są operatorami spinowymi, a $F_m(t)$ funkcjami zmiennych sieciowych i zewnętrznego oddziaływania $\mathcal{H}_B(t)$, którego Hamiltonian ma postać

$$\mathcal{H}_B(t) = - \sum_{k=1}^2 \sum_{q=-1}^1 \gamma_k I_{kq} B_q^{(k)*}(t), \quad (3)$$

gdzie $I_{kq} = (I_{k-}, I_{kz}, I_{k+})$, natomiast $B_q^{(k)}(t)$ reprezentuje przypadkowo zmienne zewnętrzne pola magnetyczne w położeniu jądra k [3, 4].

Widma MRJ

Ewolucję układu spinowego w obecności wymiany spinowej opisuje operator gęstości $\sigma(t)$, którego elementy macierzowe spełniają równanie [2, 4]

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{\alpha\beta}(t) = & -i\omega_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}(t) + \sum_{\alpha'\beta'} R_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\sigma_{\alpha'\beta'}(t) - \sigma_{0\alpha'\beta'}) \\ & + k \sum_{\mu\nu} (P_{\alpha\mu}\sigma_{\mu\nu}(t)P_{\nu\beta}^{-1} - \sigma_{\alpha\beta}(t)), \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie wielkości $R_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ stanowią elementy macierzy relaksacji Redfielda [5], natomiast elementy $\omega_{\alpha\beta} = \mathcal{H}_{0\alpha\alpha} - \mathcal{H}_{0\beta\beta}$ oznaczają częstotliwości przejść pomiędzy stanami $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ układu spinowego. Ostatnie wyrażenie uwzględnia proces wymiany spinowej [1]. Zakłada się, że stan równowagi termodynamicznej opisany jest operatorem gęstości σ_0 w postaci $\sigma_0 \approx 1 - \beta_L(\Omega_1 I_{1z} + \Omega_2 I_{2z})$, gdzie β_L jest odwrotnością temperatury sieciowej.

W przypadku uwzględnienia tylko elementów sekularnych, elementy diagonalne $\sigma(t)$ ewoluują niezależnie od elementów niediagonalnych. Ogólnie, w rozpatrywanym przypadku skorelowanych oddziaływań wszystkie cztery elementy diagonalne operatora gęstości są wzajemnie sprzężone.

Wskutek wymiany pojawia się sprzężenie pomiędzy odpowiednimi parami koherencji. Sprzężone są jednokwantowe koherencje (o rzędzie $p = 1$): $\sigma_{12}(t)$, $\sigma_{13}(t)$ i $\sigma_{24}(t)$, $\sigma_{34}(t)$ oraz zero-kwantowe ($p = 0$) $\sigma_{23}(t)$, $\sigma_{32}(t)$. Z równania (4) wynika, że poszczególne pary koherencji opisane są następującym układem równań różniczkowych

$$\begin{pmatrix} \dot{\sigma}_{\alpha\beta}(t) \\ \dot{\sigma}_{\alpha'\beta'}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{\alpha\beta} & k \\ k & a_{\alpha'\beta'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{\alpha\beta}(t) \\ \sigma_{\alpha'\beta'}(t) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$\sigma_{\gamma\delta}(t = t_0) \equiv \sigma_{\gamma\delta}(t_0),$$

gdzie

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta} &= -i\omega_{\alpha\beta} + R_{\alpha\beta\alpha\beta} - k, \\ a_{\alpha'\beta'} &= -i\omega_{\alpha'\beta'} + R_{\alpha'\beta'\alpha'\beta'} - k. \end{aligned}$$

Rozwiązanie powyższego układu równań różniczkowych można przedstawić w postaci

$$\sigma_{\alpha\beta}(t) = (A_{\alpha\beta}e^{s_1 t} + B_{\alpha\beta}e^{s_2 t})\exp\left(\frac{a_{\alpha\beta} + a_{\alpha'\beta'}}{2}t\right), \quad (6)$$

gdzie pierwiastki równania s_1 , s_2 i amplitudy $A_{\alpha\beta}$, $B_{\alpha\beta}$ odpowiednio wynoszą

$$s_{1/2} = \pm \sqrt{c_{\alpha\beta, \alpha'\beta'}^2 + k^2}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta} &= \frac{(c_{\alpha\beta, \alpha'\beta'} + s_1)\sigma_{\alpha\beta}(t_0) + k\sigma_{\alpha'\beta'}(t_0)}{s_1 - s_2}, \\ B_{\alpha\beta} &= \frac{(c_{\alpha\beta, \alpha'\beta'} + s_2)\sigma_{\alpha\beta}(t_0) + k\sigma_{\alpha'\beta'}(t_0)}{s_2 - s_1}, \end{aligned} \quad (8)$$

oraz

$$\begin{aligned} c_{\alpha\beta, \alpha'\beta'} &= \frac{a_{\alpha\beta} - a_{\alpha'\beta'}}{2} = r_{\alpha\beta, \alpha'\beta'} - i\frac{\omega_{\alpha\beta} - \omega_{\alpha'\beta'}}{2}, \\ r_{\alpha\beta, \alpha'\beta'} &= \frac{R_{\alpha\beta\alpha\beta} - R_{\alpha'\beta'\alpha'\beta'}}{2}. \end{aligned}$$

Rozwiązania dla elementów $\sigma_{\alpha'\beta'}(t)$ można łatwo znaleźć z równań (7) i (8) zmieniając odpowiednio indeksy $\alpha\beta$ na $\alpha'\beta'$. Równanie (6) opisuje czasową ewolucję zero- i jedno-kwantowych koherencji dla dowolnych warunków początkowych. Dwukwantowe koherencje zanikają eksponencjalnie, niezależnie od wymiany, z czasem relaksacji R_{1414} .

Rozpatrujemy jednowymiarowe widmo MRJ otrzymane po zastosowaniu nieselektywnego impulsu $(\pi/2)_x$. W przypadku dwuspinowego układu sygnał swobodnej precesji opisuje równanie

$$\langle I_- \rangle(t) = \sigma_{12}(t) + \sigma_{13}(t) + \sigma_{21}(t) + \sigma_{34}(t).$$

Zgodnie z przyjętą w badaniach wymiany zasadą rozpatrujemy oddzielnie przypadki wymiany wolnej, gdy $r_{I,II}^2 + k^2 < \delta^2$ oraz szybkiej, gdy zachodzi $r_{I,II}^2 + k^2 > \delta^2$, gdzie $2\delta = \Omega_1 - \Omega_2$. Wielkości

$$r_I = r_{1213} = \frac{R_{1212} - R_{1313}}{2}, \quad r_{II} = r_{2434} = \frac{R_{2424} - R_{3434}}{2},$$

przedstawiają różnice szybkości relaksacji poprzecznej pomiędzy stanami $|1\rangle, |2\rangle$ i $|1\rangle, |3\rangle$, jak również odpowiednio między stanami $|2\rangle, |4\rangle$ i $|3\rangle, |4\rangle$ układu spinowego. Powyższe, różne od zera, różnice szybkości relaksacji mogą wystąpić na skutek efektu korelacji oddziaływań dipolowego $H_D(t)$ i oddziaływania z polami zewnętrznymi $H_B(t)$, jak również korelacji wzajemnej oddziaływań $H_B(t)$.

W przypadku wolnej wymiany rejestrowany sygnał jest proporcjonalny do

$$\begin{aligned} < I_- > (t) \\ &= \frac{\omega_m}{2} \left[\left(i + \frac{k - (r_I + i\delta)m}{\sqrt{R_I}} e^{-\frac{i\varphi_I}{2}} \right) e^{\lambda_1 t} + \left(i - \frac{k - (r_I + i\delta)m}{\sqrt{R_I}} e^{-\frac{i\varphi_I}{2}} \right) e^{\lambda_2 t} \right. \\ &\quad \left. + \left(i + \frac{k + (r_{II} - i\delta)m}{\sqrt{R_{II}}} e^{-\frac{i\varphi_{II}}{2}} \right) e^{\lambda'_1 t} + \left(i - \frac{k + (r_{II} - i\delta)m}{\sqrt{R_{II}}} e^{-\frac{i\varphi_{II}}{2}} \right) e^{\lambda'_2 t} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \lambda_{1/2} &= \mp \sqrt{R_I} \sin \frac{\varphi_I}{2} + \frac{1}{2} (R_{1212} + R_{1313} - 2k) - i(\omega_m + \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_I} \cos \frac{\varphi_I}{2}), \\ \lambda'_{1/2} &= \mp \sqrt{R_{II}} \sin \frac{\varphi_{II}}{2} + \frac{1}{2} (R_{2424} + R_{3434} - 2k) - i(\omega_m - \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_{II}} \cos \frac{\varphi_{II}}{2}), \\ R_I &= \sqrt{(\delta^2 - r_I^2 - k^2)^2 + 4\delta^2 r_I^2}, \\ R_{II} &= \sqrt{(\delta^2 - r_{II}^2 - k^2)^2 + 4\delta^2 r_{II}^2}, \\ \sin \varphi_I &= -\frac{2\delta r_I}{R_I}, \\ \sin \varphi_{II} &= \frac{2\delta r_{II}}{R_{II}}, \end{aligned}$$

$$2\omega_m = \Omega_1 + \Omega_2, \quad m = \frac{\delta}{\omega_m}.$$

Widmo składa się z czterech linii rezonansowych o częstotliwościach

$$\begin{aligned} \omega_m + \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_I} \cos \frac{\varphi_I}{2}, \\ \omega_m - \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_{II}} \cos \frac{\varphi_{II}}{2}. \end{aligned}$$

Dodatkowy wkład do położenia linii, jak również do kształtu linii pochodzi od różnic szybkości relaksacji określonej odpowiednio przez r_I i r_{II} .

W przypadku szybkiej wymiany otrzymujemy wyrażenie

$$\begin{aligned} < I_- > (t) \\ &= \frac{i\omega_m}{2} \left[\left(1 + \frac{k - (r_I + i\delta)m}{\sqrt{R_I}} e^{-\frac{i\varphi_I}{2}} \right) e^{\lambda_1 t} + \left(1 - \frac{k - (r_I + i\delta)m}{\sqrt{R_I}} e^{-\frac{i\varphi_I}{2}} \right) e^{\lambda_2 t} \right. \\ &\quad \left. + \left(1 + \frac{k + (r_{II} - i\delta)m}{\sqrt{R_{II}}} e^{-\frac{i\varphi_{II}}{2}} \right) e^{\lambda'_1 t} + \left(1 - \frac{k + (r_{II} - i\delta)m}{\sqrt{R_{II}}} e^{-\frac{i\varphi_{II}}{2}} \right) e^{\lambda'_2 t} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{1/2} &= \pm \sqrt{R_I} \cos \frac{\phi_I}{2} + \frac{1}{2}(R_{1212} + R_{1313} - 2k) - i(\omega_m + \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_I} \sin \frac{\phi_I}{2}), \\
\lambda'_{1/2} &= \pm \sqrt{R_{II}} \cos \frac{\phi_I}{2} + \frac{1}{2}(R_{2424} + R_{3434} - 2k) - i(\omega_m - \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_{II}} \sin \frac{\phi_{II}}{2}), \\
R_I &= \sqrt{(-\delta^2 + r_I^2 + k^2)^2 + 4\delta^2 r_I^2}, \\
R_{II} &= \sqrt{(-\delta^2 + r_{II}^2 + k^2)^2 + 4\delta^2 r_{II}^2}, \\
\sin \phi_I &= \frac{2\delta r_I}{R_I}, \\
\sin \phi_{II} &= -\frac{2\delta r_{II}}{R_{II}}.
\end{aligned}$$

Stąd możemy również określić cztery położenia, raczej słabo rozdzielonych (nakrywających się), linii rezonansowych

$$\begin{aligned}
\omega_m + \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_I} \sin \frac{\phi_I}{2}, \\
\omega_m - \frac{J}{2} \mp \sqrt{R_{II}} \sin \frac{\phi_{II}}{2}.
\end{aligned}$$

Dla każdej pary z powyższego zbioru linie występują z przeciwnymi fazami, przy czym obie mają na ogół różne szerokości i amplitudy. Widmo powinno więc wykazywać, zależną od temperatury, charakterystyczną asymetrię. Wystąpienie tych efektów jest uwarunkowane istnieniem różnych szybkości relaksacji koherencji sprzężonych dzięki wymianie spinowej. Wartości $r_{I/II}$ ($r_I \neq r_{II}$) będą różne od zera, jeśli zaburzenia $\mathcal{H}_B(t)$ dla obu spinów są różne (dla jednego spinu to zaburzenie może nie występować). Natomiast, gdy zaburzenia te są identyczne dla obu spinów, wtedy $r_I = r_{II}$. W przypadku tzw. maksymalnego zwężenia lub nieobecności korelacji oddziaływań $\mathcal{H}_D(t)$ i $\mathcal{H}_B(t)$ obie różnice szybkości relaksacji są równe zero.

Literatura

- [1] J.I. Kaplan, J. Chem. Phys., **28**, 278 (1958), **29**, 462 (1958)
- [2] A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [3] M. Goldman, "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [4] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [5] A.G. Redfield, IBM J. Research and Development, **1**, 1 (1957).

A. Birczyński, Z. T. Lalowicz

Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego w Krakowie

L. P. Ingman, M. Punkkinen, E. E. Ylinen

Wihuri Physical Laboratory and Department of Physical Sciences,

University of Turku, SF-20500 Turku, Finlandia



PL9801025

1. Wstęp

Nadchloran amonowy (NH_4ClO_4) krystalizuje w układzie rombowym z grupą przestrzenną $Pnma$ [1] i jest kryształem, w którym jon amonowy ma niską symetrię punktową otoczenia i stosunkowo małą barierę aktywacji wynoszącą około $3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [2, 3, 4].

W temperaturach helowych jon amonowy tuneluje i znana jest struktura podstawowego poziomu torsyjnego (PPT): A—T—T—T—E oraz wartości rozszczepień tunelowych wyznaczone przy pomocy nieelastycznego rozpraszania neutronów [5] oraz czasu relaksacji T_1 [6]. Z danych dotyczących struktury PPT można wyznaczyć parametry tunelowania, które są przydatne przy definiowaniu hamiltonianu tunelowania. Parametry tunelowania oznaczają częstość tunelowania wokół poszczególnych osi symetrii jonu amonowego: czterech osi trójkrotnych (C_3) i trzech osi dwukrotnych (C_2), a ich wartości zależą od kształtu bariery potencjału, w jakim znajduje się jon amonowy. Dlatego też w potencjale o niskiej symetrii poszczególne osie, np. trójkrotne, charakteryzowane są różnymi parametrami związanymi z określonymi ich położeniami w kryształ. W związku z tym istnieją cztery różne zestawy parametrów, dla których otrzymuje się strukturę PPT zmierzoną dla nadchloranu amonowego [7]. Interpretacja widm MRJ w temperaturze helowej dla polikrystalicznej próbki nadchloranu amonowego przy założeniu, że jon amonowy tylko tuneluje, nie odpowiadała wynikom doświadczalnym. Dopiero hipoteza o dodatkowym, obok tunelowania, ruchu (szybka rotacja wokół jednej C_3) dała widma zgodne z wynikami doświadczalnymi [8]. Model ten budzi jednak wątpliwości, ponieważ bariera potencjału dla wszystkich osi C_3 jest zbyt wysoka, by taka reorientacja była możliwa.

Celem niniejszych badań było dokładniejsze zbadanie i wyjaśnienie tej hipotezy. Pomiary zostały wykonane na monokryształe nadchloranu amonowego, co pozwoliło na dokładniejsze zbadanie dynamiki jonu amonowego w tej substancji.

2. Opis eksperymentu

Pomiary widm MRJ wykonano na monokryształe nadchloranu amonowego w zakresie temperatur $2.1 \div 25$ K przy częstoci rezonansowej $\nu_0 = 22.5$ MHz. Zewnętrzne pole $\vec{B}_0$ leżało w płaszczyźnie *ac* kryształu. Zmierzono widma dla kilku orientacji od $\vec{B}_0 \parallel c$ do $\vec{B}_0 \parallel a$. Otrzymane linie mają kształt gausowski. Ze zmianą orientacji zmienia się szerokość połówkowa oraz drugi moment widm (rys. 1.). Dla ustalonej orientacji szerokość połówkowa w wyższych temperaturach zmienia się, a ogony widma zanikają. Prowadzi to do zmniejszenia drugiego momentu.

3. Modele dynamiki molekularnej

W interpretacji widm rozpatrujemy hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_T + \tilde{\mathcal{H}}_D + \tilde{\mathcal{H}}_{pN},$$

gdzie poszczególne składniki oznaczają hamiltonian zemanowski, hamiltonian tunelowania, część sekularną hamiltonianu oddziaływania dipolowego między protonami wewnątrz jonu NH_4^+ oraz część sekularną hamiltonianu oddziaływania dipolowego między protonami i jądrem azotu wewnątrz jonu amonowego. Dwa ostatnie człony mają następującą postać:

$$\tilde{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_H^2 \hbar}{r^3} \sum_{i < j} [I_z^{(i)} I_z^{(j)} - \frac{1}{4} (I_+^{(i)} I_-^{(j)} + I_-^{(i)} I_+^{(j)})] A_{ij},$$

gdzie $A_{ij} = 1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij}$,

Θ_{ij} - kąt między wektorem łączącym i-ty i j-ty proton a polem $\vec{B}_0$

oraz

$$\tilde{\mathcal{H}}_{pN} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\gamma_H \gamma_N \hbar}{d^3} \sum_{i < j} I_z^{(i)} S_z A_i,$$

gdzie $A_i = 1 - 3 \cos^2 \Theta_i$,

Θ_i - kąt między wektorem łączącym jądro azotu z i-tym protonem a polem $\vec{B}_0$.

Interpretacja wyników opiera się na tym, że jon amonowy tuneluje dając strukturę PPT znaną z innych pomiarów. Taki model ruchu nie daje jednak zgodności z wynikami doświadczalnymi. Dlatego założono, że jon NH_4^+ wykonuje dodatkowy ruch. Rozpatrzono cztery modele: 1. przeskok o 120° wokół jednej osi C_3 , 2. przeskok wokół jednej osi C_3 między dwoma pozycjami położonymi o kąt ξ wokół położenia równowagi, 3. przeskok wokół jednej osi C_3 między trzema pozycjami: dwie, jak w punkcie 2. i położenie równowagi, 4. oscylacje wokół jednej osi C_3 o amplitudzie kątowej ξ .

Hamiltonian $\mathcal{H}$, a właściwie jego część $\tilde{\mathcal{H}}_D + \tilde{\mathcal{H}}_{pN}$, zależy od położenia jonu amonowego w przestrzeni. Jeżeli ruch wg któregoś z czterech powyższych modeli będzie bardzo szybki, to hamiltonian można zastąpić hamiltonianem efektywnym, który jest średnią z wszystkich możliwych

położen jonu amonowego. Ponieważ uśrednieniu podlega tylko część przestrzenna (a nie spinowa), więc w wyrażeniach na hamiltonian $\tilde{\mathcal{H}}_D + \tilde{\mathcal{H}}_{pN}$ należy zamienić współczynniki: A_{ij} i A_i na wartości uśrednione po szybkim ruchu: $\bar{A}_{ij}$ i $\bar{A}_i$. Dla poszczególnych modeli mają one następującą postać:

1. np. dla osi $C_3^{(1)}$

$$\bar{A}_{12} = \bar{A}_{13} = \bar{A}_{14} = \frac{1}{3}(A_{12} + A_{13} + A_{14}) \text{ i } \bar{A}_{23} = \bar{A}_{24} = \bar{A}_{34} = \frac{1}{3}(A_{23} + A_{24} + A_{34})$$

oraz

$$\bar{A}_1 = A_1 \text{ i } \bar{A}_2 = \bar{A}_3 = \bar{A}_4 = \frac{1}{3}(A_2 + A_3 + A_4),$$

2. w tym przypadku współczynniki A_{ij} i A_i są funkcją kąta ξ i mamy

$$\bar{A}_{ij} = \frac{1}{2}[A_{ij}(\xi) + A_{ij}(-\xi)] \text{ i } \bar{A}_i = \frac{1}{2}[A_i(\xi) + A_i(-\xi)],$$

3. podobnie jak w punkcie 2.

$$\bar{A}_{ij} = \frac{1}{3}[A_{ij}(\xi) + A_{ij}(0) + A_{ij}(-\xi)] \text{ i } \bar{A}_i = \frac{1}{3}[A_i(\xi) + A_i(0) + A_i(-\xi)],$$

4. zakładamy, że oscylacje są harmoniczne, tzn. kąt obrotu wokół danej osi $C_3^{(k)}$ γ zmienia się

w czasie wg wzoru: $\gamma = \xi \sin \frac{2\pi}{T} t$ i mamy

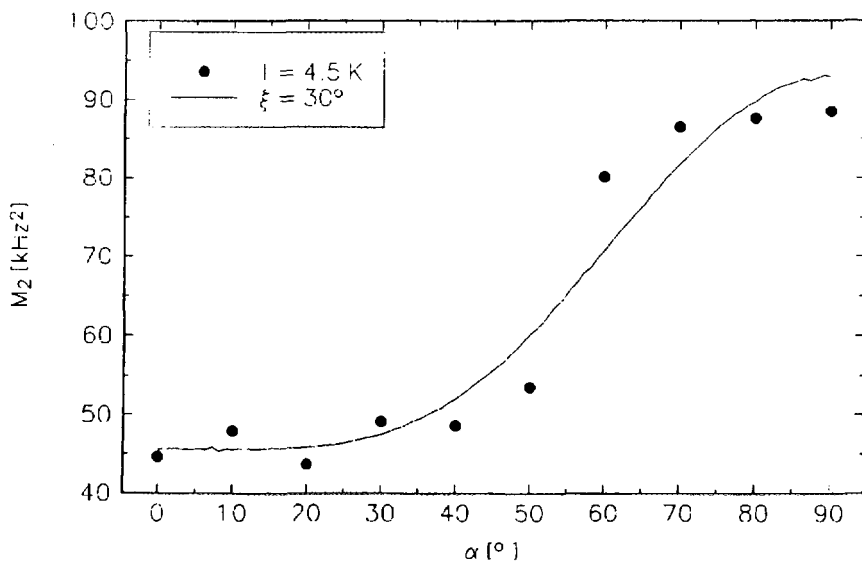
$$\bar{A}_{ij} = \frac{1}{T} \int_0^T A_{ij}(\gamma) dt \text{ i } \bar{A}_i = \frac{1}{T} \int_0^T A_i(\gamma) dt.$$

Symulacje widm MRJ wykonane dla czterech powyższych modeli nie dają zadowalających dopasowań do widm doświadczalnych. Najlepsze dopasowanie dostajemy dla modelu 2. dla osi $C_3^{(1)}$ i $C_3^{(2)}$ przy kącie $\xi = 40^\circ$. Kąt ten wydaje się jednak za duży. Należy przy tym zwrócić uwagę na to, że przy poszukiwaniu dopasowań tylko dwa zestawy parametrów tunelowania dawały dobre rezultaty, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla ND_4ClO_4 [9].

Ponieważ osie $C_3^{(1)}$ i $C_3^{(2)}$ są krystalograficznie równoważne, założono w następnym etapie, że jon NH_4^+ przeskakuje wokół obydwu osi. Uśrednienie hamiltonianów $\tilde{\mathcal{H}}_D$ i $\tilde{\mathcal{H}}_{pN}$ przedstawia się następująco. Niech $R_i(\xi)$ oznacza operator obrotu wokół osi $C_3^{(i)}$ o kąt ξ . Tworzymy cztery operatory: $R_2(\xi)R_1(\xi)$, $R_2(-\xi)R_1(\xi)$, $R_2(\xi)R_1(-\xi)$ i $R_2(-\xi)R_1(-\xi)$. W wyniku działania każdego z tych operatorów na jon amonowy zmieniamy jego położenie i odpowiadające temu położeniu wartości $A_{ij}^{(k)}$ i $A_i^{(k)}$, gdzie $k = 1 \div 4$ numeruje kolejno cztery powyższe operatory. Średnie wartości mają wtedy następującą postać:

$$\bar{A}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_k A_{ij}^{(k)} \text{ i } \bar{A}_i = \frac{1}{4} \sum_k A_i^{(k)}.$$

Dla tak zdefiniowanych hamiltonianów policzono widma i zależność kątową $M_2(\alpha)$, gdzie α jest kątem między osią c kryształu i polem $\vec{B}_0$. Najlepsze dopasowanie otrzymano dla $\xi = 30^\circ$ (rys. 1.).



Rys. 1. Zależność drugiego momentu widma dla NH_4ClO_4 od orientacji w temperaturze 4.5 K: doświadczenie (punkty), model przeskoków wokół dwu osi o kąt $\xi = 30^\circ$ (linia ciągła).

LITERATURA

1. C. S. Choi, H. J. Prask and E. Price, J. Chem. Phys. **61**, 3523 (1974)
2. R. Ikeda and C. A. McDowell, Chem. Phys. Letters **14**, 389 (1972)
3. W. Güttler and J. U. von Schütz, Chem. Phys. Letters **20**, 133 (1973)
4. J. W. Riehl, R. Wang and H.W. Bernard, J. Chem. Phys. **58**, 508 (1973)
5. M. Prager and W. Press, J. Chem. Phys. **75**, 494 (1981)
6. M. Punkkinen and J. P. Pyy, Phys. Fenn. **10**, 215 (1975)
7. A. Birczyński, Praca doktorska, Kraków, 1990
8. Z. T. Lalowicz, C. A. McDowell and P. Raghunathan, J. Chem. Phys. **68**, 852 (1978)
9. A. Birczyński, Z. T. Lalowicz, L. P. Ingman, M. Punkkinen and E. E. Ylinen, Solid State Nucl. Magn. Reson. **1**, 329 (1992)



SPIN RELAXATION IN OXYGEN EVOLVING COMPLEX

J. S. Blicharski*, W. Blicharski**, D. Stehlik***

titute of Physics, Jagellonian University, Kraków

** Institute of Molecular Biology, Jagellonian University, Kraków, Poland

*** Physics Department, Free University Berlin, Berlin, Germany

In the oxygen evolving complex (OEC) of photosynthetic membranes the paramagnetic Kok-state S_2 involves manganese ions MnIII with electron spin $S_1 = 2$ and MnIV with spin $S_2 = 3/2$, which play an important role [1]. They form dimers with antiparallel spins (antiferromagnetic coupling) having total spin $S = 1/2$ [2]. This effective spin S interacts with an external magnetic field B_0 (Zeeman interaction expressed by $\mathbf{g}$ tensor) and with nuclear spins $I_k = 5/2$, ($k = 1, 2$) of ^{55}Mn (hyperfine interactions expressed by $\mathbf{A}_k$ tensors) and possibly with another spin $\mathbf{X}$ by a dipole-dipole interaction. Assuming for simplicity that the tensors $\mathbf{g}$ and $\mathbf{A}_k$ are axially symmetric, with a common symmetry axis, in the presence of anisotropic molecular reorientations and paramagnetic relaxation for spins $\mathbf{X}$ one can obtain theoretical expressions for the spin-lattice and spin-spin relaxation times T_1 and T_2 respectively for spins S in a weak collision approximation. Using these theoretical expressions with reasonable parameters one can simulate value and temperature dependence of the relaxation times for different hyperfine lines of the EPR spectrum, which can be compared with experimental data [3,4]. The results of these simulations for T_1 and T_2 are presented in Fig. 1 and Fig. 2.

The extended theory and expressions for T_1 and T_2 will be published elsewhere.

This paper was partially supported by the Research Grant KBN 221419102 (Poland).

References

- [1] G. C. Dismukes, Y. Sidener, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 274 (1981)
- [2] Ö. Hansson, L. E. Andréasson, *Biochim. Biophys. Acta*, **679**, 261 (1982)
- [3] R. J. Pace, P. J. Smith, R. Bramley, D. Stehlik, *Biochim. Biophys. Acta*, **1058**, 161 (1991)
- [4] G. A. Lorigan, R. D. Britt, *Biochemistry*, **33**, 12072 (1994)

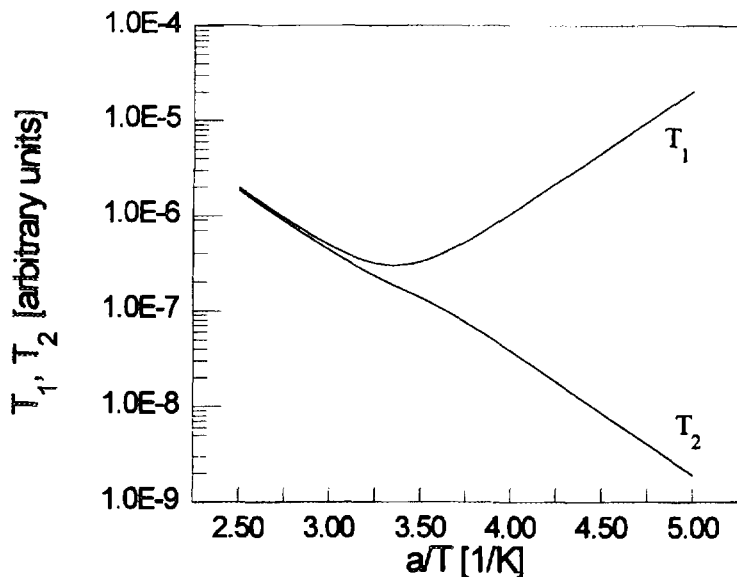


Fig. 1. Temperature dependence of T_1 and T_2 in arbitrary units for a selected hyperfine line with $m_1=m_2=-5/2$ of spin S at resonance frequency 10 GHz ($a=\text{const}$).

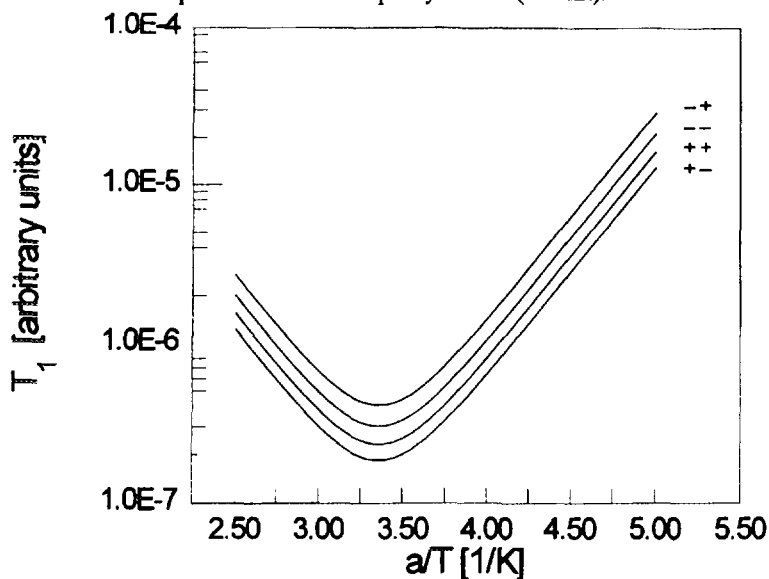


Fig. 2. Temperature dependence of T_1 in arbitrary units for four selected hyperfine lines with $m_1 = \pm 5/2$ and $m_2 = \pm 5/2$ (signs marked above).



PL9801027

PROCESY RELAKSACJI SPINOWEJ W UKŁADZIE KUL MAGNETYCZNYCH

J.S. Blicharski, D. Kruk

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

W pracy rozważono procesy relaksacji spinowo - spinowej i spinowo - sieciowej dla spinów jądrowych $\vec{I}$ w obecności oddziaływania dipolowego z kulami magnetycznymi zawierającymi spiny $\vec{S}$. Uwzględniono równoczesny wpływ izotropowej dyfuzji translacyjnej spinów $\vec{I}$ rozważanego układu oraz dyfuzji rotacyjnej i procesów relaksacji dla spinów $\vec{S}$ na czasy relaksacji spinów pierwszego rodzaju. Szybkości relaksacji dla spinów $\vec{I}$ można przedstawić w postaci rozwinięcia na gęstości spektralne dla sferycznych harmonik rzędu 1:

$$\frac{1}{T_Q} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_p a_{lmp}^{(Q)} J_{lmp}(\omega_{mp}) \quad \text{gdzie } Q=1,2$$

Gęstości spektralne rzędu M mają następującą formę:

$$J_M(\omega) \propto \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{\binom{l-m+2+M}{2+M} \binom{l+m+2-M}{2-M}}{(2l+1)(2l+3)} \epsilon^{2l+3} * \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{J_{l+3/2}^2(x) dx}{(1/\tau_l + x^2/\tau_l - i\omega)x}$$

gdzie $J_{l+3/2}$ jest połówkową funkcją Bessela, parametr ϵ zależy od stosunku rozmiarów cząstek zawierających oba rodzaje spinów i jest wielkością rzędu 0.2 - 0.5, czas τ_l jest tzw. translacyjnym czasem korelacji, którego zmianę z temperaturą opisuje wyrażenie:

$$\tau_l = \tau_0 \exp(E_b * 1000 / T),$$

natomiast rotacyjne czasy korelacji τ_l są dane przez:

$$\frac{1}{\tau_l} = l(l+1)D_{r0} \exp(-E_a * 1000 / T) + \frac{1}{\tau_s}$$

parametr D_{r0} jest tzw. współczynnikiem dyfuzji rotacyjnej, a τ_s czasem korelacji dla relaksacji paramagnetycznej spinów $\vec{S}$.

szybkości relaksacji spinowo - sieciowej i spinowo - spinowej są dla układu różnych spinów dane zależnościami:

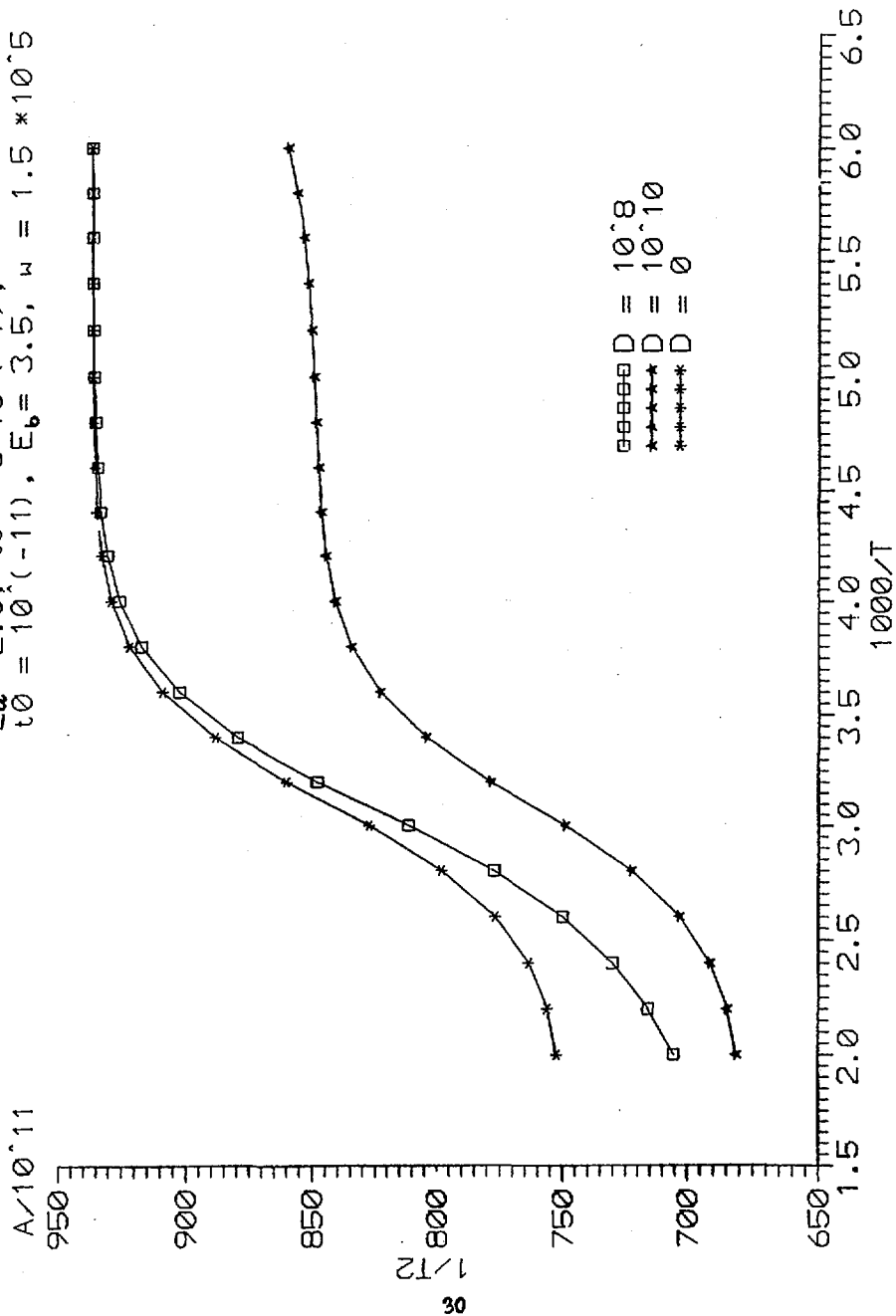
$$\frac{1}{T_1} = A[J_0(\omega_r) + 3J_1(\omega_r) + 6J_2(\omega_r)]$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{A}{2}[4J_0(0) + J_0(\omega_r) + 3J_1(\omega_r) + 6J_1(\omega_r) + 6J_2(\omega_r)]$$

W pracy zamieszczono symulacje komputerowe zależności temperaturowych i dyspersyjnych szybkości relaksacji dla różnych wartości parametrów charakteryzujących dynamikę molekularną układu. Szczególnie uwzględniono wpływ wartości współczynnika dyfuzji rotacyjnej i czasu korelacji dla relaksacji paramagnetycznej na otrzymane wyniki.

Literatura:

1. H.C. Torrey, Phys. Rev. 92, 962 (1953)
2. A. Abragam "The Principles Of Nuclear Magnetism", Oxford, 1961
3. H. Pfeifer, Z.Naturforsch. 17a, 279 (1962)
4. J.F. Harman, B. H. Muller, Phys. Rev. 182, 400, (1969)
5. L. P. Hwang, J. H. Freed Phys. Rev. 63, 4017 (1975)
6. J.P. Albrand, M. C. Taleb, P.H. Fries J. Chem. Phys 78, 5809 (1983)
7. P. Gallis, S.H. Koenig, Magn. Reson. Med. 5, 323 (1987)
8. S. Cerdan, H.R. Loetcher Magn. Reson. Med. 12 151 (1989)

$$E_0 = 2.0, t_s = 5 \times 10^7 (-7), E_6 = 1.5 \times 10^5$$


Książka o nowej metodzie diagnostycznej

Książka poświęcona jest metodzie tworzenia obrazów wnętrza ciała ludzkiego w oparciu o magnetyczny rezonans jądrowy.

Przeznaczona jest dla osób chcących gruntownie zrozumieć zasadę metody, a znających fizykę i matematykę jedynie na poziomie szkoły średniej. Jest to więc książka dla dociekliwych lekarzy, pracowników technicznych w służbie zdrowia i studentów.

NOWOŚĆ!

Wydawnictwo Instytutu Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Kraków 1995



88 stron, 45 ilustracji
ISBN 83-902980-0-7

Jacek W. Henneł

Instytut Fizyki Jądrowej
im. H. Niewodniczańskiego
w Krakowie

Teresa Kryst-Widzowska

Instytut Psychiatrii i Neurologii
w Warszawie

**Na czym polega
tomografia
magnetyczno-rezonansowa ?**
Zasada i przykłady zastosowań w medycynie

Kraków 1995

Wydawca: Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków
fax (0-12) 37 54 41

Konto bankowe: BPH IV O/Kraków, Nr 323415-1573

Książka tłumaczy następujące zagadnienia:

podstawy fizyczne, transformacja Fouriera, magnetyzacja jądrowa, relaksacja, precesja magnetycznych momentów jądrowych, magnetyczny rezonans jądrowy, echo spinowe, zdejmowanie obrazu, obliczanie obrazu, regulacja kontrastu, angiografia, spektroskopia zlokalizowana, wskazania i przeciwwskazania.

Zrozumienie tych zagadnień ułatwiają przejrzyste rysunki z objaśnieniami. Książka zawiera też szereg obrazów ilustrujących możliwości metody.

Do nabycia w księgarniach i sprzedaży wysyłkowej

Książkę wysyłamy po wpłaceniu 9,- zł na podane wyżej konto. Do książki załączamy rachunek. Hurtowniom i księgarniom udzielamy rabatu.

$E_a = 1.5 \text{ ts} = 10^7(-7), t_0 = 10^7(-12), E_a = 4.0, u = 1.5 \cdot 10^5$

$A \cdot 10^{11}$

190

180

170

$1/T^2$

32

150

140

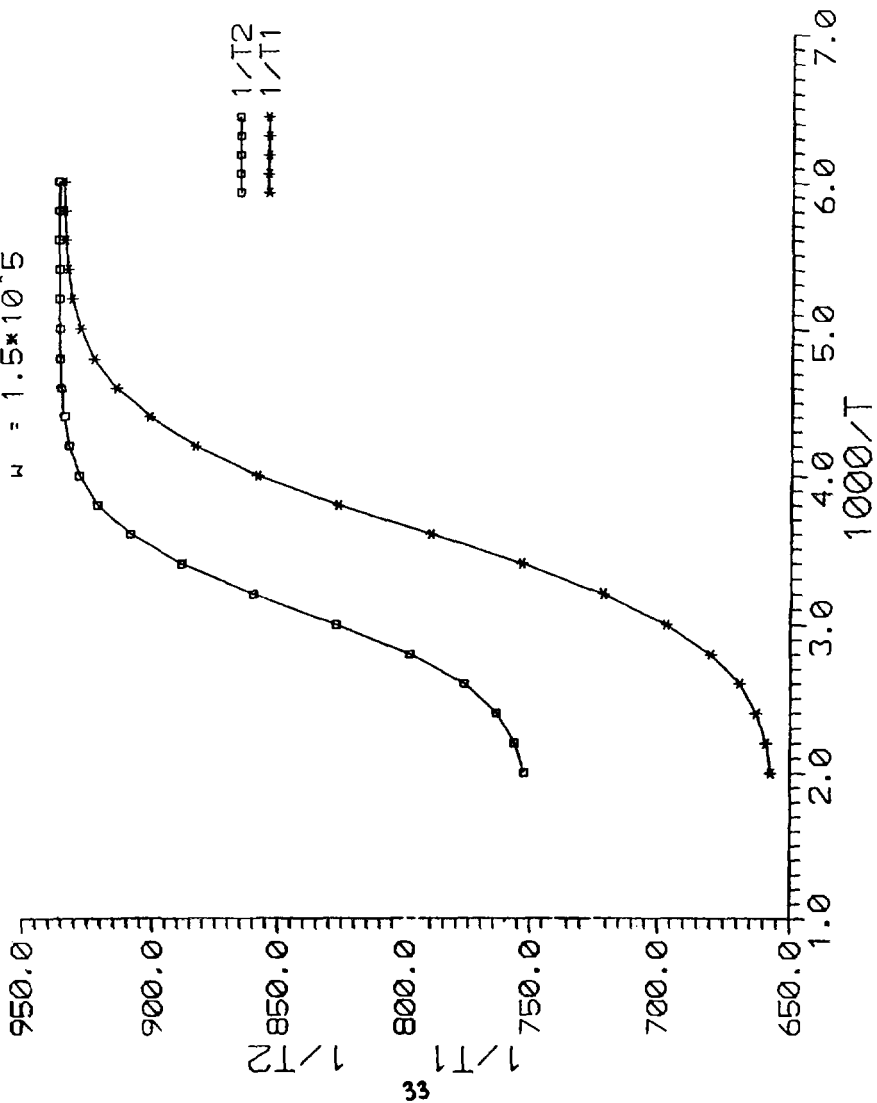
130

$D_{r_0} = 0$
 $D_{r_0} = 10^8$
 $D_{r_0} = 10^{10}$

$1000/T$

1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5

$D_v = 0$, $E_a = 2.0$, $t_s = 5 \times 10^{-7}$
 $t_0 = 10^{-11}$,
 $\mu = 1.5 \times 10^{-5}$

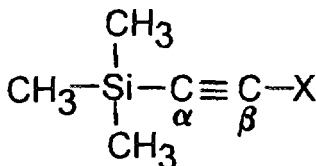


ANALIZA DANYCH RELAKSACYJNYCH DLA JĄDER ^{13}C MOLEKUŁY (BROMOETYNYLO)TRIMETYLOSILANU W ROZTWORZE

ANDRZEJ EJCHART *Universität Bayreuth, LS Biopolymere
Universitätstrasse 30, 95447 Bayreuth, Germany*
ADAM GRYFF-KELLER *Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny,
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,*

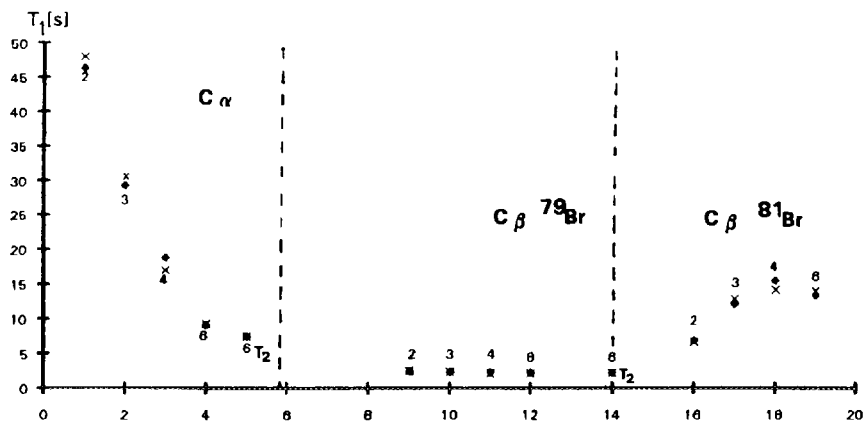


PL9801028



RYS1. (Bromoetynylo)trimetylosilan $\text{C}\alpha$ i $\text{C}\beta$

Wyniki pomiarów relaksacyjnych dla jąderek ^{13}C molekuł tytułowego związku w roztworze w CDCl_3 badanych w temperaturze 30°C przy czterech natężeniach pola magnetycznego przedstawione są na rys.2. Wartości współczynników wzmocnienia Overhausera wskazują, że relaksacja jąderek ^{13}C grup metylowych badanego związku przebiega głównie według mechanizmu dipolowego wynikającego z oddziaływania C-H. Natomiast udział tego mechanizmu w relaksacji jąderek ^{13}C części acetylenowej jest znikomo mały. Szybkość relaksacji tych jąderek zależy od natężenia pola magnetycznego co wskazuje na mechanizm wynikający z anizotropii ekranowania lub mechanizm SC-wynikający z oddziaływania skalarnego C-Br i szybkiej relaksacji kwadrupolowej jąderek bromu. Ze względu na spodziewaną różnicę wielkości stałych sprzężenia skalarnego można oczekiwać, że drugi z tych mechanizmów będzie efektywniejszy dla $\text{C}\beta$. Istotnie w przypadku tego węgla odrost magnetyzacji po nasyceniu lub inwersji ma przebieg dwueksponencyjny, co jest spowodowane różną efektywnością mechanizmu SC w izotopomerach zawierających ^{79}Br i ^{81}Br . Analiza kształtu tego typu krzywych umożliwia wyznaczenie dwóch czasów relaksacji podłużnej. W przypadku $\text{C}\alpha$ możliwe było jedynie wyznaczenie średniego czasu relaksacji dla obu izotopomerów. Uwzględniając własności jąderek ^{79}Br i ^{81}Br , a także znane z innych pomiarów anizotropie ekranowania jąderek $\text{C}\alpha$ i $\text{C}\beta$ na podstawie danych relaksacyjnych wyznaczyliśmy szereg parametrów spektroskopowych i współczynnik dyfuzji $D_\perp$ określający szybkość reorientacji badanej molekuły w roztworze. Szybkość rotacji wewnętrznej grup metylowych, D_i , obliczyliśmy na podstawie szybkości relaksacji dipolowej jąderek ^{13}C tych grup zakładając, że współczynnik $D_{||}$ jest taki sam jak odpowiedni współczynnik dla molekuły etynylotrimetylosilanu. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi dla podobnych molekuł.



RYS2. Doświadczalne i wynikające z optymalizacji czasy relaksacji acetylenowych jąder ^{13}C (bromoetynylo)trimetylosilanu po wyeliminowaniu mechanizmu dipolowego ($\eta(\text{C}\alpha)=0.14-0.02$; $\eta(\text{C}\beta)=0.00$. Dla jąder ^{13}C grup metylowych otrzymano : $T_1=8.1$ s, $\eta=1.7$).

TABLICA 1. Wyniki analizy danych relaksacyjnych .

Izotopomer	$^1J_{\text{CBr}}$ [Hz]	$^2J_{\text{CBr}}$ [Hz]	$T_{1\text{Br}}$ [s]	e^2Qq/h [MHz]	$D_{\perp}$ [s ⁻¹]	$D_{\parallel}^*$ [s ⁻¹]
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}^{79}\text{Br}$	262	52	$5.9 \cdot 10^{-8}$	587	$1.33 \cdot 10^{10}$	$3.0 \cdot 10^{10}$
$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}^{81}\text{Br}$	283	56	$8.6 \cdot 10^{-8}$	485	$1.33 \cdot 10^{10}$	$3.0 \cdot 10^{10}$

*Przy założeniu $D_{\parallel}=4.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

STANOWISKO POMIAROWE DO BADAŃ NQR I EPR.

M.Chorowski, G.Strychalski, S.Trojanowski, J.Kasprzak*

Kriosystem sp. z o.o., Wrocław

*Uniwersytet A.Mickiewicza, Poznań



PL9801029

Pomiar NQR.

Jądrowy rezonans kwadrupolowy NQR polega na rezonansowej absorpcji lub emisji fal elektromagnetycznych podczas przejść między poziomami jąder atomowych, indukowanych przez zmienne pole magnetyczne. NQR można obserwować tylko dla materiałów w stanie stałym, zawierających jądra posiadające moment kwadrupolowy. W wyniku badań widm NQR i czasów jądrowej relaksacji kwadrupolowej, a w szczególności zależności temperaturowych tych parametrów uzyskuje się informacje o szeroko pojętej dynamice sieci krystalicznej.

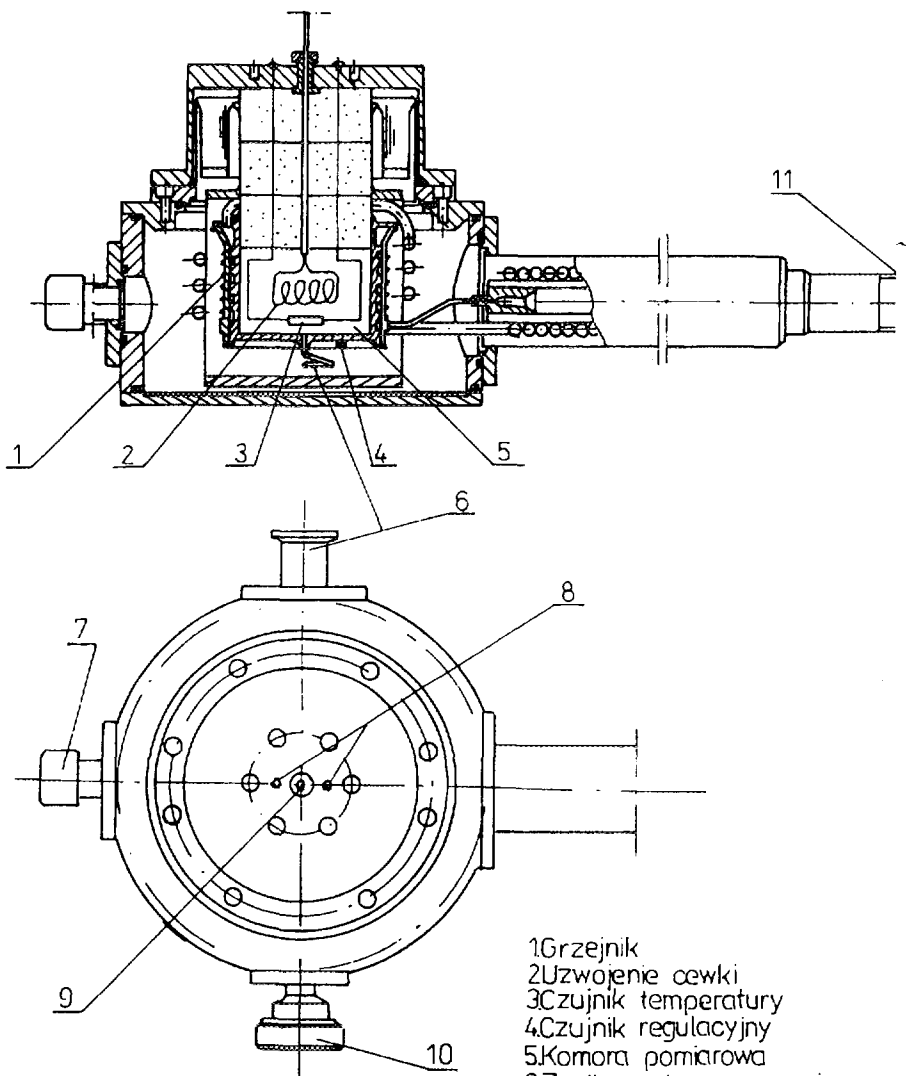
Konieczność prowadzenia badań temperaturowych parametrów NQR wymagała zaprojektowania i wykonania kriostatów pozwalających na stabilizację temperatury próbki w szerokim zakresie. Ponieważ współczynnik temperaturowy częstości NQR jest zwykle rzędu 104 Hz/deg, wymagana jest wysoka stabilność temperatury (nie gorsza niż 0,1 K). Czas prowadzenia pomiaru NQR w ustalonej temperaturze może sięgać wielu godzin.

Na rysunku 1. pokazano schemat przepływowego kriostatu badawczego do prowadzenia pomiarów NQR. Kriostat może być zasilany LN2 lub LHe. Kriostat charakteryzuje się następującymi parametrami technicznymi:

1. Zakres temperatury pracy 10 - 350 K /LHe/, 70 - 350 K /LN2/
2. Regulacja temperatury w całym zakresie pracy
3. Stabilność temperatury próbki lepsza niż 0,1 K, przy współpracy z regulatorem temperatury KSE-94
4. Zerowy gradient temperatury w całej objętości próbki, uzyskany dzięki wymianie ciepła poprzez hel gazowy
5. Ekranowanie próbki poprzez aluminiowy korpus kriostatu ze względu na niski poziom sygnałów NQR - często poniżej 1 uV
6. Niewielka odległość pomiędzy cewką i zewnętrznym kondensatorem tworzącym obwód rezonansowy, co zapewnia dobry stosunek L/C
7. Komora pomiarowa wykonana z materiałów niemagnetycznych

Pełne stanowisko pomiarowe do badań NQR pokazano na rysunku 2. Kriostat 1 jest zasilany poprzez lewar 2 ciekłym helem lub azotem znajdującym się w naczyniu Dewara 3. Przepływ cieczy przez kriostat spowodowany jest nadciśnieniem panującym w zbiorniku Dewara, lub poprzez podciśnienie wytworzone przez pompę próżniową 4. Zastosowanie pompy próżniowej pozwala na uzyskanie niższych temperatur pracy ze względu na obniżenie ciśnienia par nad cieczą kriogeniczną wrzącą w wymienniku ciepła kriostatu. Próbką jest chłodzona za pośrednictwem helu gazowego, który wypełnia komorę pomiarową. Hel gazowy jest doprowadzany do komory badawczej kriostatu z butli lub balonu 6.

Stabilizacja temperatury jest uzyskiwana dzięki regulatorowi temperatury 5. Na wymienniku ciepła kriostatu zamontowany jest czujnik temperatury oraz grzejnik współpracujący z regulatorem. Regulator KSE94 jest sterowanym cyfrowo przyrządem umożliwiającym



- 1 Grzejnik
- 2 Uzwojenie cewki
- 3 Czujnik temperatury
- 4 Czujnik regulacyjny
- 5 Komora pomiarowa
- 6 Zasilanie komory pomiarowe
helem gazowym
- 7 Zawór próżniowy
- 8 Przepust elektryczny
- 9 Przepust elektryczny
- 10 Przepust elektryczny
- 11 Wejście lewara

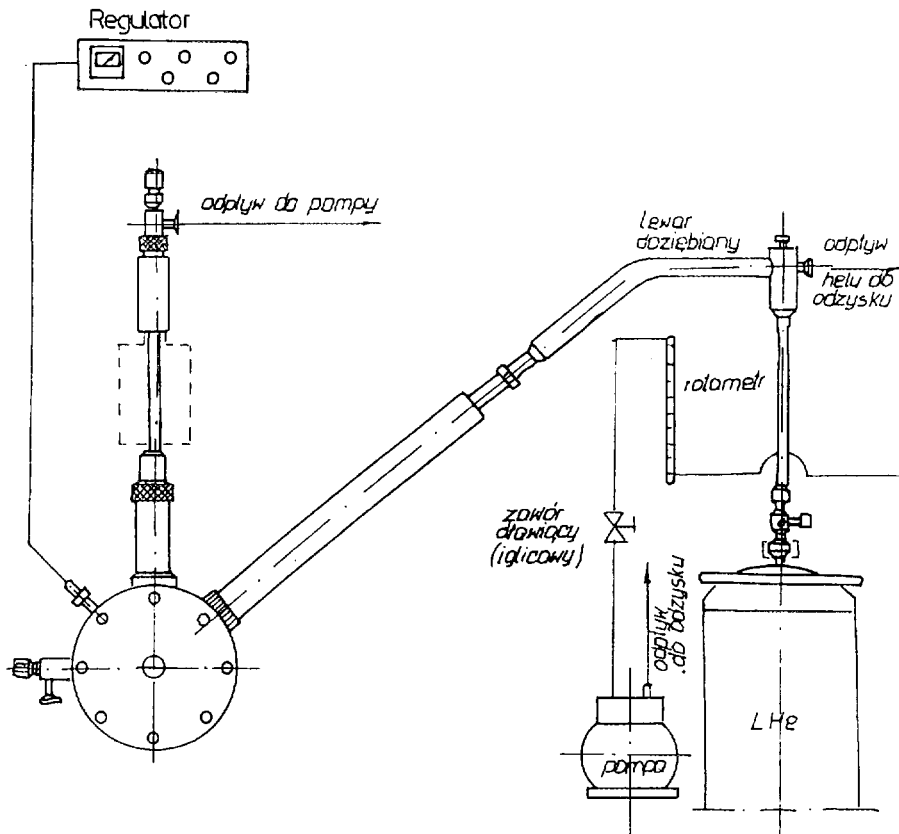
Rys.1

Kriostat do pomiarów NQR został zaprojektowany i wykonany w 1994 roku.



Pomiar EPR.

Rysunek 3 przedstawia kriostat przepływowy zamontowany w stanowisku badawczym do pomiarów EPR. Badana próbka chłodzona jest cieczą lub parami i znajduje się w izolowanej próżniowo rurce szklanej umieszczonej we wnęce rezonansowej. Po przejściu przez wymiennik ciepła wyposażony w grzejnik i czujnik temperatury, ciecz kriogeniczna lub jej pary chłodzą próbkę, a następnie zostają rozdzielone na dwa strumienie. Część par wraca poprzez kriostat i lewar dochładzany, pozostałe pary zostają odprowadzone przez wylot znajdujący się nad wnęką rezonansową. Kriostat pracuje w analogicznym układzie pomiarowym jak kriostat NQR.



Rys 3

STEROWANY MIKROPROCESOREM PRECYZYJNY, HALLOTRONOWY MIERNIK STAŁEGO I ZMIENNEGO POLA MAGNETYCZNEGO

Jan Duchiewicz, Andrzej Dobrucki

Instytut Telekomunikacji i Akustyki Politechniki Wrocławskiej.

Ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 WROCŁAW



PL9801030

1. Wstęp

W Instytucie Telekomunikacji i Akustyki Politechniki Wrocławskiej są prowadzone od kilku lat prace dotyczące precyzyjnego pomiaru pola magnetycznego za pomocą hallotronu. W pracach tych wykorzystuje się wieloletnie doświadczenia pracowników Instytutu w stabilizacji pola magnetycznego za pomocą hallotronu [1,2]. Jeden z pierwszych, opracowanych modeli miernika przedstawiono w [3], podano tam również podjęte w Instytucie kierunki prac rozwojowych w tej dziedzinie. W modelu tym zastosowano mikroprocesor 1-układowy 8051 do realizacji współpracy miernika z komputerem PC poprzez łącze RS-232 (do transmisji wyników pomiaru). Następny, sterowany całkowicie mikroprocesorem 1-układowym (SAB-80535) model miernika przedstawiono w [4]. W modelu tym zastosowano cyfrową linearyzację charakterystyki hallotronu (umożliwiło to uzyskanie dokładności pomiaru do 0.2%) oraz wprowadzono możliwość pomiaru różnicowego względem wartości wprowadzonej do pamięci.

W niniejszej pracy przedstawiono kolejny, rozwojowy model miernika do pomiaru stałego i zmiennego pola magnetycznego. Miernik ten odznacza się dużą dokładnością pomiaru oraz jest wyposażony w wiele dodatkowych, przydatnych funkcji. Może on stanowić dobre uzupełnienie jądrowego miernika pola magnetycznego w spektrometrii EPR i MRJ.

2. Opis miernika

Schemat blokowy miernika oraz jego wygląd zewnętrzny są przedstawione odpowiednio na rys. 1 i 2. Wersja miernika do pomiaru tylko stałego pola magnetycznego jest przedstawiona na rys. 3. W skład miernika wchodzi:

- źródło prądu zasilającego hallotron (prąd zmienny przy pomiarze stałego pola magnetycznego oraz prąd stały przy pomiarze zmiennego pola magnetycznego),
- wzmacniacz pomiarowy o zmienianym wzmacnieniu $\times 10, \times 100, \times 1000$,
- detektor synchroniczny+filtr w torze pomiaru pola stałego,
- zestaw przetworników AC/DC do pomiaru wartości skutecznej, maksymalnej oraz średniej w torze pomiaru pola zmiennego (AD-736),
- 4,5 cyfrowy przetwornik A/C (ICL-7135),

- sterownik z mikroprocesorem SAB-80535, wyświetlacz alfanumeryczny LCD oraz klawiatura.

W mierniku zastosowano dobrze czytelny wyświetlacz alfanumeryczny LCD 1x20 o wysokości znaków 9mm.

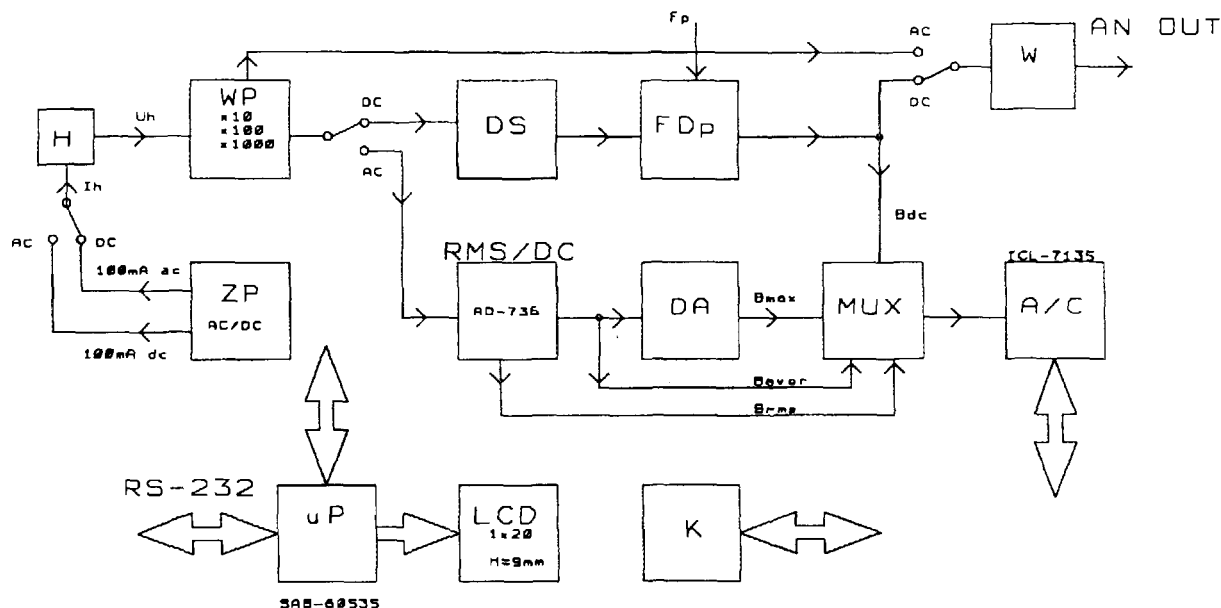
Najważniejsze parametry techniczne:

Zakresy pomiarowe	30,300,3000mT dla pola stałego, (300Gs,3kGs,30kGs) 2,20,200,2000mT dla pola zmiennego (20Gs,200Gs,2kGs,20kGs) przełączane ręcznie lub automatycznie.
Dokładność	0.2% - 1% dla DC (zależnie od zakresu), 1% - 5% dla AC (zależnie od zakresu i częstotliwości).
Zakres częstotliwości (AC)	5Hz - 3kHz.
Pole odczytowe	4.3/4 cyfry dla DC, 3.5 cyfry dla AC. LCD 1x20zn, H = 9mm
Rozdzielczość	1mT (0.01Gs) do 100mT (1Gs)
Wyjście analogowe	0 - +/- 3V
Funkcje dodatkowe	ręczny lub automatyczny wybór zakresu pomiarowego, odczyt w [mT] lub w [Gs], pomiar różnicowy względem wartości wprowadzonej do pamięci, zerowanie na najniższym zakresie, pełna sterowalność z komputera PC poprzez łącze RS-232.
Opcja	interfejs IEC-625 (IEEE-488)

3. Literatura

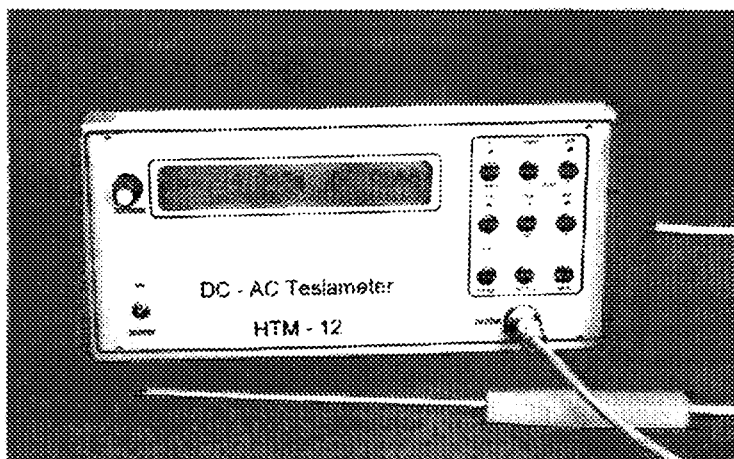
- [1]. Duchiewicz J., Liber A.: *Precyzyjny, hallotronowy stabilizator pola magnetycznego z przemiataciem*. PAK. 1991. Nr 9, str. 224.
- [2]. Duchiewicz J., Czocho R.: *Hallotronowy stabilizator pola magnetycznego i cyfrowy układ przemiatania*. PAK. 1986. Nr 4, str. 80.
- [3]. Duchiewicz J., Dobrucki A.: *Hallotronowy miernik stałego i wolnozmiennego pola magnetycznego*. PAK. 1994. Nr 1, str. 1.
- [4]. Duchiewicz J., Dobrucki A.: *Sterowany mikroprocesorem hallotronowy miernik stałego pola magnetycznego*. PAK. 1995. Nr 2 lub 3 (w druku).

Praca wykonana w ramach projektu KBN 8 S507 005 06

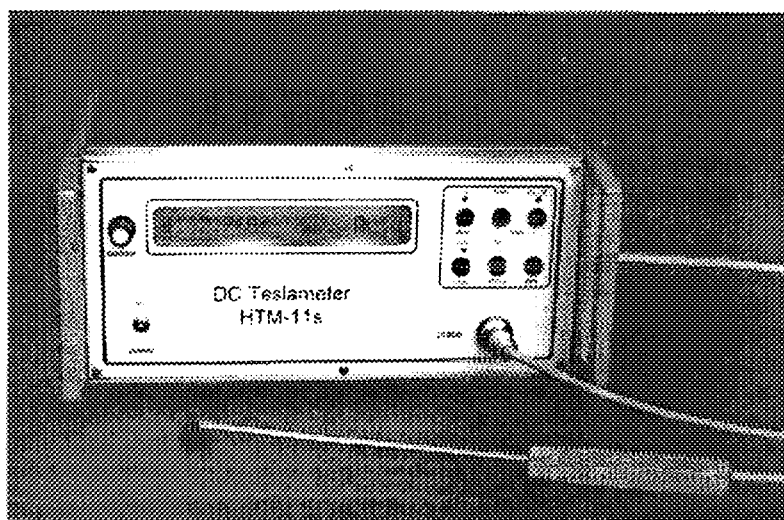


Rys.1. Schemat blokowy miernika stałego i zmiennego pola magnetycznego,

H - hallotron, ZP - źródło prądowe, WP - wzmacniacz pomiarowy, DS - detektor synchroniczny, FDp - filtr dolnoprzepustowy, W - wzmacniacz wyjściowy, RMS/DC - przetwornik wartości skutecznej na napięcie stałe, DA - detektor szczytowy, MUX - multiplexer analogowy, A/C - przetwornik analogowo-cyfrowy, μP - sterownik mikroprocesorowy, LCD - wyświetlacz alfanumeryczny LCD, K - klawiatura.



Rys.2. Miernik stałego i zmiennego pola magnetycznego



Rys.3. Miernik stałego pola magnetycznego

PRZELĄCZNIK DOBROCI OBWODU GŁÓWICY POMIAROWEJ DO IMPULSOWEGO SPEKTROMETRU NQR

M. Ostafin, B. Nogaj

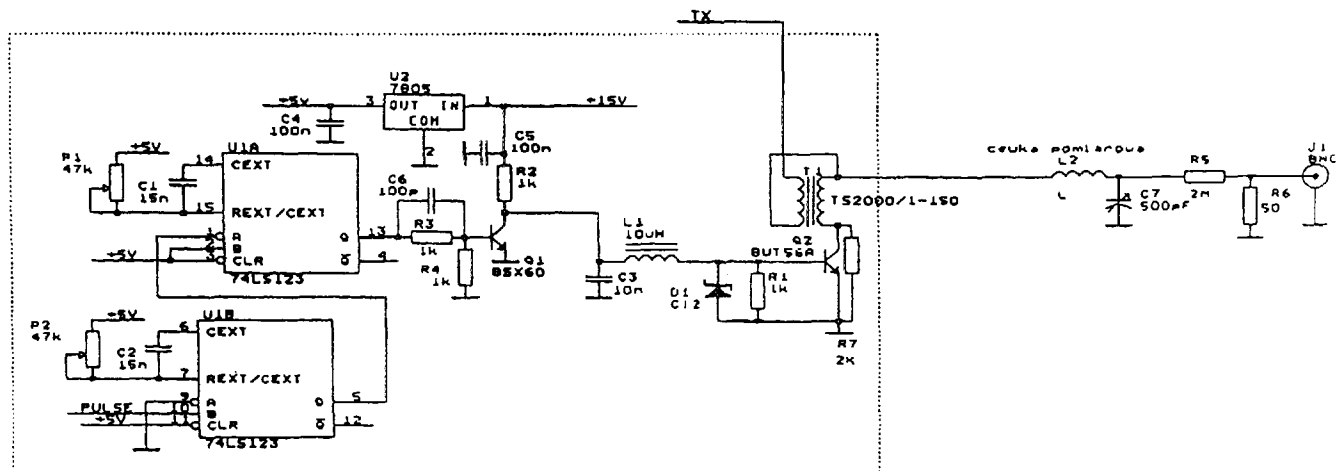
*Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań*

M. Bojarski

*MBC Zakład Elektroniki Profesjonalnej
ul. Kobendzy 7, Latchorzew, 05-082 Stare Babice*

wielimpulsowe sekwencje SLSE (Spin-Locked Spin Echo) i SORC (Strong Off-Resonance Comb) zastosowane w spektroskopii NQR przez Marino i Klainera [1], [2] umożliwiają znaczne zwiększenie czułości detekcji słabych linii rezonansowych NQR od jąder azotu ^{14}N , interesującego z punktu widzenia badań struktury elektronowej np. wielu ważnych farmaceutyków oraz występującego we wszystkich powszechnie znanych materiałach wybuchowych i narkotykach. Zwiększenie czułości spektrometru NQR przy pomocy sekwencji SLSE wynika z możliwości zakumulowania w czasie rzeczywistym ciągu ech spinowych pojawiających się w przerwach między impulsami sekwencji. Teoria i eksperyment pokazują, że stała czasowa zaniku ciągu ech w sekwencji SLSE wydłuża się ze zmniejszaniem długości przerw między impulsami, oznacza to możliwość zakumulowania w spektrometrze większej ilości ech spinowych w jednostce czasu, a więc zwiększenie efektywności sekwencji. W praktyce, aby zarejestrować nieznkształcony sygnał echa odległość między impulsami musi być większa od czasu martwego spektrometru. Czas zaniku drgań własnych obwodu rezonansowego głowicy, pomiarowej po przyłożeniu impulsu w.cz. można wyrazić wzorem: $t_R = (Q/\omega) \ln(V_T/V_S)$, gdzie: Q - dobroć obwodu rezonansowego głowicy pomiarowej, ω - częstota rezonansowa obwodu, V_T - amplituda impulsu w.cz. z nadajnika, V_S - amplituda sygnału NQR w obwodzie. Silny sygnał drgań własnych obwodu blokuje czuły układ odbiorczy spektrometru i rejestracja nieznkształconego sygnału rezonansu jądrowego może nastąpić dopiero po czasie $t > t_R$. Dla interesującego nas zakresu częstotliwości NQR jąder azotu (1-5 MHz) oraz $Q = 100$, $V_T = 500 \text{ V}$, $V_N = 10^{-7} \text{ V}$ otrzymujemy średnią wartość t_R rzędu kilkuset mikrosekund, tzn. wnosi ona znaczący wkład do obserwowanego w rzeczywistości czasu martwego na który ponadto składają się procesy przejściowe w układach elektronicznych i czas odpowiedzi filtru dolnoprzepustowego. Jedną z metod zmniejszenia wartości t_R jest zredukowanie dobroci obwodu rezonansowego na pewien czas po zaniku impulsu w.cz. a następnie przywrócenie wysokiej dobroci na czas rejestracji sygnału rezonansu jądrowego w celu zachowania dobrej wartości stosunku sygnału do szumu. W literaturze opisano kilka wersji układów elektronicznych realizujących opisaną funkcję przełącznika dobroci (ang. 'Q-spoiler') z przeznaczeniem do zastosowań w NMR, gdzie głowica pomiarowa pracuje przy stałej częstotliwości.

Opisany w tym komunikacie układ przełącznika dobroci został przez nas opracowany i skonstruowany specjalnie do współpracy z przestrzajaną głowicą pomiarową spektrometru NQR do badań na jądach azotu ^{14}N , głównie w celu zwiększenia efektywności sekwencji wielimpulsowych SLSE i SORC. Rys. 1. przedstawia schemat przełącznika, jego działanie jest następujące. Impulsu bramki w.cz. z programatora spektrometru podawany jest również na wejście 'PULSE' przerzutnika monostabilnego U1B, powodując jego wyzwolenie swym zboczem opadającym. Impuls tego przerzutnika (o długości regulowanej potencjometrem P2) swym zboczem opadającym wyzwala z kolei przerzutnik monostabilny U1A, który wytwarza impuls o długości regulowanej potencjometrem P1. Ten ostatni impuls wprowadza tranzystor Q1 w stan nasycenia, w związku z czym napięcie na jego kolektorze spada powodując wprowa-



Rys. 1. Schemat przełącznika dobroci obwodu głowicy pomiarowej NQR

dzienie tranzystora Q2 w stan odcięcia. Cewka pomiarowa wraz ze zmiennym kondensatorem C7 tworzy szeregowy obwód rezonansowy włączony w szereg z wtórnym uzwojeniem szerokopasmowego transformatora T1 oraz rezystorem R7. Do końcówek rezystora R7 przyłączone są kolektor i emiter tranzystora Q2 pełniące rolę zmiennej rezystancji bocznikującej R7. Impuls w cz. z nadajnika spektrometru jest podawany na pierwotne uzwojenie transformatora T1, którego przekładnia napięciowa wynosi 3:1 dzięki czemu następuje dopasowanie impedancji wyjściowej nadajnika, o wartości 50 Ω , do niskiej wartości impedancji obwodu rezonansowego (wynikająca z przekładni transformatora impedancja na uzwojeniu wtórnym wynosi 5 6 Ω zapewniając wystarczającą dobroć tego obwodu). Ponieważ tranzystor Q2 jest odcięty, duża rezystancja o wartości 2 k Ω reprezentowana przez R7 jest efektywną częścią obwodu rezonansowego silnie obniżając jego dobroć, przez co przyspieszony zostaje zanik drgań własnych obwodu. Po zaniku impulsu przerzutnika U1A tranzystor Q2 zostaje wprowadzony w stan nasycenia reprezentując sobą niewielką rezystancję która bocznikuje R7 zapewniając wysoką dobroć obwodu w czasie odbioru sygnału NQR. Jak wynika z powyższego opisu, potencjometrem P2 regulujemy opóźnienie tłumienia obwodu po impulsie w cz., natomiast potencjometrem P1 - czas tego tłumienia. W praktyce oba potencjometry ustawia się na minimum czasu martwego spektrometru. Po przyłożeniu następnego impulsu w cz. z nadajnika opisany cykl działania przełącznika powtarza się.

Jeżeli odbiornik spektrometru posiada impedancję wejściową 50 Ω , to sygnał na jego wejście można podać z uzwojenia pierwotnego transformatora T1 poprzez odpowiedni układ zabezpieczający odbiornik, np. poprzez opisany przez nas szerokopasmowy przełącznik nadawanie/odbior [3]. Jeżeli natomiast odbiornik posiada wysoką impedancję wejściową, to sygnał rezonansu jądrowego można pobierać bezpośrednio z obwodu rezonansowego poprzez niewielki kondensator o dużej wytrzymałości napięciowej przy założeniu, że wejście odbiornika jest zabezpieczone skrzyżowanymi diodami.

Opisany układ pozwolił nam uzyskać 4-krotne (od 1 do 0.25 V) zmniejszenie amplitudy drgań własnych obwodu rezonansowego o dobroci $Q = 100$ i częstotliwości rezonansowej $f_r = 1.5$ MHz. Pomiaru amplitudy zanikających drgań w cz. w obwodzie dokonano po czasie 100 μ s od zakończenia wzbudzającego impulsu w cz. o mocy $P = 1$ W. Uwzględniając przekładnię prądową transformatora T1 oraz impedancję cewki pomiarowej $R_L = QR$, gdzie $R = 6$ Ω jest rezystancją w obwodzie rezonansowym przetransformowaną od wejścia transformatora (nie uwzględniamy strat własnych cewki), uzyskujemy napięcie na cewce w czasie impulsu w cz.: $V_T = 252$ V. Wykorzystując te wartości w wyrażeniu na czas drgań własnych t_r dostajemy szacunkową wartość skrócenia tego czasu rzędu 20%. Dokładniejsze pomiary w spektrometrze i analiza układu są aktualnie w toku.

Praca finansowana z grantu: 0344/S0/94/06 KBN

LITERATURA

- [1] Marino R. A., Klainer S. M., J. Chem Phys **67**, 3388 (1977)
- [2] Klainer S. M., Hirschfeld T. B., Marino R. A., Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry, Wyd. A. Marshall, Plenum Press, New York and London, 1981
- [3] Ostafin M., Bojarski M., Raport IFJ Nr 1404/PL, str. 254, Kraków 1988

Joint time-frequency analysis in NMR spectroscopy

P. Kamasa and T. Szabo

Central Research Institute for Physics, Hungarian Academy of Science
1525 Budapest, POB 49



PL9801032

I. Theoretical background

1. Signal analysis and synthesis

From the mathematical analysis it is known, that for any time function $x(t)$, which is capable of being integrated and of integrable square modulus over the time interval $[0, T]$, there exist integrals:

$$c_n = \int_0^T x(t) S_n(t) dt \quad (1)$$

where $S_n(t)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) represents a function series similar to $x(t)$. If the series $S_n(t)$ is orthogonal over interval $[0, T]$, what means

$$\int_0^T S_n(t) S_m(t) dt = \begin{cases} K & \text{if } n=m \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

the waveform $x(t)$ can then be represented as a weighted sum of basis functions:

$$x(t) \propto \sum_{n=0}^{\infty} c_n S_n(t) \quad (3)$$

with mean-square approximation error:

$$\text{MSE} = \int_0^T [x(t) - \sum_{n=0}^{N-1} c_n S_n(t)]^2 dt \quad (4)$$

If this error monotonically decreases to zero as N becomes very large, this is the case for a complete orthogonal series, what can be expressed by Parseval's equation:

$$\sum_{n=0}^{N-1} c_n^2 = \int_0^T x^2(t) dt \quad (5)$$

The physical meaning of Eq.(5) is to state that the energy contained within the series will be the same whether in the time or transformed domain.

2. Frequency and time domain analysis

The MSE depends on the type of functions $S_n(t)$ chosen for the linear approximation to waveform $x(t)$. If the shape of this waveform is similar to that of function used, then the MSE will be also small. In many practical cases the waveform $x(t)$ has sinusoidal components. The circular functions with their orthogonal property are the most wide used to spectral decomposition. The integral (1) now has a form:

$$c_n = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) \exp(-in\omega_0 t) dt \quad (6)$$

This is the case of Fourier transform.

The base function $S(t)$, so-called orthogonal analysis window function, can be selected with a large degree of freedom. For instance, if $S(t)$ is a Dirac's function:

$$\delta(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t \neq 0 \\ 1 & \text{if } t = 0 \end{cases} \quad (7)$$

where $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1$, the coefficients in Eq.(1)

$$c_m = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) \delta(t - m\Delta t) dt \quad (8)$$

where $T = M \cdot \Delta t$, represent sampled waveform $x(t)$ with interval Δt . Now the coefficients c_n are from time domain.

In summary, the result of analysis depends on a selected analysis window function. In case of Fourier transform, is used a combination of sinusoids to represent a time waveform. The energy of the sine function is uniformly distributed along the time axis and concentrated at one frequency. The sinusoids used as a analysis window functions are localized in the frequency domain and therefore, the result of the analysis is in frequency domain. For comparison, the energy of the Dirac's function is concentrated in a very narrow time interval and uniformly distributed between all frequencies. The narrow pulses are well localized in time domain. In consequence, analyzed waveform is "copied" to its discrete representation in time domain [1.2].

3. Joint time-frequency analysis (JTFA)

The theorem expressed by Eq.(1) extended on a time and frequency domains, can be written in a form:

$$c_{m,n} = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) \gamma_{m,n}(t) dt \quad (9)$$

where $\gamma_{m,n}$ represents orthogonal function series. In this case orthogonality means

$$\int_0^T \gamma_{m,n}(t) \cdot \gamma_{m',n'}(t) dt = \begin{cases} K > 0 & \text{if } m=m' \text{ and } n=n' \\ 0 & \text{if otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

One example of orthogonal series is set pulses obtained from pure sine-cosine waveform modulated by Gaussian function [3]. The condition of orthogonality (10) in terms m of time obtains here since only one of the signals is allowed to differ from zero at any one time. The orthogonality of sine-cosine function in terms n of frequency has been shown before. This analysis window function is localized in time and frequency domain simultaneously:

$$\gamma_{m,n}(t) = \varphi_m(t) \exp(-in\omega_0 t) \quad (11)$$

where
$$\varphi_m(t) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t - m\Delta t)^2}{2\sigma^2}\right]$$

The coefficients (9) represent now so-called short time Fourier transform (STFT), which discretizes the signal to the time-frequency plane [4].

II. Application

The above summary from the signal theory illustrates the principle of the operation of the developed software and hardware

1. Software

The STFT algorithm have been applied to the analysis of the NMR pulse signal. The obtained result shows not only how did the signal involve in time but also make visibly fine structure. The improving a resolution is achieved by optimization the bandwidth of the Gaussian function [5].

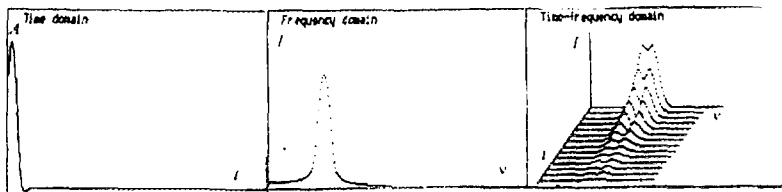


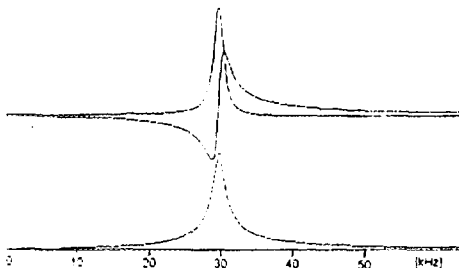
Fig. 1. The STFT algorithm simplify the analysis process. The FT appears only slight distortion of the line shape. Then complex procedures must be use to approximate data to known functions.

2. Hardware

In the recent years, aided by the power and capability of digital signal processing, in our laboratory is continuously developing a digital lock-in detection technique [6]. Based on STFT, the last model has many outstanding features in comparison with the best commercially available analog lock-in amplifiers [7].

Fig.2.

One of the feature of the digital lock-ins, which operate on STFT is the frequency characteristic without side bands with high rejection of harmonic or subharmonic of the reference frequency. On the figure result of one self-test obtained by tuning the excitation generator versus reference.



References

- [1] K.G.Beauchampt, "Application of Walsh and Related Function", Academic Press, London 1984.
- [2] K.Manczak, Z. Nahorski, "Komputerowa identyfikacja obiektow dynamicznych", PWN, Warszawa 1983.
- [3] D.Gabor, "Theory of Communication", *J.IEE* (London) 93, III, 1946, pp.429-457.
- [4] M.J.Bastiaans, "On the Sliding-Window Representation in Digital Signal Processing", *IEEE Trans.ASSP*, 33, No.4, August 1985, pp. 868-873.
- [5] S.Qian, D.Chen, "Orthogonal-Like Discrete Gabor Expansion", *Proceedings of the 26th Conference on Information Science and Systems*, Princeton University, March 18 1992.
- [6] P.Karnasa, Materiały XXV Ogólnopolskiego Seminarium MRJ, 1992, 348
- [7] Ze względu na ograniczone ramy niniejszego komunikatu, niemożliwe było umieszczenie szczegółów o sygnalizowanym rozwiązaniu. Zainteresowanym autorzy przesyła potrzebne informacje.

At present, high demands are made on instrumentation for nuclear magnetic resonance (NMR). They naturally differ for NMR spectrometry devices, for NMR tomography systems and for localized in vivo NMR spectroscopy instrumentation. In NMR spectroscopy, high attention is concentrated on the collection of a large block of data (> 16000 byte) with high dynamics (> 95 dB) and on a very good stability and reliability of instruments enabling two-dimensional experiments which last tens of hours. NMR tomograph systems require a fast acquisition of smaller blocks of data (512 to 1024 byte) with a large frequency bandwidth (< 100 kHz), generation of pulse magnetic field gradients with minimum transition phenomena and a fast pre-processing and storing of the recorded data. Localized NMR spectroscopy is based on the generation of selective excitation pulses. Their outstanding features are high-power precise amplitude and phase modulation of hf pulses and the generation of gradient pulses which do not damage the homogeneity of the basic field of the magnet in $50 \mu\text{s}$ after their end. On the other hand, demands on the generation of complex pulse sequences, on the experiment control and on the communication with the operator are equal for all types of the instruments.

The designs of instrumentation for NMR devices must be as simple as possible (equipment reliability). This requires a high circuits integration and a maximum use of software-controlled digital circuits (also in hf circuits, control and communication among many autonomous spectrometer parts). The structure of digital signal processors is advantageous for applications in the individual circuits and parts of NMR devices. The choice of the type of processor follows from the NMR method of measuring gradient fields which makes the most severe demands on the DSP. Therefore, the Motorola DSP96002/40 MHz processor was chosen. The same type of processor is also used for the generator of pulse sequences, gradient system and fast data processing. It is a 32 bit processor which carries out floating point computations, and its parallel operation and high speed is suitable for the particular application. The 32 bit double output of addresses and data is also of advantage.

Processor type choice

- high reliability of the instrument $\Rightarrow$ high circuits integration (DSP)
- using of the digital techniques with software control (generation of the gradients, data acquisition, control of the rf circuit, digital synteator, spectrometer control, communication between operator and spectrometer)
- the choice goes out from the measuring method of the gradient magnetic fields
 - * 32 bit processor
 - * floating point computing
 - * dual 32 bit data and address outputs
 - * high speed (40 MHz clock)
- the DSP96002/40 from Motorola was used



PL9801033

Sphere of the using

- gradient system
- digital generation of pulsed gradients of magnetic fields
- fast data processing
- generator of pulse sequences

Gradient system

NMR experiments require three mutually orthogonal magnetic field gradients. In the surroundings of the gradient coils, fast changes induce in conductive materials eddy currents which cause a time delay of the change in the magnetic field, and they unacceptably prolong the time of the gradient magnetic field stabilization to the level of inhomogeneity of the basic magnetic field of the spectrometer (usual time of stabilization is >2 s). In NMR tomography, eddy currents cause a geometrical distortion of the image that is recorded from a very unprecisely defined layer, and in spectroscopy (multidimensional and localized) they give rise to undesirable spurious signals in the spectra.

At present, it is required that an arbitrary gradient with an amplitude higher than 100 mT/m be decreased within a time shorter than 100 μ s to the level of inhomogeneity of the basic field which amounts to 3.9 μ T/m for tomography, 15 μ T/m for NMR microscopy and 2.3 μ T/m for spectroscopy. The gradient system uses preemphasis compensation for eliminating spurious currents.

The gradient system for the 200 MHz spectrometer with the 4.7 T superconducting magnet, consists of the gradient pulse generator which produces digital signals of the required amplitude and time length and of the digital preemphasis filter. The amplitude data are set from the control computer (IBM-PC) before the experiment and the time sequence of gradients and their lengths are controlled during the experiment by the pulse generator of the spectrometer.

The basic element of the gradient system is the digital signal processor **Motorola DSP96000/40 MHz**. At th present, the hardware design has been verified and the program is under preparation.

Digital generation of pulsed gradient of magnetic field.

This paper reports a method of adjusting parameters of preemphasis filter for eddy current compensation using a process based on adaptive signal processing. The basis of the technique is the measurement of the time dependence of the gradient field. This is directly proportional to the instantaneous frequency obtained by taking the derivative of the time dependent phase of the out-of phase component of the recorded FID.

The problem to determine the preemphasis filter using adaptive signal processing is known as inverse control problem. We are not measuring the time dependency of gradient magnetic field directly, but we measure the error signal, which feeds the Minimum Search block to find state of the preemphasis filter with minimal mean square of the error signal (MSE). Thus we do not measure the time dependent gradient field, but our technique search for the inverse model of measured system.

It is always difficult to measure the gradient field precisely. Main problem seems to be dephasing of the FID signal due to nonzero measured gradient field. This problem can be solved by a technique, which uses the gradient echo to reduce dephasing effects, but this method

seems to be difficult to optimize. The goal of proposed method is good signal-noise ratio, or on the other hand, high accuracy.

Measuring system is implemented using single DSP. The heart of this system is block called Minimum Search. This block contains an optimization algorithm, which search for minimum of error signal in mean square sense. The Minimum Search block controls weights of digital preemphasis filter. This filter input is the desired gradient signal, and its output is fed to the gradient coil system. The real gradient produced by gradient coil system is measured by the measuring method and the signal achieved is subtracted from the desired gradient signal to obtain the error signal. If we find minimum MSE of the error signal, the measured gradient field is the same (in mean square sense) as desired one signal.

DSP96002 Based Software Pulse Generator

The software pulse sequences generator (GPS) for the NMR spectrometer, MR imaging and NMR microscopy system was experimentally verified and a restriction was imposed on the use of the digital signal processor (DSP) in these systems.

The pulse sequences generators are based on the hardware design of NMR spectrometers or NMR tomographs. Though a number of these systems were designed and are commercially attractive, only minimum information about them was published. For example, some properties of GPS are described in manuals (Bruker, Varian). Two basic design concepts exist in the world. One (2) generates signals in the control computer (it uses the FIFO memory). The other (1) makes use of a fast choice of output states from the computer memory or the GPS hardware memory. Our design takes advantage of the properties of digital signal processors (DSP) which simplify the GPS hardware.

The basic part of our GPS hardware is the 32-bit DSP96002/33 MHz digital signal processor of the firm Motorola (3),(4),(5). We have chosen it because it has an advantageous parallel hardware structure, two parallel 32 bit output data ports, high efficiency and the 33.3 MHz (or 40 MHz) clock signal. The pulse sequence and control signals are defined by the DSP program which defines the time series of GPS states and software loops of the pulse sequence.

Technical parameters of GPS:

- data word width 64 bits
- shortest time interval 60 ns
- minimum increment of time interval 60 ns
- longest time interval 214 s for one sequence interval
- maximum number of intervals in a pulse sequence is limited by memory length
- maximum number of repetition of nested loops 7 limited by the number of stack registers)
- amplitude and phase modulation of the rf pulses or gradients (12-bit, four complex channels)

Table 1 gives a comparison of some technical parameters of GPS with the published properties of Bruker and Varian pulse programmers. The resulting properties of pulse programmers or GPS can be judged only by comparing parameters of the whole NMR systems and by evaluating their experimental capabilities.

Table 1. The comparison of the characteristics of the various GPS.

Parameter	our GPS	Bruker	Varian
Number of output lines	64	10	36
Time resolution [ns]	60	100	25
Number of time interval	unlimited	unlited	1024
Shortest time interval [ns]	60	200	200
hardware looping capability	yes	yes	yes
Ampl. and phase modulation	yes	yes	yes

Fast data processing.

In conventional and localized NMR spectroscopy and NMR tomography, techniques for setting the conditions for the excitation of the measured sample (pre-processing) and also for the processing of the signal during and after detection (post-processing) are used. All these techniques enable elimination of instrument restrictions for the given measurements. The speed of the post-acquisition signal processing can markedly restrict the number of measurements (2D, 3D) or the number of NMR tomography examinations, and can reduce the price of one measurement and, at the same time, enable the development of new measuring techniques. For this reason, attention is primarily focused on the fast post-acquisition signal processing (including FFT, and the digital filtration) by using fast systems based on the DSP processors. For this purpose, development of untraditional and special instrumentation is assumed.

NMR spectra of the biological tissue contain strong ^1H and fat signals which cause baseline distortions. Starčuk (6) developed the iteration technique COBALD for the correction of baseline and lineshape distortions in FT NMR spectroscopy. The COBALD procedure may be used for water and fat suppression. Attention will be concentrated on the optimization and automation of the COBALD procedure for the correction of baseline and spectral lines distortions with a dynamics higher than 70 dB. In localized spectroscopy, the post-acquisition technique is also used for the correction of spectral lines distortion due to the magnetic field time change during acquisition caused by long decay times of magnetic field gradient pulses.

References.

1. ASPECT 3000 - Pulse Programmer, Bruker
2. General Description and System Concept of UNITY NMR Spectrometer, Varian
3. DSP96000ADS Reference manual V1.0, Motorola Inc.
4. DSP96002 IEEE Floating-Point Dual Port Processor User's Manual, Motorola Inc.
5. DSP96002 Technical Data, Motorola Inc.
6. Z. Starčuk, Z. Starčuk jr, J. Halánek, J. Magn. Reson., 86, 30-38 (1989)

ECHO SPINOWE W CIAŁACH STAŁYCH ZAWIERAJĄCYCH DWA RODZAJE MAGNETYCZNYCH JĄDER

M. Siergiejew, A.W. Sapiga *)

Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, 76-200 Słupsk

*) Katedra Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet, Simferopol 333036, Ukraina

Obecnie do obliczenia kształtu sygnału echa spinowego w ciałach stałych z dipol-dipolowym oddziaływaniem między magnetycznymi momentami jąder stosuje się metodę "momentów", tj. zapisuje się wzór na kształt sygnału w postaci podwójnego szeregu Taylora [1-4]

$$V(\tau, t) = \sum_{n,m} \frac{1}{n! m!} A_{nm} \tau^n t^m \quad (1)$$

i następnie obliczają się współczynniki A_{nm} ("momenty"). Wielkość τ w (1) jest interwałem impulsu (odstępem czasowym między dwoma kolejnymi impulsami (impulsami r.f.)); t jest czasem odmierzanym od końca drugiego impulsu r.f..

Dla spinowych układów zawierających dwa rodzaje magnetycznych jąder I i S (heteronuklearny spinowy układ) i dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - \beta_2 - t$ (gdzie 90° - impuls $\pi/2$, a β_2 - impuls powodujący obrót momentów magnetycznych jąder I o kąt β wokół osi OX i przesunięty w fazie o $\pi/2$ względem pierwszego impulsu) Mansfield [1] otrzymał

$$V(\tau, t) = 1 - \frac{M_2}{2}(\tau^2 + t^2) - \tau t (\cos^2 \beta - \sin^2 \beta) M_{2H} + \cos \beta M_{2IS} + \dots \quad (2)$$

gdzie M_{2II} - homonuklearny wkład do momentu drugiego rzędu M_2 widma ZMR jąder I, M_{2IS} - heteronuklearny wkład do momentu M_2 , przy czym $M_2 = M_{2II} + M_{2IS}$.

Z wyrażenia (2) wynika, że przy $\beta = \pi/2$

$$V(\tau, t) = 1 - \frac{M_2}{2}(t - \tau)^2 - M_{2IS} \tau t + \dots \quad (3)$$

i jeśli $M_{2II} > M_{2IS}$, to przy $t = \tau$ powstaje sygnał echa. Przy małych τ zmniejszenie amplitudy sygnału echa powodowane jest wyłącznie przez M_{2IS} , co w zasadzie pozwala zmierzyć wkład heteronuklearny M_{2IS} do drugiego momentu widma ZMR jąder I. Jednak, praktyczne zastosowanie wyrażenia (3) do wyznaczenia M_{2IS} wymaga obliczenia następnych wyrazów szeregu (1), aby ocenić granicę stosowności (3).

W [5-8] rozwinęto nową metodę obliczenia kształtu echa w ciałach stałych. Zastosowanie tej metody do obliczenia sygnałów echa w homonuklearnych spinowych układach (jądra jednego rodzaju I) pozwoliło objaśnić niektóre doświadczalne fakty: przesunięcie maksimum sygnału echa z położenia $t = \tau$, efekty modulacji amplitudy sygnału echa w układach dwuspinowych, możliwość pojawienia się sygnału echa pod działaniem sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - \beta_1 - t$.

W niniejszej pracy tę nową metodę zastosowano do obliczenia sygnałów echa w heteronuklearnych spinowych układach. Obliczenia sygnałów echa wykonaliśmy dla trzech impulsowych ciągów:

1. $90^\circ - \tau - \beta_1 - t$ - drugi impuls r.f. jest przesunięty w fazie o 90° względem pierwszego impulsu;
2. $90^\circ - \tau - \beta_1 - t$ - drugi impuls r.f. ma tę samą fazę co impuls pierwszy;
3. $90^\circ - \tau - \beta_1 - t$ - pierwszy impuls działa na magnetyczne momenty jąder I, a drugi - na momenty magnetyczne jąder S.

Dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - \beta_1 - t$ otrzymaliśmy



$$V(\tau, t) = G_0(\tau)G_0(t) - \frac{1}{M_2^2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt} (\cos\beta M_{2H} + \cos\beta M_{2IS}) + \dots, \quad (4)$$

gdzie funkcja $G_0(t)$ opisuje sygnał swobodnej precesji (FID - free induction decay), tj. sygnał ZMR rejestrowany po działaniu na układ spinowy pojedynczym 90° - impulsem r.f. .

Przy $\beta = 90^\circ$ wyrażenie (4) przyjmuje postać

$$V(\tau, t) = [G_0(\tau)G_0(t) + \frac{1}{M_2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt}] - \frac{M_{2IS}}{M_2^2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt} + \dots \quad (5)$$

W wyrażeniu (5) wyraz w nawiasie kwadratowym opisuje sygnał echa, a drugi wyraz, proporcjonalny do M_{2H} , powoduje zanikanie sygnału echa. Oprócz zanikania sygnału echa, oddziaływania heteronuklearne powodują również przesunięcie jego maksimum od $t = \tau$ w stronę mniejszych czasów. Jeśli przyjmujemy, że $G_0(t)$ jest funkcją Gaussa

$$G_0(t) = \exp(-M_2^2 t^2 / 2),$$

to łatwo zobaczyć, że nawet przy małych τ w układach heteronuklearnych maksimum amplitudy echa rejestruje się przy t_{maks} różnym

$$t_{maks} \approx \tau \left(\frac{M_{2H}}{M_{2H} + M_{2IS}} \right) < \tau.$$

Tak więc, dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - 90^\circ - t$ oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder I i S powodują zanikanie sygnału spinowego echa i przesunięcie położenia maksimum jego amplitudy z położenia $t = \tau$ w stronę krótszych czasów.

Przy $\beta = 180^\circ$ wyrażenie (4) przyjmuje postać

$$V(\tau, t) = [G_0(\tau)G_0(t) + \frac{1}{M_2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt}] - \frac{2M_{2H}}{M_2^2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt} + \dots \quad (6)$$

Pierwszy wyraz w nawiasie kwadratowym opisuje sygnał echa obserwowany w heteronuklearnych ciążach stałych dęty $M_{2H} \gg M_{2IS}$. Homonuklearne oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder I powodują nie tylko zanikanie sygnału echa ale również przesunięcie jego maksimum z położenia $t_{maks} = \tau$ w stronę mniejszych czasów

$$t_{maks} \approx \tau \left(\frac{M_{2IS} - M_{2H}}{M_{2IS} + M_{2H}} \right) < \tau.$$

Statem, w odróżnieniu od sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - 90^\circ - t$, przy formowaniu sygnału echa dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - 180^\circ - t$ główną rolę odgrywają oddziaływania między momentami magnetycznymi jąder I i S.

Dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - \beta^\circ - t$ otrzymaliśmy

$$V(\tau, t) = \cos\beta G_0(\tau)G_0(t) - \frac{1}{M_2^2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(t)}{dt} (\cos\beta M_{2H} + M_{2IS}) + \dots \quad (7)$$

Z wyrażenia (7) wynika, że sygnał echa w tym przypadku jest możliwy jedynie gdy $\beta = 180^\circ$. Wówczas

$$V(\tau, \theta) = -[G_0(\tau)G_0(\theta) + \frac{1}{M_2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(\theta)}{d\theta}] + \frac{2M_{211} dG_0(\tau)}{M_2^2} \frac{dG_0(\theta)}{d\theta} + \dots (8)$$

Z porównania (8) z (6) widać, że oba sygnały echa różnią się wyłącznie znakiem. Tak więc, dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - 180^\circ - t$ sygnał echa, powstający przy $\beta = 180^\circ$ jest wynikiem heteronuklearnych oddziaływań między magnetycznymi momentami jąder I i S. Homonuklearnymi oddziaływaniami między momentami magnetycznymi jąder I powodują zmniejszenie amplitudy sygnału echa i przesuwają jego maksimum z położenia $t = \tau$ w stronę krótszych czasów.

Dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - \beta^\circ - t$ otrzymaliśmy

$$V(\tau, \theta) = G_0(\tau)G_0(\theta) - \frac{1}{M_2^2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(\theta)}{d\theta} (M_{2H} + \cos\beta M_{2S}) + \dots (9)$$

Z wyrażenia (9) wynika, że sygnał echa powstaje tylko przy $\beta = 180^\circ$. Wówczas

$$V(\tau, \theta) = [G_0(\tau)G_0(\theta) + \frac{1}{M_2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(\theta)}{d\theta}] - \frac{2M_{2H}}{M_2^2} \frac{dG_0(\tau)}{d\tau} \frac{dG_0(\theta)}{d\theta} + \dots (10)$$

Porównanie wyrażenia (10) i (6) pokazuje, że sekwencja impulsów $90^\circ - \tau - 180^\circ$ wywołuje taki sam sygnał echa jak sekwencja impulsów $90^\circ - \tau - 180^\circ - t$. Nie jest to wynik nieoczekiwany, ponieważ w obu przypadkach sygnały echa uwarunkowane są przez oddziaływanie heteronuklearne (I - S) i zmianę kierunku spinu S wywołwana przez impuls 180° prowadzi do takiej samej zmiany hamiltonianu heteronuklearnego oddziaływania H_{IS} , co i przy zmianie kierunku spinu I wywołanej przez impuls 180° . Jednak przewaga sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - 180^\circ - t$ nad sekwencją $90^\circ - \tau - 180^\circ - t$ wynika z faktu, że przy działaniu drugiego impulsu r.f. na momenty magnetyczne jąder S w dwuimpulsowym sygnale echa jąder I nie pojawia się problem czasu opóźnienia akwizycji (czasu "martwego" odbiornika [9]), co pozwala badać zjawisko echa spinowego przy dość małych τ .

Zauważmy, że jeśli $M_{211} = 0$ (tj. dla układów spinowych zawierających jeden rodzaj magnetycznych jąder I), to z (4) i (7) otrzymujemy wyniki identyczne z przedstawionymi w pracach [5-8].

W pracach [10, 11] pokazano, że dla homonuklearnych układów spinowych wyrażenia (4) i (7) ($M_{211} = 0$) są słuszne również przy obecności w ciele stałym cieplnego ruchu magnetycznych jąder. Przyjmując, że funkcja $G_i(t)$ przy obecności ruchu cieplnego jąder I ma postać [9]

$$G_0(\theta) = \exp\left[-M_2^2 \tau_c^2 (e^{-\tau/\tau_c} - 1 + \frac{\tau}{\tau_c})\right] \quad (11)$$

i podstawiając (11) do (5) otrzymujemy dla sekwencji impulsów $90^\circ - \tau - 90^\circ - t$

$$V(2\tau) = \exp\left[-M_{2H}^2 \tau_c^2 \left(2\frac{\tau}{\tau_c} - 3 + 4e^{-\tau/\tau_c} - e^{-2\tau/\tau_c}\right)\right] \cdot \exp\left[-2M_{2S}^2 \tau_c^2 \left(\frac{\tau}{\tau_c} - 1 + e^{-\tau/\tau_c}\right)\right]. \quad (12)$$

Z wyrażenia (12) wynika, że przy $\tau < \tau_c$ i $M_{2H}^2 \tau_c^2 > 1$

$$V(2\tau) = \exp\left[-\frac{2}{3} M_{2H}^2 (\tau^3/\tau_c)\right] \exp(-M_{2S}^2 \tau^2).$$

Przy $\tau > \tau_c$ i $M_{211}\tau_c^2 < 1$ otrzymujemy

$$V(2\tau) = \exp(-2M_2\tau\tau_c).$$

Dla sekwencji impulsów $90_1^\circ - \tau - 180_2^\circ - t$ mamy

$$V(2\tau) = \exp[-M_{211}\tau_c^2(2\frac{\tau}{\tau_c} - 3 + 4e^{-\tau/\tau_c} - e^{-2\tau/\tau_c})] \cdot \exp[-M_{211}\tau_c^2(2\frac{\tau}{\tau_c} - 1 + e^{-\tau/\tau_c})]. \quad (13)$$

Z wyrażenia (13) wynika, że przy $\tau < \tau_c$ i $M_{211}\tau_c^2 > 1$

$$V(2\tau) \approx \exp[-\frac{2}{3}M_{211}(\tau^2/\tau_c)] \exp(-2M_{211}\tau^2).$$

Przy $\tau > \tau_c$ i $M_{211}\tau_c^2 < 1$ otrzymujemy

$$V(2\tau) = \exp(-2M_2\tau\tau_c).$$

Dokonana analiza sygnałów spinowego echa w ciałach stałych zawierających dwa rodzaje magnetycznych jąder wykazuje, że warunki, przy których formują się sygnały echa bardzo silnie zależą od wzajemnego stosunku homo- i heteronuklearnych oddziaływań. Uwzględniając, że stosunek ten zależy od częstości cieplnego ruchu zarówno jąder I jak i jąder S, można uważać, że badania temperaturowych zależności amplitud i czasowych położań maksimów echa pozwolą oddzielić ruch jąder S od ruchu jąder I i tym samym ujawnić mikroskopowe mechanizmy ich ruchu w ciele stałym.

Literatura.

- [1]. P.Mansfield, Phys.Rev.137 (1965) 961.
- [2]. J.G.Powles, P.Mansfield, Phys.Lett. 2 (1962) 58.
- [3]. J.G.Powles, J.H.Strange, Proc.Phys.Soc. 82 (1963) 6.
- [4]. D.S.Riabuzskii, M.Siergiejew, Izv.Wyssh.Uchebn.Zaw., Fizyka.12(1988)3.
- [5]. M.Siergiejew, A.W.Sapiga, D.S.Riabuzskii, Fizyka twierdого ciała, 31 (1989) 294.
- [6]. M.Siergiejew, A.W.Sapiga, D.S.Riabuzskii, Pisma w JETP, 49 (1989) 323.
- [7]. M.Siergiejew, A.W.Sapiga, D.S.Riabuzskii, Ukr.fiz.z., 35 (1990) 435.
- [8]. M.A.Sergeev, A.V.Sapiga, D.S.Riabuzskii, Phys.Lett. A137 (1989) 210.
- [9]. A.Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism.(Clarendon Press, Oxford, 1961).
- [10]. M.Siergiejew, D.S.Riabuzskii, A.W.Sapiga, S.M.Maksimova, Izv.Wyssh.Uchebn.Zaw.Fizyka, 11 (1989) 15.
- [11]. N.A.Sergeev, D.S.Riabuzskii, M.P.Kolpaschikova, Phys.Lett, 152 (1991) 87.

Mikrotomograf MR

Z. Sulek, A. Jasiński, B. Tomanek, T. Skórka, J. Kibiński, St. Kwieciński,
A. Krzyżak, K. Szybiński

Pracownia Tomografii Magnetycznego Rezonansu, Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie

Mikrotomograf zbudowany w Pracowni Tomografii MR Instytutu Fizyki Jądrowej bazuje na magnesie nadprzewodzącym 6.4 T, o dostępie pionowym średnicy 54 mm. Uwzględniając przestrzeń zajmowaną przez cewki korekcyjne, cewki gradientowe i głowicę pomiarową, mikrotomograf pozwala obrazować obiekty o średnicy do 10 mm. Uzyskiwana rozdzielczość jest ograniczona stosunkiem S/N i czasem akwizycji sygnału - przy czasie akwizycji ok. 1 godziny można uzyskać obrazy o rozdzielczości w płaszczyźnie $20 \times 20 \mu\text{m}$ i grubości warstwy 100 μm .

Mikrotomograf składa się z części nadawczo-odbiorczej, systemu generacji gradientów pola magnetycznego i korekty pola oraz systemu sterowania, akwizycji i przetwarzania danych. Sprzężenie między tomografem i komputerem sterującym jest zrealizowane przy pomocy interfejsu CAMAC.

System generacji impulsów rf i odbioru sygnału

Układ nadawczo-odbiorczy opisywanego mikrotomografu zawiera wszystkie elementy uniwersalnego spektrometru MRJ. Zespół radiowej częstotliwości jest szerokopasmowy z wyjątkiem nadawczego wzmacniacza mocy, sondy nadawczo-odbiorczej z układem dopasowania i przedwzmacniacza odbiornika. Układ nadawczo-odbiorczy składa się z następujących elementów.

- **syntezator częstotliwości PTS310** oraz blok sterowania, umożliwiający cyfrowe sterowanie częstotliwością i fazą sygnału wyjściowego wprost z programu nadzorującego przebieg eksperymentu,
- **modulator rf** zawierający cztery ortogonalne kanały do generowania impulsów "twardych" oraz kanał z modulatorem liniowym i przesuwnikiem fazy 0-360° do formowania impulsów "miękkich" - amplitudy sygnałów wyjściowych, ortogonalność faz i przesunięcie fazy 5-go kanału mogą być korygowane analogowymi sygnałami napięciowymi, wytwarzanymi w bloku sterowania systemem nadawczo-odbiorczym,
- **drugi modulator rf**, 4-kanałowy, niezależny, mogący pracować na innej częstotliwości - ten blok jest wykorzystywany jedynie przy pomiarach spektroskopowych z odsprężaniem oddziaływań dipolowych, heterojądrowych,
- **konwerter częstotliwości**, przetwarzający sygnały rf do pasm rezonansowych - modulator oraz detektor synchroniczny odbiornika pracują na częstotliwości niższej, rzędu 60 MHz, impulsy o częstotliwości rezonansowej 270 MHz są uzyskiwane przez zmieszanie sygnału wyjściowego modulatora z 21-szą harmoniczną standardowego sygnału zegarowego 10 MHz,
- **wzmacniacz mocy rf**, model SK2503 (Magnetron) na pasmo rezonansowe dla ^1H i ^{19}F - jest to kluczowany wzmacniacz, mogący pracować zarówno w trybie liniowym z mocą wyjściową 30 W jak i w trybie nieliniowym z mocą powyżej 100 W,
- **przedwzmacniacz sygnału MRJ**, na pasmo rezonansowe dla ^1H i ^{19}F , o współczynniku szumów rzędu 1 dB,
- **szerokopasmowy odbiornik sygnału** z kwadraturowym detektorem synchronicznym i przesuwnikiem fazy 0-360° oraz detektorem diodowym - przesunięcie fazy oraz amplitudowa i fazowa korekta kwadratury może być dokonywana przy pomocy napięciowych sygnałów korekcyjnych, wytwarzanych w bloku sterowania,
- **dwukanałowy filtr niskiej częstotliwości** (0.1-300 kHz), sterowany cyfrowo za pośrednictwem bloku sterującego,
- **głowica pomiarowa** z cewką rf typu "bird-cage" i układem termostatywania - stabilizację temperatury przy obrazowaniu obiektów biologicznych (zakres temperatur +5 + +30 °C)



uzyskuje się przez wymuszenie przepływu powietrza o naturalnej wilgotności, dogrzewanego lub schładzanego pod kontrolą regulatora ze sprzężeniem zwrotnym

System generacji gradientów i korekty pola

Elementy służące do wytworzenia impulsowych gradientów pola magnetycznego mają decydujący wpływ na jakość otrzymywanych obrazów. Mają tu znaczenie zarówno liniowość gradientów w obszarze próbki, amplituda impulsów gradientowych oraz szybkość ich narastania i opadania, jak i amplituda pasożytniczych prądów wirowych i szybkość ich zanikania.

Obrazowane obiekty biologiczne są próbkami niejednorodnymi pod względem podatności magnetycznej, co wywołuje lokalne niejednorodności pola, pomimo że pole magnetyczne wytwarzane przez magnes nadprzewodzący jest bardzo jednorodne. W systemie pomiarowym niezbędne są dodatkowe cewki do korekty gradientów spowodowanych niejednorodnością próbki.

System generacji impulsowych gradientów pola magnetycznego i dodatkowej kompensacji gradientów indukowanych przez obrazowaną próbkę zawiera:

- **sterowniki impulsów gradientowych** i selektywnych impulsów rf - zaprojektowane przebiegi impulsów gradientowych są wpisywane do pamięci sterowników, a stąd w czasie pomiaru wpisywane impulsami sterującymi punkt po punkcie do konwerterów cyfrowo-analogowych. W ten sam sposób jest tworzony sygnał będący obwiednią selektywnego impulsu rf. Starszy model sterownika gradientów ma cztery kanały po 2 kilobajty 12-bitowe na kanał, o wspólnym sterowaniu i wspólnie taktowane. Skalowanie gradientów odbywało się w zarządzającym komputerze, akwizycja kolejnej linii obrazu wymagała każdorazowo przesłania do sterownika przeskalowanych zawartości buforów. Nowy model składa się z pięciu identycznych i niezależnych bloków. Każdy zawiera 32 kilobajty pamięci do zapisu kształtu przebiegu gradientów i dodatkowy rejestr skalujący. Sygnał wyjściowy jest analogowym iloczynem napięć z dwóch konwerterów C/A. Przygotowanie akwizycji kolejnej linii obrazowej wymaga jedynie zaktualizowania czynników skalujących. Trzy bloki sterują kanałami gradientowymi, dwa pozostałe służą do sterowania selektywnymi impulsami rf.
- **wzmacniacze prądów gradientowych** - są to wysokiej klasy wzmacniacze firmy Techron, model 7570, pracujące w modzie przetworników napięcie-prąd, pozwalające uzyskać impulsy prądu o zadanym kształcie i dużej amplitudzie (do 30 A), o krótkich czasach narastania (rzędu 100 μ s) na obciążeniu indukcyjnym,
- **cewki gradientowe** aktywnie ekranowane, zintegrowane z głowicą pomiarową - zestaw składa się z trzech cewek generujących gradienty pola magnetycznego B_0 w trzech wzajemnie prostopadłych kierunkach i trzech cewek kompensujących impulsy pola na zewnątrz zestawu, co radykalnie redukuje amplitudy i czas trwania pasożytniczych prądów wirowych. Po impulsie gradientowym 160 mT/m i czasie opadania 100 μ s czas zaniku prądów wirowych jest mniejszy niż 100 μ s. Cewki mają wydajność rzędu 40 mT/A·m, co przy dopuszczalnym impulsie prądowym 15 A daje gradienty o wartości 0.6 T/m. Obszar liniowości gradientów ($\pm 5\%$) wynosi ok. 15 mm.
- **cewki korekcyjne** są wykonane techniką wytrawiania na metalizowanej folii. Ta technologia pozwala skonstruować cewki zajmujące najmniej miejsca w magnesie. Wewnętrzna średnica cewek wynosi 45 mm. Zestaw składa się z dziesięciu cewek kompensujących gradienty pierwszego i drugiego rzędu oraz gradienty 3-go i 4-go rzędu wzdłuż osi Oz.
- **zasilacz cewek korekcyjnych** składa się z 10 kanałów o podobnej konstrukcji. Prądy korekcyjne są sterowane napięciami wyjściowymi 12-bitowych konwerterów C/A, dane dla nich są przesyłane z komputera sterującego. Poszczególne kanały są dopasowane zakresem zmiany prądu do parametrów odpowiadających im cewek (± 0.5 A, ± 1 A, ± 2 A).

System sterowania tomografu i akwizycji danych

Sterowanie przebiegiem pomiaru i rejestracja sygnału odbywa się przy pomocy komputera klasy PC. Przepływ danych sterujących do tomografu i zarejestrowanego sygnału do pamięci komputera odbywa się za pośrednictwem magistrali standardu CAMAC. Przebieg pomiaru musi być synchronizowany z tego samego źródła co syntezer częstości generujący falę nośną. Tego warunku nie mogą spełnić sygnały płynące wprost z komputera. Pomiar odbywa się pod kontrolą impulsów z autonomicznego programatora (taktowanego z wzorcowego generatora 10 MHz), według zaprojektowanego wcześniej diagramu czasowego, przygotowanego w komputerze i zapisanego w pamięci programatora.

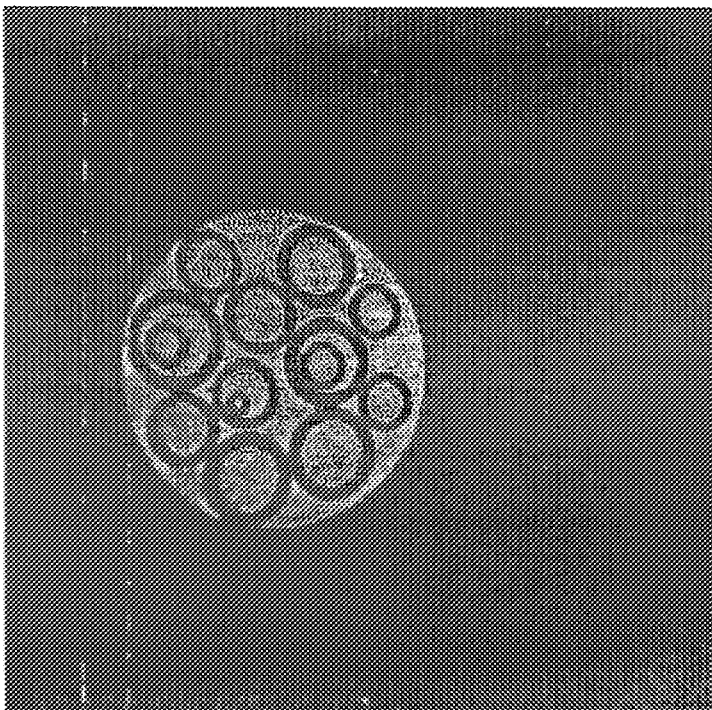
Na system sterowania pomiarem, akwizycji danych, przetwarzania informacji i rekonstrukcji obrazów składają się następujące elementy:

- **komputer typu PC 486** w rozbudowanej konfiguracji - karta grafiki i monitor kolorowy wysokiej zdolności rozdzielczej SVGA 1024×768 w definiowanej palecie 256 kolorów, 16 MB pamięci RAM, dysk twardy o pojemności 240 MB,
- **interfejs CAMAC** składający się z karty umieszczanej w komputerze, połączonej kablem ze sterownikami kaset CAMAC - do karty można dołączyć łańcuchowo do czterech kaset, mikrotomograf wykorzystuje tylko jedną kasetę,
- **programowany impulsator** wysyłający impulsy sterujące zgodnie z zaprojektowanym diagramem czasowym. W trybie autonomicznym impulsator jest taktowany sygnałem zegarowym z wzorcowego generatora 10 MHz. Starszy model (SMS) posiada 256 16-bitowych komórek pamięci, repertuar 12 instrukcji, 2 liczniki 12-bitowe pozwalające organizować pętle programowe i 12 wyjść impulsów sterujących. Nowy model (SPC-1) ma budowę modułową z możliwością dokładania kolejnych bloków z wyjściami impulsów sterujących. Architektura impulsatora jest oparta na koncepcji "długiego słowa" instrukcji, gdzie każda operacja jest sterowana osobnym bitem. Daje to możliwość bardzo szybkiego wykonywania operacji, z możliwością ich synchronizacji. Cztery liczniki pozwalają organizować zagnieżdżone pętle programowe. Czas trwania impulsu lub przerwy jest odliczany niezależnie w wielodekadowym liczniku synchronicznym. Liczba wyjść sterujących jest nielimitowana.
- **blok sterowania systemem nadawczo-odbiorczym** jest źródłem analogowych sygnałów sterowania poszczególnymi elementami toru nadawczo-odbiorczego. Składa się z adresowanych indywidualnie rejestrów danych dla konwerterów C/A. Sygnały korekty amplitudy i fazy wytwarzane są w konwerterach 8-bitowych, sygnały sterowania przesuwnikami fazy w konwerterach 12-bitowych, za pośrednictwem zaprogramowanych tablic funkcji sinus i kosinus. Niektóre układy, np. filtry, są sterowane sygnałami logicznymi.
- **konwertery analogowo-cyfrowe** do akwizycji sygnału, z pamięcią cyfrową 16 kilobitów i automatyczną konwersją do formatu uzupełnieniowego - modele 12- i 14-bitowe,
- **oprogramowanie** do sterowania pomiarem i akwizycją danych (MARIS) oraz do przetwarzania obrazów (SLICE i MVIEW) - są to pakiety programowe posiadające wspólne struktury danych, zawierające kernel zarządzający i długą listę różnych procedur, ustawiających warunki pomiaru, obsługujących akwizycję i przetwarzających dane. Pełniejszy opis oprogramowania przedstawia osobny komunikat.

Podstawowe parametry mikrotomografu:

- pole magnetyczne 6.4 T, jednorodność 0.2 ppm w objętości 1 cm³, stabilność lepsza niż 0.01 ppm na dobę,
- jądro rezonansowe ¹H, częstotliwość robocza 270.37 MHz,

- gradienty pola magnetycznego - wydajność cewek ok. 40 mT/A m, obszar liniowości ok. 15 mm, dopuszczalny prąd w impulsie do 15 A, czas narastania impulsów 100 μ s, czas zanikania prądów wirowych 100 μ s,
- matryca obrazowa do 256x256 elementów w płaszczyźnie,
- rozdzielczość w płaszczyźnie ok 20x20 μ m, grubość warstwy 100 μ m i powyżej,
- możliwość równoczesnej akwizycji z wielu warstw (do siedmiu),
- czas akwizycji pojedynczej (bez akumulacji sygnału) ok. 2 minut.



Powyższy rysunek przedstawia wynik testowania mikrotomografu przy pomocy fantomu. W rurce szklanej o średnicy wewnętrznej 6 mm umieszczono szklane i plastikowe kapilary o różnych średnicach, najwęższa ma średnicę 0.28 mm. Całość wypełniono wodą z niewielkim dodatkiem jonów niklowych dla skrócenia czasu relaksacji T_1 . W jednej z kapilar umieszczono włos ludzki o średnicy 50 μ m (zmierzony śrubą mikrometryczną). Obraz 256x256 elementów zarejestrowano metodą spin-warp przy czasie echa $TE = 15$ ms. Czas akwizycji danych wynosił ok. 10 minut. Przedstawiony rysunek, pomimo złej jakości reprodukcji (wydruk na drukarce laserowej ma jakość zdecydowanie gorszą niż obraz na monitorze komputera), pokazuje prawidłowe odwzorowanie fantomu z zachowaniem proporcji geometrycznych. Nawet włos ludzki jest dobrze widoczny na obrazie. W oryginale obraz ma również jednolitą jasność stosownie do jednakowej gęstości obrazowanych atomów wodoru w wodzie. Wodór zawarty w materiale plastikowych kapilar jest na obrazie niewidoczny, ze względu na odmienne parametry sygnału (znacznie szersza linia czyli krótszy czas relaksacji T_2).

WYLICZENIE SYGNAŁU MRJ DLA RRZECH PODUKŁADÓW SPINOWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM PROCESÓW WYMIANY SEKWENCJA CPMG

W. Noseł, D. Kruk

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków ul. Reymonta 4

W badaniach układów mikroheterogennych (takich jak np. makrosystemy biologiczne, roztwory makromolekuł, żele, emulsje) metodami relaksacji MRJ istotnym zagadnieniem jest uwzględnienie procesów wymiany spinowej pomiędzy poszczególnymi podukładami, która modyfikuje mierzone czasy relaksacji spinowo - spinowej i spinowo - sieciowej. Podstawą obliczeń przedstawionych w niniejszej pracy są równania Blocha dla składowych poprzecznych i podłużnych magnetyzacji układu. W oparciu o rozwiązania tego układu równań napisano program komputerowy, którego możliwości omówiono dalej.

Zmodyfikowane równania Blocha dla magnetyzacji poprzecznej mają postać:

$$\dot{\vec{M}}^* = \tilde{A} \vec{M}^*$$

gdzie:

$$M^* = M_x + iM_y$$

$$\vec{M}^* = (M_1^*, M_2^*, M_3^*)$$



PL9801036

$$\tilde{A} = \begin{bmatrix} i\Omega - \omega_1 & k_{12} & k_{13} \\ k_{12} & i\Omega - \omega_2 & k_{23} \\ k_{13} & k_{23} & i\Omega - \omega_3 \end{bmatrix}$$

$$\omega_1 = \frac{1}{T_1} + k_{12} + k_{13}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{T_2} + k_{12} + k_{23}$$

$$\omega_3 = \frac{1}{T_3} + k_{13} + k_{23}$$

natomiast równania Blocha dla składowej podłużnej magnetyzacji mają postać:

$$\Delta \dot{\vec{M}} = \tilde{B} \Delta \vec{M}$$

gdzie:

$$\Delta \bar{M} = \bar{M}_z(t) - \bar{M}_0$$

$$\bar{M}_z = (M_z^1, M_z^2, M_z^3)$$

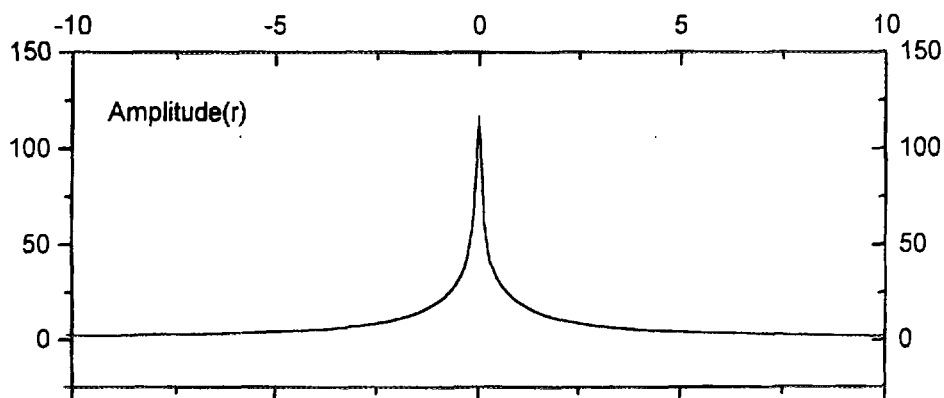
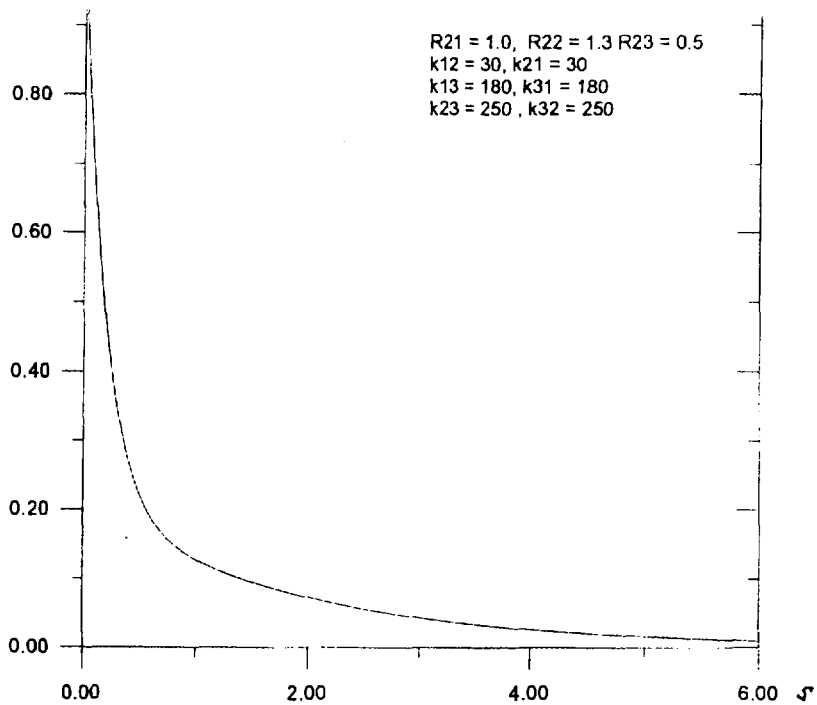
$$\bar{B} = \begin{bmatrix} -\omega_1 & k_{12} & k_{13} \\ k_{12} & -\omega_2 & k_{23} \\ k_{13} & k_{23} & -\omega_3 \end{bmatrix}$$

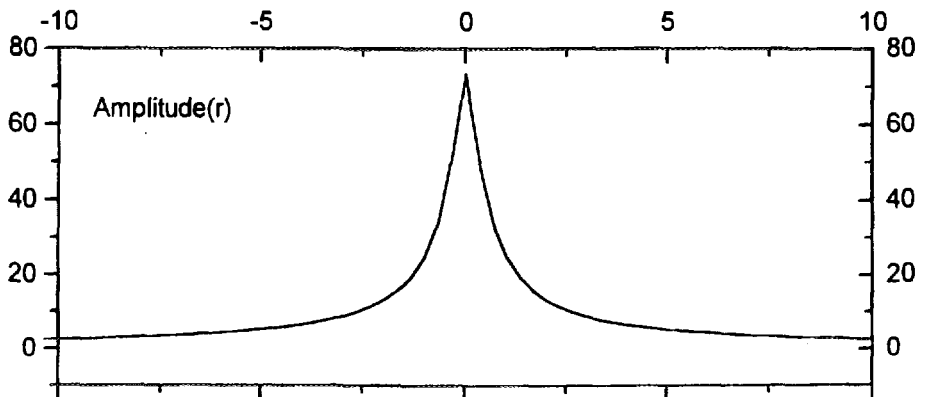
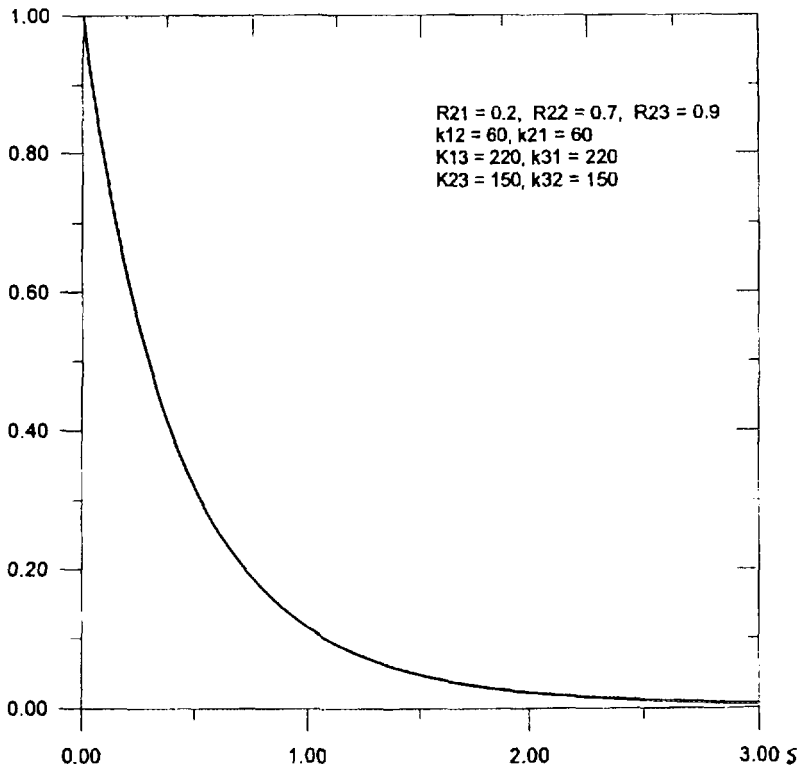
$$\omega_1 = \frac{1}{T_1^1} + k_{12} + k_{13}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{T_1^2} + k_{12} + k_{23}$$

$$\omega_3 = \frac{1}{T_1^3} + k_{13} + k_{23}$$

Korzystając z powyższych równań napisano program komputerowy do symulacji przebiegów zależności czasowych składowych magnetyzacji podukładów w zależności od wartości czasów relaksacji i współczynników wymiany dla różnych sekwencji impulsów. Tutaj zademonstrowano działanie programu na przykładzie sekwencji CPMG dla trzech podukładów spinowych. Program umożliwia zadanie przez użytkownika parametrów charakteryzujących układ spinowy, oraz wybranie sekwencji impulsów z określeniem czasu odstępu pomiędzy impulsami. Na rysunkach przedstawione przykładowe wyniki działania programu (wyrysowano obwiednię ciągu ech spinowych, jest możliwe także wyrysowanie kształtu poszczególnych ech). Ponadto program umożliwia dokonanie transformaty Fouriera dla sygnału FID (po impulsie $\pi/2$). Transformaty Fouriera sygnału FID dla przykładowych zestawów parametrów zostały pokazane na rysunkach. Program ma możliwość analizowania układu o znacznie większej liczbie podukładów spinowych, może również być używany jako program symulacyjny, to znaczy dopasowywać do danych eksperymentalnych (uzyskanych po zastosowaniu określonej, konkretnej sekwencji impulsów) optymalne wartości współczynników wymiany i czasów relaksacji. Istnieje również możliwość uwzględnienia różnicy częstości rezonansowych dla poszczególnych podukładów. Program jest napisany w C++.





Temperaturowa zależność widm MRJ w obecności wymiany spinowej i skorelowanych pól magnetycznych.



PL9801037

I. Jeżowska, W. Nosel
Instytut Fizyki, UJ, Kraków

W komunikacie przedstawiono wyniki teoretycznych obliczeń i symulacji komputerowych kształtu widm MRJ dla dwuspinowego układu w obecności wymiany spinowej oraz skorelowanych przypadkowo zmiennych zewnętrznych pól magnetycznych.

W pracy [1] omówiono rozwiązanie równania Redfielda. Założono, że statyczny hamiltonian składa się z oddziaływania zeemanowskiego i sekularnej części oddziaływania skalarnego. Przyjęto, że za relaksację odpowiedzialne jest oddziaływanie dipolowe pomiędzy dwoma spinami rozpatrywanego układu oraz oddziaływanie spinów układu z przypadkowo zmiennymi zewnętrznymi polami magnetycznymi. Zakłada się, że oddziaływania te są wzajemnie skorelowane. Proces wymiany spinowej powoduje sprzężenie niektórych koherencji, w wyniku czego ewolucje czasowe koherencji zero- i jednokwantowych mają charakter dwueksponencjalny.

W pracy prezentującej symulacje komputerowe przedstawiono analizę zależności temperatury szerokości, położenia i amplitudy poszczególnych linii MRJ, uwzględniając aktywacyjny charakter czasów korelacji i współczynników wymiany. Rozważono oddzielnie przypadek wolnej i szybkiej wymiany w szerokim zakresie temperatur.

W przypadku wolnej wymiany ($r_{I,II}^2 + k^2 < \delta^2$) widmo otrzymane po transformacji Fouriera FID-u (po impulsie $(\pi/2)_x$) składa się z czterech linii rezonansowych o następujących położeniach

$$\omega_m \pm \frac{\delta}{2} \mp \sqrt{R_I} \cos \frac{\varphi_I}{2}, \quad (1)$$

$$\omega_m - \frac{\delta}{2} \mp \sqrt{R_{II}} \cos \frac{\varphi_{II}}{2}, \quad (2)$$

gdzie

$$\begin{aligned} R_I &= \sqrt{(\delta^2 - r_I^2 - k^2)^2 + 4\delta^2 r_I^2}, \\ R_{II} &= \sqrt{(\delta^2 - r_{II}^2 - k^2)^2 + 4\delta^2 r_{II}^2}, \\ \sin \varphi_I &= -\frac{2\delta r_I}{R_I}, \\ \sin \varphi_{II} &= \frac{2\delta r_{II}}{R_{II}}, \end{aligned}$$

$$r_I = r_{1213} = \frac{R_{1212} - R_{1313}}{2}, \quad r_{II} = r_{2434} = \frac{R_{2424} - R_{3434}}{2},$$

oraz $2\omega_m = \Omega_1 + \Omega_2$, $2\delta = \Omega_1 - \Omega_2$.

J oznacza stałą sprzężenia skalarnego, a k stałą szybkości wymiany. Dodatkowy wkład do położenia linii, jak również do kształtu linii pochodzi od różnicy szybkości relaksacji poprzecznej określonej przez r_I i r_{II} . Wielkości te są zależne od temperatury. Zakładając aktywacyjną

zależność od temperatury szybkości wymiany i czasu korelacji ruchów molekularnych (odpowiednio: $k = k_0 \exp(-E_k/k_B T)$ i $\tau_c = \tau_0 \exp(E_c/k_B T)$, gdzie k_B jest stałą Boltzmanna i E_k , E_c są odpowiednimi barierami potencjału) możemy znaleźć temperaturową zależność wszystkich parametrów widma. Dla części I widma (odpowiednie wyrażenia z indeksem "I"), która jest określona przez wyrażenia (1), w przypadku gdy zewnętrzne przypadkowo zmienne pole magnetyczne jest obecne tylko w jednej pozycji jądrowej (spin I_1) mamy

$$r_I = \frac{1}{2} d K_1^{01} j(\omega_m + \delta) - \frac{1}{4} (d K_0^{01} - K_0^{11}) j(0),$$

gdzie $j(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$. Wielkość $\sqrt{R_I} \cos \frac{\phi_I}{2}$ reprezentująca zależność położenia linii od temperatury bezwzględnej jest przedstawiona na Rys.1 dla $k_0 = 300, 500$ and $800 s^{-1}$. Do symulacji użyto następujący zbiór parametrów: $\delta = 21 Hz$, $\omega_m = 100 MHz$, stała dipolowa $d = 10 kHz$, $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$, $\tau_0 = 10^{-11} s$, $E_c = 2.8 \cdot 10^{-20} J$ i współczynniki korelacji między oddziaływaniami $K_0^{01} = -0.3d$, $K_0^{11} = 0.1d^2$, $K_1^{01} = 0.1d$, $K_1^{11} = 0.03d^2$. W niskich temperaturach (kiedy k staje się rzeczywiście małe) wyrażenie $\sqrt{R_I} \cos \frac{\phi_I}{2}$ dąży do wartości stałej δ . Zmiana parametrów w aktywacyjnej zależności czasów korelacji nie ma istotnego wpływu na powyższą zależność. Takie same wnioski są słuszne dla części II widma (odpowiednie wyrażenia z indeksem "II"), określonej przez wyrażenia (2). Jednakże, różnica szybkości relaksacji dla tej części widma wynosi

$$r_{II} = \frac{1}{2} d K_1^{01} j(\omega_m + \delta) - \frac{1}{4} (d K_0^{01} + K_0^{11}) j(0).$$

Z definicji r_I i r_{II} wynika, że $r_I - r_{II} = \frac{1}{2} K_0^{11} j(0)$. Temperaturowe zależności analizowanych parametrów tej części widma są jakościowo podobne do odpowiednich zależności dla części I, różnią się one jedynie ilościowo.

W przypadku szybkiej wymiany ($\tau_{I,II}^2 + k^2 > \delta^2$) możemy również określić cztery położenia linii rezonansowych w widmie, które są raczej słabo rozdzielone, a nawet mogą się nakrywać

$$\omega_m + \frac{j}{2} \mp \sqrt{R_I} \sin \frac{\phi_I}{2}, \quad (3)$$

$$\omega_m - \frac{j}{2} \mp \sqrt{R_{II}} \sin \frac{\phi_{II}}{2}, \quad (4)$$

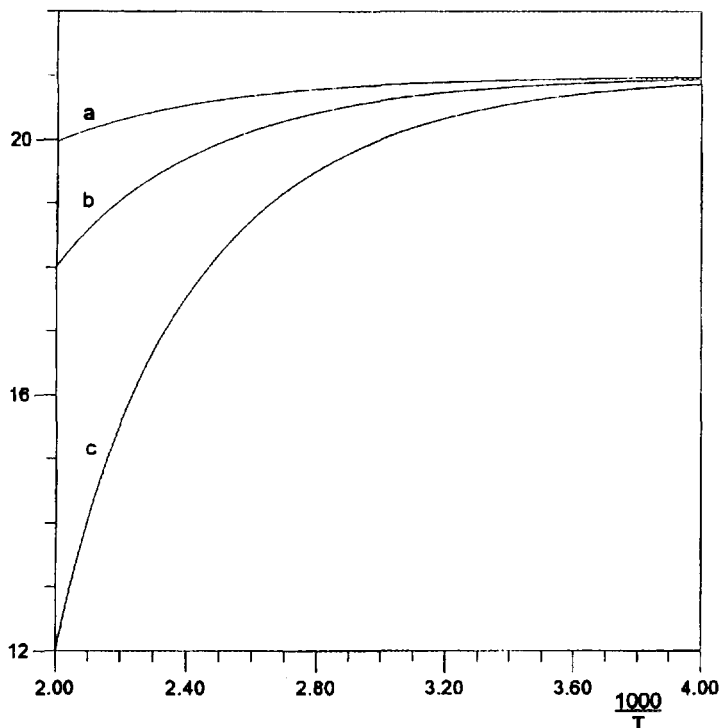
gdzie

$$\begin{aligned} R_I &= \sqrt{(-\delta^2 + r_I^2 + k^2)^2 + 4\delta^2 r_I^2}, \\ R_{II} &= \sqrt{(-\delta^2 + r_{II}^2 + k^2)^2 + 4\delta^2 r_{II}^2}, \\ \sin \phi_I &= \frac{2\delta r_I}{R_I}, \\ \sin \phi_{II} &= -\frac{2\delta r_{II}}{R_{II}}. \end{aligned}$$

Analogicznie do powyższego przypadku wolnej wymiany, bierzemy pod uwagę część I widma (odpowiednie wyrażenia z indeksem "I"), która jest dana przez wyrażenia (3), przyjmując r_I w poprzedniej postaci. Rys.2 przedstawia wielkość $\sqrt{R_I} \sin \frac{\phi_I}{2}$ (krzywe a, b, c, d) w zależności od temperatury bezwzględnej, przy założeniu następującego zbioru parameterów: $\delta = 21 Hz$, $\omega_m = 100 MHz$, $d = 10 kHz$, $k_0 = 5000 s^{-1}$, $\tau_0 = 10^{-10} s$, i $K_0^{01} = -0.3d$, $K_0^{11} = 0.1d^2$,

$K_1^{01} = 0.1d$, $K_1^{11} = 0.03d^2$. Krzywe a i c otrzymano dla takich samych wartości energii aktywacji ruchów molekularnych $E_c = 3.2 \cdot 10^{-20} J$ i różnych wartości energii aktywacji dla szybkości wymiany $E_k = 1.7 \cdot 10^{-20} J$ i $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$, odpowiednio. Z drugiej strony, krzywe b i c dają porównanie zależności dla $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$ i różnych energii aktywacji $E_c = 3.2 \cdot 10^{-20} J$ i $E_c = 3.5 \cdot 10^{-20} J$. To porównanie ilustruje wpływ różnicy szybkości relaksacji r_I na położenie linii. We względnie niskich temperaturach wielkość $\sqrt{R_I} \sin \frac{\phi_I}{2}$ osiąga wartość δ . Analogiczne temperaturowe zależności parametrów części II widma są jakościowo podobne, różnią się jedynie ilościowo.

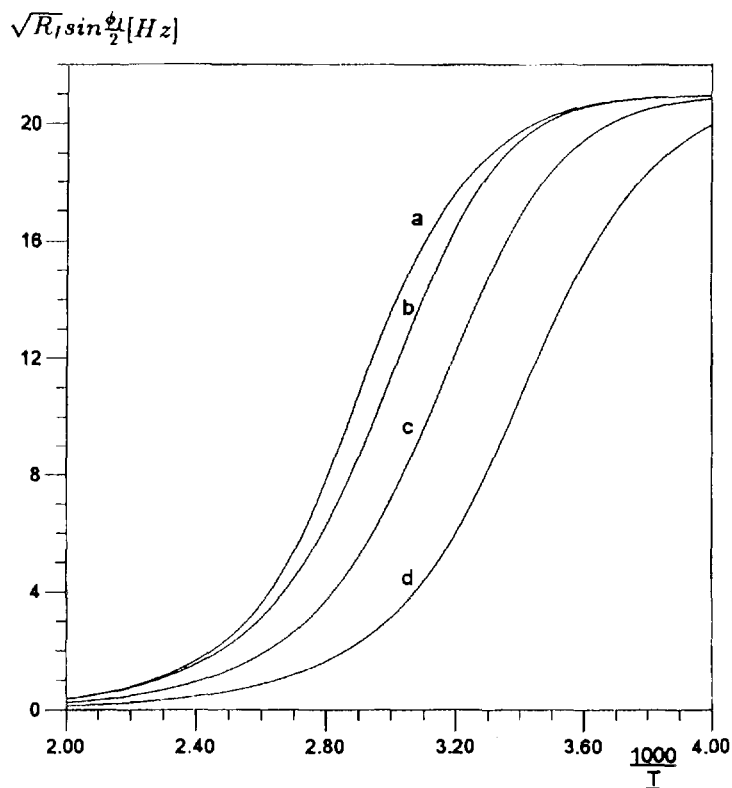
$$\sqrt{R_I} \cos \frac{\phi_I}{2} [Hz]$$



Rys.1. Temperaturowa zależność położenia linii $\sqrt{R_I} \cos \frac{\phi_I}{2}$ dla przypadku wolnej wymiany dla stałych k_0 : a. $300 s^{-1}$, b. $500 s^{-1}$, c. $800 s^{-1}$.
 $\tau_0 = 10^{-11} s$, $E_c = 2.8 \cdot 10^{-20} J$, $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$.

Literatura

[1] W. Noseł, I. Jeżowska, Mat. XXVII Ogólnop. Sem. MRJ, Kraków (1994).



Rys.2. Temperaturowa zależność położenia linii $\sqrt{R_I} \sin \frac{\theta}{2}$ w przypadku szybkiej wymiany dla $k_0 = 5000 s^{-1}$, $\tau_0 = 10^{-10} s$ i następujących parametrów:

- a. $E_k = 1.7 \cdot 10^{-20} J$, $E_c = 3.2 \cdot 10^{-20} J$, b. $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$, $E_c = 3.5 \cdot 10^{-20} J$,
 c. $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$, $E_c = 3.2 \cdot 10^{-20} J$, d. $E_k = 1.4 \cdot 10^{-20} J$, $E_c = 2.8 \cdot 10^{-20} J$.



D. Kruk, B. Blicharska

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków ul Reymonta 4

Równania Blocha opisujące procesy relaksacji MRJ i proces tłumienia promieniowania ma następującą postać:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - R(\vec{M} - \vec{M}_0) - \frac{1}{T_D M_0} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{k})$$

gdzie $\vec{M}$ jest makroskopową magnetyzacją próbki, T_D jest stałą czasową charakteryzującą proces tłumienia promieniowania, natomiast R jest macierzą diagonalną opisującą procesy relaksacji:

$$R = \begin{bmatrix} \frac{1}{T_2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{T_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{T_1} \end{bmatrix}$$

Równanie to zostało podane w takiej formie w dwu najnowszych publikacjach dotyczących efektów tłumienia promieniowania:

"Some Microscopic Aspects of Radiation Damping in NMR" - D. Abergel, J. Lallemand, Journal of Magnetic Resonance Series A 110, 45-51 (1994)

"Radiation Damping Effects on Relaxation Time Measurements by the Inversion Recovery Method" D. Wu, Ch. Johnson, Journal of Magnetic Resonance, Series A, 110, 113 -117 (1994)

Równanie powyższe można rozpisać na składowe dla magnetyzacji odpowiednio w kierunkach x, y, z:

$$\frac{dM_x}{dt} = \Delta\omega M_y + \omega_{ly} M_z - \frac{M_x}{T_2} - \frac{M_x M_z}{T_D M_0}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\Delta\omega M_x - \omega_{lx} M_z - \frac{M_y}{T_2} - \frac{M_y M_z}{T_D M_0}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\omega_{1y}M_x + \omega_{1x}M_y - \frac{M_z \cdot M_0}{T_1} - \frac{M_x^2 + M_y^2}{T_D M_0}$$

W tej postaci są to równania obowiązujące dla całej makroskopowej próbki. W przypadku gdy próbka znajduje się w niejednorodnym polu magnetycznym (zakładamy, że gradient pola magnetycznego jest stały w obszarze próbki), i wykonuje rotację wokół osi równoległej do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, przedstawione równania należy zapisać w postaci obowiązującej dla składowych gęstości magnetyzacji:

$$\frac{dm_x}{dt} = -\frac{m_x}{T_1} - \left(\frac{1}{T_D} \frac{m_x}{m_0} \right) m_z + \gamma G_L \rho \cos(\omega_R t + \phi) m_y,$$

$$\frac{dm_y}{dt} = -\frac{m_y}{T_1} - \left(\frac{1}{T_D} \frac{m_y}{m_0} \right) m_z - \gamma G_L \rho \cos(\omega_R t + \phi) m_x,$$

$$\frac{dm_z}{dt} = -\frac{m_z - m_0}{T_1} + \left(\frac{1}{T_D} \frac{m_y}{m_0} \right) m_y + \left(\frac{1}{T_D} \frac{m_x}{m_0} \right) m_x$$

gdzie G_L jest składową gradientu pola magnetycznego prostopadłą do osi rotacji próbki (założono, że składowa równoległa gradientu pola ma wartość zero), ρ jest odległością danego elementu objętości próbki od osi obrotu, natomiast ω_R jest częstotliwością rotacji próbki.

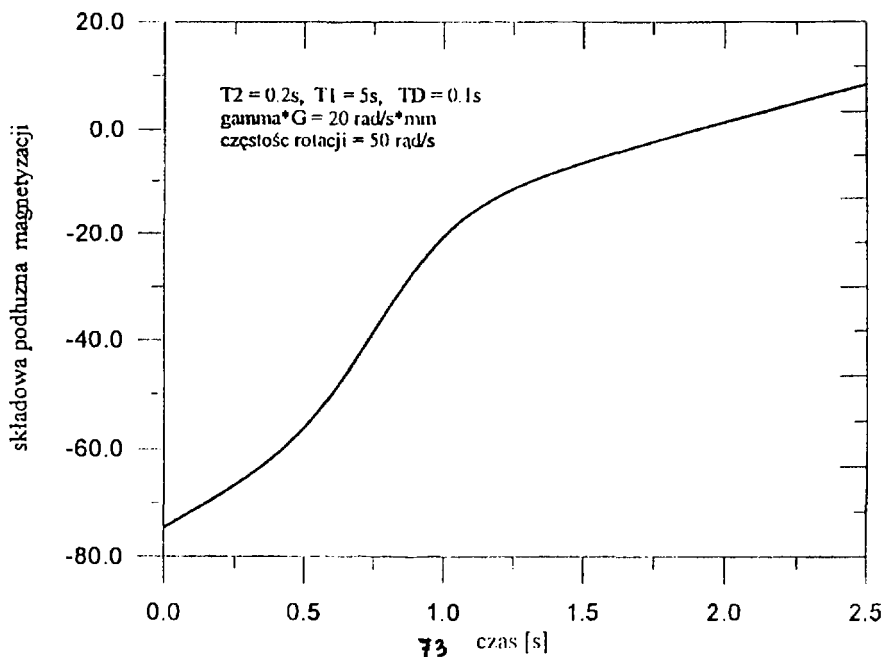
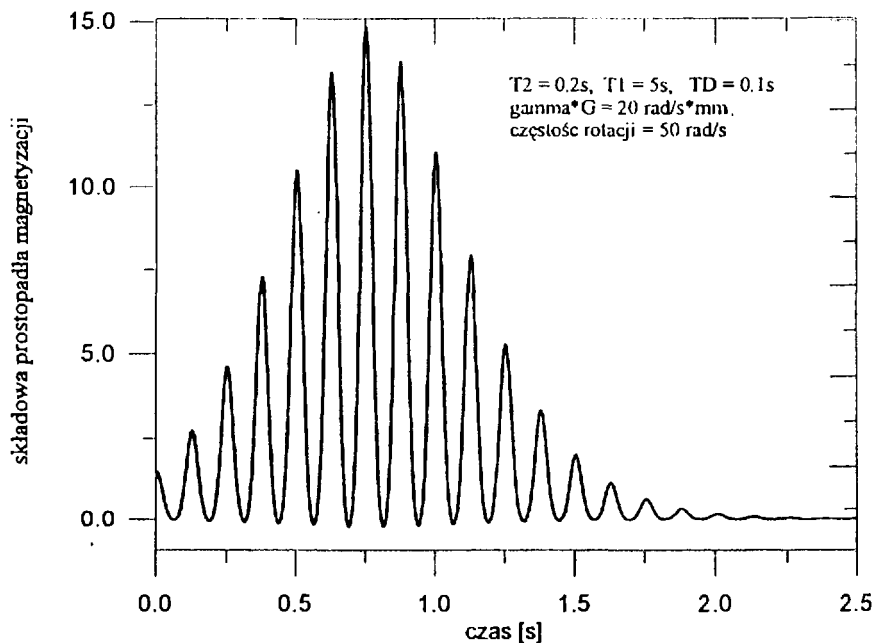
W celu wyznaczenia składowych magnetyzacji pochodzącej od całej próbki należy wykonać całkowanie po jej obszarze. W tym przypadku założono cylindryczny kształt próbki i podzielono ją (przyjmując wartości niejednorodności pola podane na rysunkach) na 10 000 elementów (dla tak gęstych podziałów otrzymuje się niezależność wyników od ilości elementów w próbce).

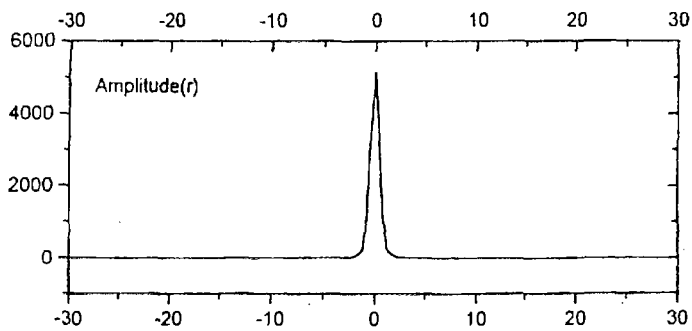
Wykonano również transformatę Fouriera dla składowych prostopadłych magnetyzacji w celu otrzymania widma MRJ w obecności procesów relaksacji, rotacji w niejednorodnym polu magnetycznym i tłumienia promieniowania.

Oscylacje w domenie czasu widoczne na rysunkach są konsekwencją rotacji próbki, prowadzą one do powstania dodatkowych linii w widmie MRJ (tzw. maksima rotacyjne)

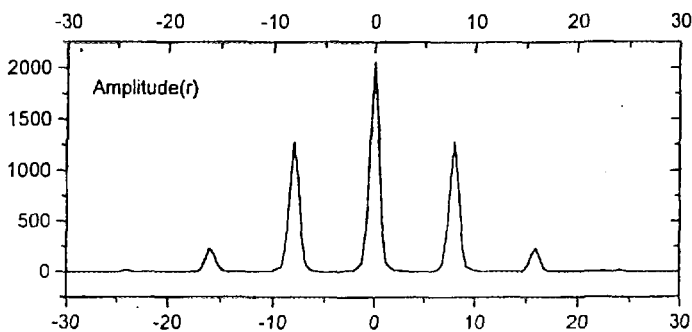
- Przebiegi zależności składowych prostopadłych magnetyzacji od czasu, otrzymane dla próbki nie wykonującej rotacji (tylko z uwzględnieniem procesu tłumienia promieniowania) stanowią "obwiednię" dla sygnałów pochodzących od rotującej próbki

- Istnienie tłumienia promieniowania prowadzi do nieeksponencjalnego odrostu składowej podłużnej magnetyzacji, rotacja próbki pozostaje bez wpływu na efekt nieeksponencjalności.

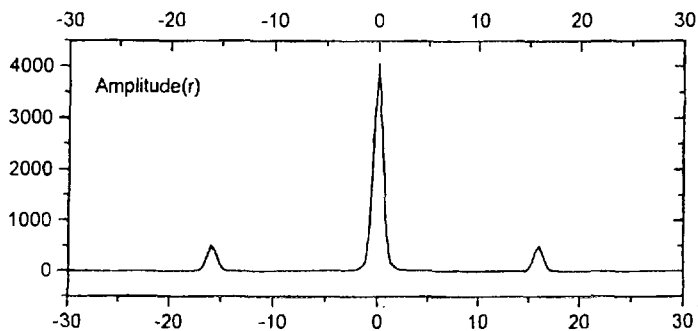




$T_2 = 0.2s$, $T_1 = 5s$, $TD = 0.1s$
bez rotacji



$\gamma \cdot G = 20 \text{ rad/s} \cdot \text{mm}$
czestosc rotacji $\approx 50 \text{ rad/s}$
 $T_2 = 0.2s$, $T_1 = 5s$, $TD = 0.1s$



$\gamma \cdot G = 20 \text{ rad/s} \cdot \text{mm}$
czestosc rotacji $\approx 100 \text{ rad/s}$
 $T_2 = 0.2s$, $T_1 = 5s$, $TD = 0.1s$

INTERPRETATION OF ^{13}C SPIN-LATTICE RELAXATION TIMES IN OLIGOSACCHARIDES BY MEANS OF A BISTABLE JUMP MODEL

A. Ejchart,^a T. Kozar,^b N.E. Nifant'ev,^c H. Grosskurth^d and J. Dabrowski^d

^a Universität Bayreuth, LS Biopolymere, Bayreuth, Germany,

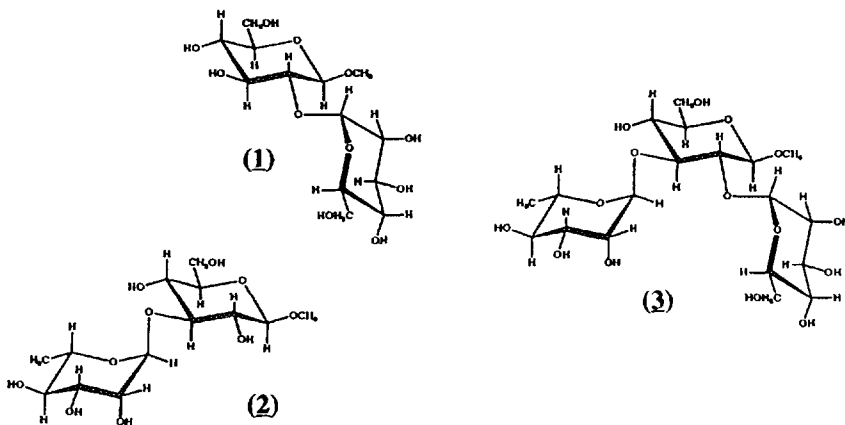
^b Institute of Experimental Physics, Department of Biophysics, Košice, Slovakia,

^c Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia,

^d Max-Planck-Institute für Medizinische Forschung, Heidelberg, Germany.

INTRODUCTION

Nuclear relaxation is an important source of information on the dynamics of molecules in solution. While seeking for new experimental proof of the conformational mobility about glycosidic bonds in fucosylated lactoses, we found that the ^{13}C spin-lattice relaxation times measured at two different magnetic fields reflected both the anisotropic overall tumbling of the molecules, and internal jumps of the fucose residues about the glycosidic bonds [1]. The quantitative interpretation of the T_1 values requires, however, the use of an appropriate model of the molecular motion and corresponding spectral densities.



$T_1(^{13}\text{C})$ relaxation times for D-Man α (1→2)-D-Glc β 1-OMe (1), L-Rha α (1→3)-D-Glc β 1-OMe (2) and D-Man α (1→2)[1-L-Rha α (1→3)]-D-Glc β 1-OMe (3) were measured at four different magnetic fields [2]. Interpretation of these data in terms of spectral densities derived for axially symmetric or fully anisotropic tumbling of rigid molecule [3] has partially failed, thus giving a strong support to the expected conformational flexibility of these oligosaccharides, as found with use of ^1H NOE measurements and Molecular Mechanics calculations. Recently we applied a bistable jump model for segmental motion with modulation of internuclear distances [4] in order to remove deviations observed when molecular rigidity was assumed.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1. Overall rotational diffusion constants (s^{-1}) for the oligosaccharides **1** - **3** calculated using a symmetrical top model ($D_{\parallel}$, $D_{\perp}$) and a fully anisotropic model (D_1 , D_2 , D_3). For a bistable jump model, $D_{\parallel}$ and $D_{\perp}$ are overall diffusion constants assuming axially symmetric reorientation, D_1 is diffusion constant for the jump between conformers **A** and **B**, and p_A denotes the population of conformer **A**. Glycosidic angles (Φ, Ψ) and ratios of the moment of inertia $I_1:I_2:I_3$ represent structural features of the oligosaccharide conformers.

	1 (A)	1 (B)	2 (A)	2 (B)
(Φ, Ψ)	(-33°, -26°)	(-22°, 54°)	(34°, 29°)	(24°, -55°)
$I_1:I_2:I_3$	0.85:0.27:1.00	0.85:0.29:1.00	0.28:0.84:1.00	0.30:0.87:1.00
$D_{\parallel}$	2.2 10^9	2.1 10^9	2.2 10^9	2.1 10^9
$D_{\perp}$	2.0 10^8	2.1 10^8	2.4 10^8	2.3 10^8
D_1	2.3 10^9	1.7 10^9	2.3 10^9	0.9 10^8
D_2	1.4 10^8	3.3 10^8	1.8 10^8	3.2 10^8
D_3	2.8 10^8	6.9 10^8	3.4 10^8	2.3 10^9
$D_{\parallel}$	2.3 10^9		2.6 10^9	
$D_{\perp}$	4.0 10^8		3.4 10^8	
D_1	1.1 10^8		7.4 10^8	
p_A	0.33		0.56	
	3 (A)	3 (B)		
(Φ, Ψ)	(-40°, -30°)(21°, -54°)	(0°, 37°)(12°, -50°)		
$I_1:I_2:I_3$	0.57:0.60:1.00	0.62:0.55:1.00		
$D_{\parallel}$	7.8 10^8	7.5 10^8		
$D_{\perp}$	5.5 10^8	5.5 10^8		
D_1	2.6 10^8	6.7 10^8		
D_2	8.6 10^8	4.4 10^8		
D_3	6.7 10^8	7.0 10^8		
$D_{\parallel}$	3.0 10^8			
$D_{\perp}$	7.2 10^8			
D_1	4.9 10^8			
p_A	0.58			

A good fit was obtained between the majority of the calculated and experimental T_1 values with use of the model of axially symmetric overall tumbling of a rigid molecule. However, the calculated T_1 values for the transglycosidic carbons (Man C-1 and Glc C-2, and Rha C-1 and Glc C-3) are markedly larger than the experimental values, thus pointing to an additional relaxation path of these nuclei that was not taken into account in these calculations. A fully anisotropic model did not removed the deviations of the calculated relaxation times for the transglycosidic carbons. Therefore, a flexibility of glycosidic bonds in the studied oligosaccharides was taken into account using a bistable jump model allowing for segmental motions [4]. Exchange between two conformers differing in the geometry of glycosidic bonds was assumed. Their geometry resulted from the MM calculations. Including the internal motion we were able to fit calculated and experimental T_1 s better than under assumption of the rigidity of whole molecule.

The results of calculations are presented in Table 1. They show that the motion about the glycosidic bonds is either comparable to or slower than the overall molecular tumbling. Comparing these results with those obtained for the internal rotation of the fucosyl residues in fucosylated lactoses [1] one can find that the latter exhibits motion at least one order of magnitude faster.

REFERENCES

- [1] A. Ejchart and J. Dabrowski, *Magn. Reson. Chem.*, **30**, S115 (1992).
- [2] A. Ejchart, T. Kozar, N.E. Nifant'ev, H. Grosskurth and J. Dabrowski, *Materiały XXVI Ogólnopolskiego Seminarium MRJ, Kraków 1994*, p. 196.
- [3] D.E. Woessner, *J. Chem. Phys.*, **37**, 647 (1962).
- [4] V.V. Krishnan, S.C. Shekar and A. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7542 (1991).

USEFULNESS OF THE MODEL-FREE APPROACH FOR THE STUDY OF DYNAMICS IN PROTEINS



PL9801040

Andrzej Ejchart

Universität Bayreuth, LS Biopolymere, Bayreuth, Germany.

It has been claimed that model-free approach introduced by Lipari and Szabo [1] "completely describes the information on fast internal motions contained in an NMR relaxation experiment in terms of two parameters: generalized order parameter S and an effective correlation time τ_e ." The numerical values of S and τ_e can be interpreted, however, only within the framework of a particular model.

The model was derived assuming that the overall and internal motions are independent. No assumptions concerning molecular geometry besides the C-H bond length is required for any number of successive internal rotations.

In comparison with the model-free approach, the Woessner-Wallach model [2] requiring a detailed knowledge of molecular geometry is much more cumbersome, especially for multiple internal rotations. For this reason the model-free approach has become widely used to interpreting dynamics of molecules derived from the nuclear relaxation data, especially the backbone dynamics in proteins from ^{15}N relaxation of amide nitrogens. Deceptively simple models can, however, deceive and one should know their limits.

In order to simulate motions of side chain carbon atoms in proteins, ^{13}C spin-lattice relaxation times at two magnetic fields (8.5 T and 11.7 T) were generated using Woessner-Wallach model and used as the input data to the model-free approach calculations. So obtained parameters S and τ_e were compared with the values expected for the assumed model of motion in order to find factors limiting use of the model-free approach. The highest frequency determining T_1 values: $(\omega_H + \omega_C) = 3.9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

• Single internal rotation (Figure 1)

Expected values of the model-free approach parameters.

stochastic diffusion: $S^2 = 0.111$, $R = 3$,

3-fold jump: $S^2 = 0.111$, $R = 4$.

CONCLUSION In the case of the stochastic diffusion performance of the model-free approach is satisfactory only for fast internal motion [$(\omega_H + \omega_C)\tau_e < 0.01$].

For the 3-fold jump, however, the model-free approach works excellent even far outside the extreme narrowing limit.

Figure 1. Fitting of the model-free approach parameters to the $T_1(^{13}\text{C})$ values simulated with the Woessner-Wallach model. Internal motion: single rotation.

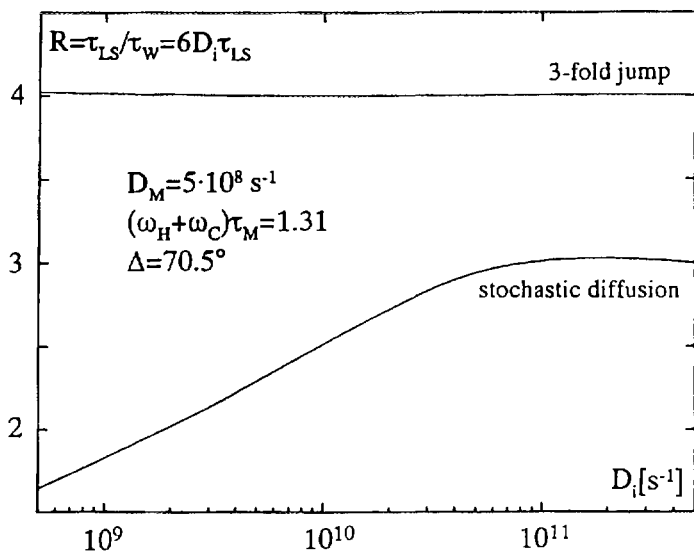
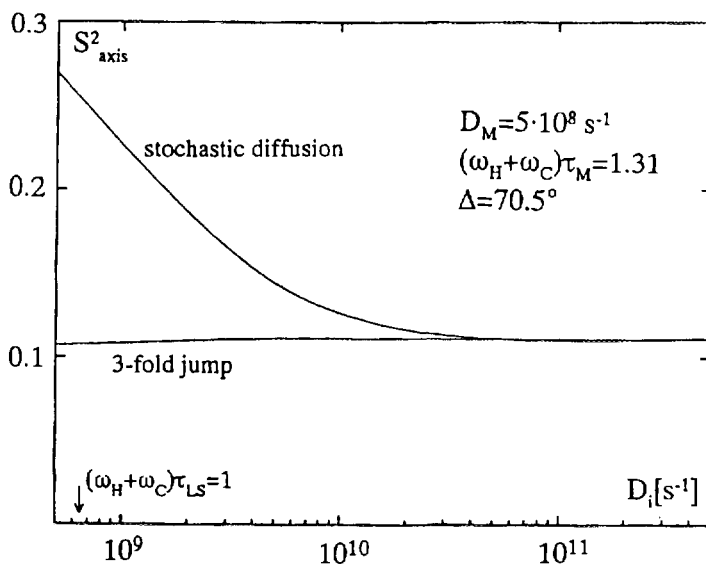
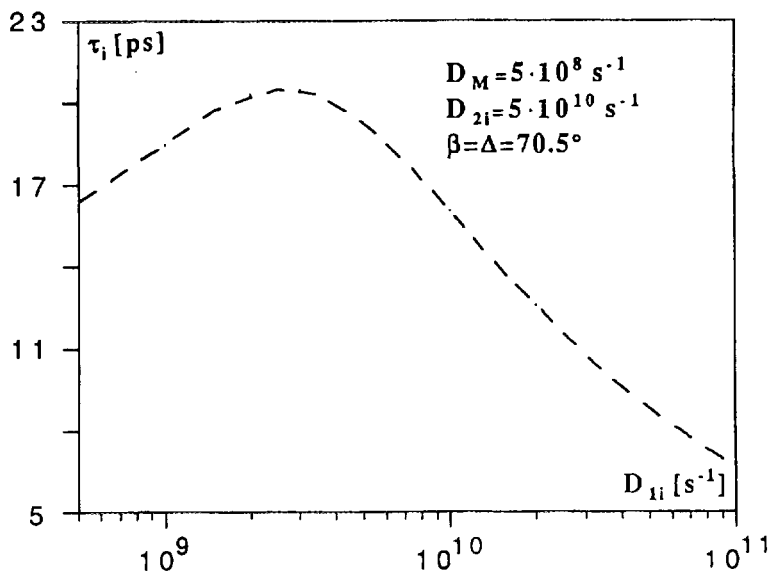
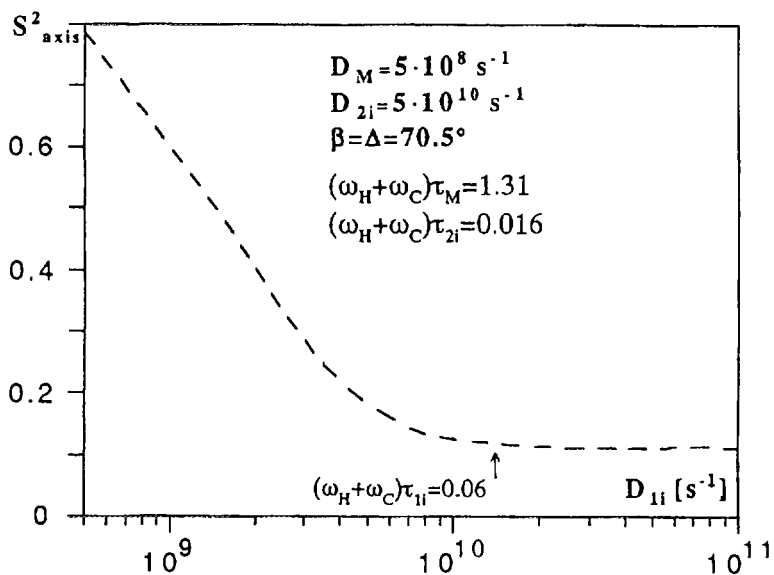


Figure 2. Fitting of the model-free approach parameters to the $T_1(^{13}\text{C})$ values simulated with the Woessner-Wallach model. Internal motion: two independent 3-fold jumps.



• **Two independent internal rotations (terminal rotation fast)** (Figure 2)

According to Lipari and Szabo the parameter S^2 should decrease by a factor of 0.111 along the aliphatic chain. It means that the expected value for $S^2_{axis}=0.111$. The satisfactory agreement of the theory with the simulated experiment exists for the enough fast rotation $[(\omega_H+\omega_C)\tau_c<0.06]$. The effective correlation time has no clear relation to two diffusion constants characterizing both rotations. It is not a monotonic function of the D_{IH} .

CONCLUSION One has to be very careful applying the model-free approach in cases it seems to be best suited, i.e., for multiple internal rotations.

While studying the backbone dynamics of many proteins, it was found that ^{15}N relaxation data for the backbone amide groups cannot be accounted for by the genuine three-parameter model-free approach with discrepancies attributed to slow modes outside the extreme narrowing limit. Therefore, the appropriate extension to the model-free approach was introduced [3]. In order to check a performance of the extended model, relaxation parameters of amide nitrogens for two independent internal motions were calculated with the Woessner-Wallach model. Once more they were used as the input data to the extended model-free approach calculations. The results given in Table 1 show systematic, large deviations between the assumed and derived correlation times characterizing both, overall and internal motions.

Table 1. T_1 , T_2 , and NOEs for amide nitrogens at 9.4 T and 14.1 T were calculated with the Woessner-Wallach model (WW) assuming two independent two-fold jump motions. Overall correlation time $\tau_R=5$ ns and slower internal motion $\tau_S=1$ ns. Five parameters defining extended model-free approach (EMFA) were fitted to reproduce the input data.

τ_I (WW)	EMFA: τ_R	τ_S	τ_I	S_I^2	S^2
10 ps	2.8 ns	0.06 ns	29 ps	1.00	0.015
32 ps	2.8 ns	0.19 ns	64 ps	1.00	0.016
100 ps	2.7 ns	0.62 ns	220 ps	1.00	0.016
316 ps	2.5 ns	2.19 ns	401 ps	1.00	0.031

REFERENCES

- [1] G. Lipari and A. Szabo, J. Am. Chem. Soc., **104**, 4546 and 4559 (1982).
- [2] D.E. Woessner, J. Chem. Phys., **36**, 1 (1962) and **37**, 647 (1962),
D.E. Woessner, B.S. Snowden, Jr. and G.H. Meyer, J. Chem. Phys., **50**, 719 (1969),
D. Wallach, J. Chem. Phys., **47**, 5258 (1967).
- [3] G.M. Clore et al., J. Am. Chem. Soc., **112**, 4989 (1990).

DYSPERSJA MAGNETYCZNEJ RELAKSACJI JĄDROWEJ W ROZTWORACH ALBUMINY.

H.M. Baranowska, K.J. Olszewski



PL9801041

Katedra Fizyki Akademii Rolniczej Poznań, ul. Wojska Polskiego 58/74

1 Wstęp

Badania stężeniowych zależności szybkości relaksacji spin-sieć białek globularnych wykazały odstępstwo od liniowej zależności $R_1 = f(c)$ dla wyższych stężeń białka w roztworze [1]. Punkt, w którym obserwuje się zmianę nachylenia prostej nazwano "stężeniem charakterystycznym".

Pomiary szybkości relaksacji spin-sieć i spin-spin wykazały, że efekt "stężenia charakterystycznego" obserwuje się w obu przypadkach zarówno dla roztworów białek globularnych jak i białek fibrylarnych [2,3].

Jednak, wyniki pomiarów współczynnika samodyfuzji wody w funkcji stężenia białek w roztworze nie potwierdziły zmian liniowej zależności $D = f(c)$ w punktach odpowiadających "stężeniom charakterystycznym" [3].

Aby wyjaśnić czy efekt "stężenia charakterystycznego" jest związany ze zmianami strukturalnymi w roztworze, co sugerują pomiary stężeniowych zależności współczynnika lepkości lizozymu [4], czy raczej ze zmianami dynamiki ruchów molekularnych białka przeprowadzono pomiary dyspersji magnetycznej relaksacji jądrowej w szerokim zakresie stężeń. Wyniki tych pomiarów przedstawiono w prezentowanej pracy.

2 Materiały i metody

Do badań wykorzystano albuminę krwi człowieka (SIGMA A9511). Krystaliczny i liofilizowany proszek białka rozpuszczano w roztworze buforowym 0.05M TRIS o pH=7.3 bezpośrednio w próbkach sporządzając roztwory o stężeniach białka w zakresie od 3 do 30 procent wagowych (pcw). Gotowe próbki o objętości 0.6 ml przechowywano w zamkniętych probówkach w lodówce w temperaturze 4°C przez 24 godziny.

Badania dyspersji magnetycznej relaksacji jądrowej wykonano w Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Uniwersytetu w Mons (Belgia) metodą pola cyklicznego [5] na relaksometrze firmy IBM w stabilizowanej temperaturze 4 °C.

Szybkości relaksacji R_1 wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów z zależności amplitudy echa spinowego od czasu trwania impulsu pola pomiarowego o natężeniach odpowiadających częstościom Larmora od 0.01 MHz do 50 MHz. Dla wszystkich badanych roztworów odrosty amplitudy echa spinowego były monoeksponencjalne.

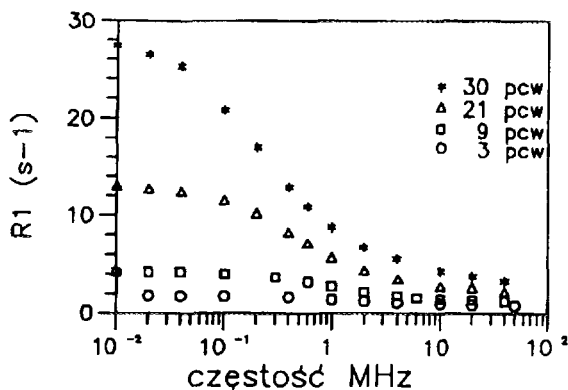
Profil dyspersji wyznaczono metodą simplex stosując czteroparametrowe dopasowanie do formuły proponowanej przez Koeniga [5] postaci:

$$R_1 = D + A \left[\frac{1 + (\nu/\nu_c)^{\beta/2} \cos(\pi\beta/4)}{1 + 2(\nu/\nu_c)^{\beta/2} \cos(\pi\beta/4) + (\nu/\nu_c)^\beta} \right] \quad (1)$$

gdzie D i A przedstawiają odpowiednio niedyspersyjną i dyspersyjną część profilu dyspersji, ν_c jest częstotliwością w punkcie przegięcia a β opisuje szerokość rozkładu i odpowiada nachyleniu w obszarze przegięcia.

3 Wyniki i ich omówienie

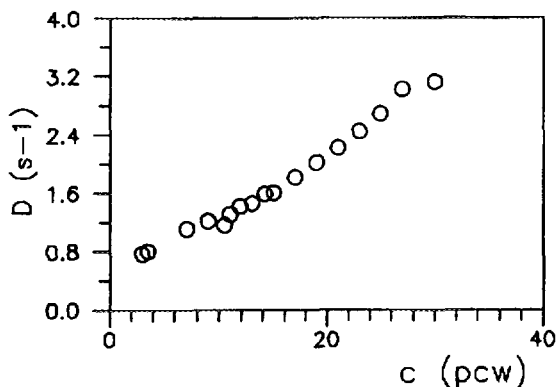
Profile dyspersji dla kilku przykładowych stężeń albuminy przedstawiono na Rys.1.



Rys.1. Profile dyspersji dla roztworów albuminy o stężeniach 3 pcw, 9 pcw, 21 pcw i 30 pcw.

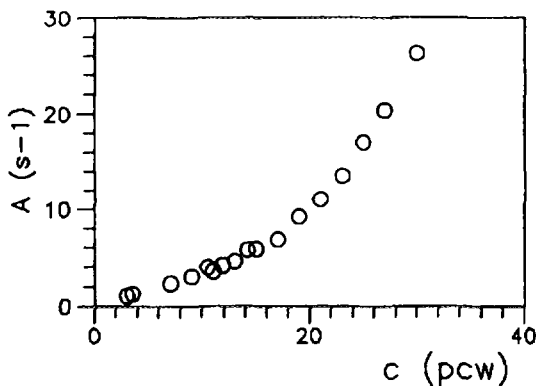
Dla wszystkich badanych roztworów ze wzrostem stężenia białka obserwuje się wzrost szybkości relaksacji związanej zarówno z częścią niedyspersyjną jak i dyspersyjną oraz przesunięcie punktu przegięcia krzywej dyspersji w kierunku niższych częstotliwości Larmora.

Wartości parametru opisującego niedyspersyjną część szybkości relaksacji rosną liniowo ze wzrostem stężenia białka w roztworze (Rys.2.)



Rys. 2. Stężeniowe zależności niedyspersyjnej części szybkości relaksacji.

Zmiany wartości dyspersyjnej części szybkości relaksacji w funkcji stężenia białka w roztworze przedstawiono na Rys.3.

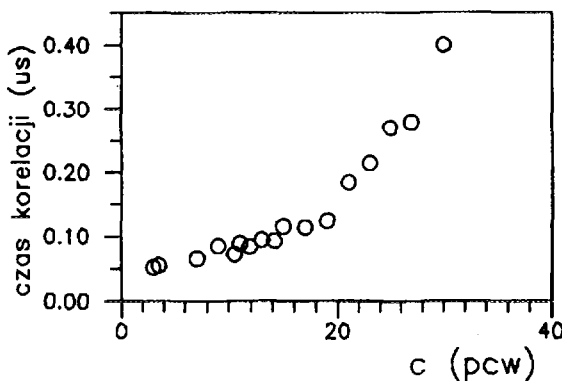


Rys. 3. Stężeniowe zależności dyspersyjnej części szybkości relaksacji.

Zaobserwowano tu nieliniową zmianę wartości parametru A ze wzrostem stężenia białka.

Rys.4. przedstawia zależność stężeniową czasu korelacji τ_c wyznaczonego na podstawie wzoru [6]:

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\tau_c} \quad (2)$$



Rys. 4. Stężeniowe zależności czasu korelacji τ_c .

Można zauważyć, że stężeniowe zmiany parametrów opisujących krzywe dyspersji mają charakter ciągły. Nie stwierdzono żadnej wyraźnej zmiany w punkcie odpowiadającym "stężeniu charakterystycznemu" dla roztworów albuminy.

Wyniki pomiarów dyspersji magnetycznej relaksacji jądrowej sugerują, że za efekt "stężenia charakterystycznego" odpowiedzialne są raczej wolne ruchy molekularne białka w roztworze. Szczegółowa analiza tego zagadnienia będzie przedmiotem dalszej pracy.

4 Literatura

- [1] Blicharska B.:Acta Phys.Polon.A70,121 1986
- [2] Baranowska H.M., Olszewski K.J.:Mat. XXIV Seminarium MRJ str.118, Kraków 1992
- [3] Baranowska H.M., Olszewski K.J.:Properties of Water in Foods, Warsaw Agriculture Univ. Press, Warszawa 1993
- [4] Giordano R. i inni:PhysLett.70A,64 1979
- [5] Koenig S.H., Brown R.D.III:NMR Spectroscopy of Cells and Organisms, CRC Press, Boca Raton 1978
- [6] Koenig S.H., Brown R.D.III:Field-cycling relaxometry of protein and tissues: implications for MRI, Prog. NMR Spectr.22,487 1991

WPŁYW ROTACJI PRÓBKİ NA KSZTAŁT LINII NMR - WYNIKI EKSPERYMENTALNE



PL9801042

Blicharska, D. Kruk, E. Szneler*

Instytut Fizyki UJ, ul Reymonta 4

* Instytut Chemii UJ

W komunikatach zamieszczonych w materiałach Seminarium MRJ z ostatnich trzech lat przedstawiono dokładnie teorię dotyczącą problemu rotacji ciekłej próbki umieszczonej w gradiencie pola magnetycznego. Omówiono szczegółowo wpływ wielkości składowych gradientu pola, częstości rotacji próbki i współczynnika dyfuzji translacyjnej na kształt sygnału swobodnej precesji FID i kształt widma MRJ.

Przedstawione tam rozważania prowadziły do następujących wniosków:

- rotacja próbki jest przyczyną powstania tzw. maksimów rotacyjnych, których odległość od linii głównej jest w domenie częstości równa wielokrotności częstości rotacji próbki
- ilość dodatkowych linii w widmie jest określona przez relację pomiędzy wartością niejednorodności pola i wartością częstości wirowania (musi być możliwe spełnienie warunku rezonansu)
- amplituda kolejnych maksimów rotacyjnych w stosunku do amplitudy linii głównej zależy od stosunku wartości częstości rotacji do wartości składowej gradientu pola magnetycznego, w pewnych przypadkach możliwe jest znikanie w widmie linii n-tego rzędu, lub wystąpienie efektu polegającego na tym, że linia główna ma mniejszą amplitudę niż n-te maksimum rotacyjne; występuje również dodatkowa modulacja zależna od wartości składowej równoległej gradientu.

Obliczenia wykonano przy założeniu, że cała ciecz zawarta w próbce wiruje z taką samą częstością.

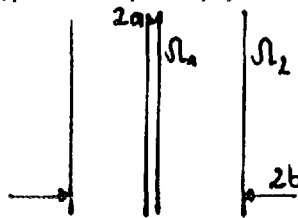
Eksperyment wykazał, że to założenie jest słuszne tylko dla małych częstości rotacji (mniejszych od 50Hz), przy wyższych częstościach należy uwzględnić skomplikowane efekty hydrodynamiczne prowadzące do wystąpienia w próbce obszarów różniących się wartością częstości rotacji. Wraz ze wzrostem częstości wirowania pojawia się struktura linii głównej i linii pobocznych; w przypadku gdy próbka nie rotuje pochodząca od niej linia jest zdecydowanie pojedyncza (specjalnie w tym celu wybrano substancję do eksperymentu - 1,1,1, - trichloroetan).

Pomiary rotacyjne wykonano w Instytucie Chemii UJ, na spektrometrze firmy Bruker, 500 MHz.

Poniżej rozważono prosty model zachowania się cieczy w wirującej próbce, jest on konsekwencją przyjęcia pewnych przybliżeń w równaniu Stokesa opisującym ruch cieczy pod wpływem określonych czynników zewnętrznych przy przyjęciu warunków brzegowych (w naszym przypadku kształt próbki).

Założono, że różny od 100% współczynnik wypełnienia próbki prowadzi do powstania podczas wirowania kanalików równoległego do osi długiej próbki

(pomiaru wykonano dla próbki cylindrycznej) oraz, że najbardziej wewnętrzna warstwa cieczy wiruje z częstotliwością Ω_1 , a zewnętrzna warstwa, przylegająca do ścianek cylindra z częstotliwością Ω_2 . Pomiedzy nimi występuje ciągły rozkład częstotliwości. Sytuację tą przedstawia poniższy rysunek.



Rozkład częstotliwości rotacji poszczególnych warstw cieczy dany jest zależnością:

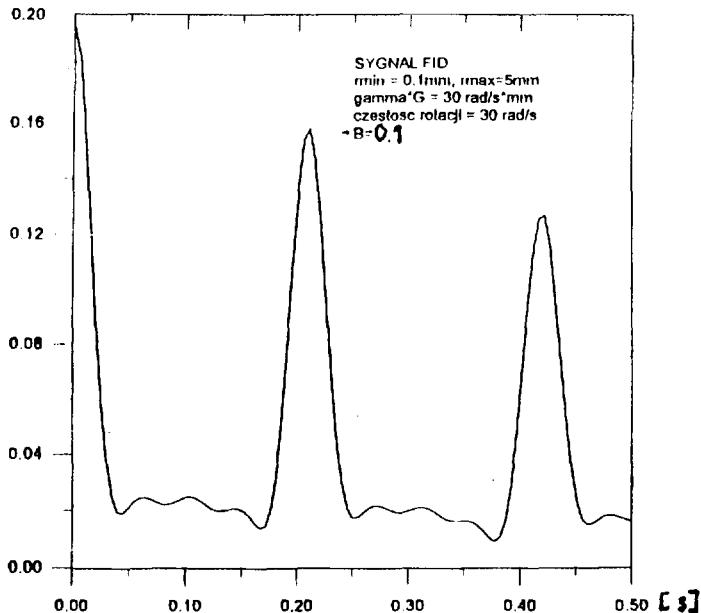
$$\Omega = A + \frac{B}{r^2}$$

gdzie:

$$A = \frac{b^2\Omega_2 - a^2\Omega_1}{b^2 - a^2} \quad B = -\frac{a^2b^2(\Omega_2 - \Omega_1)}{b^2 - a^2}$$

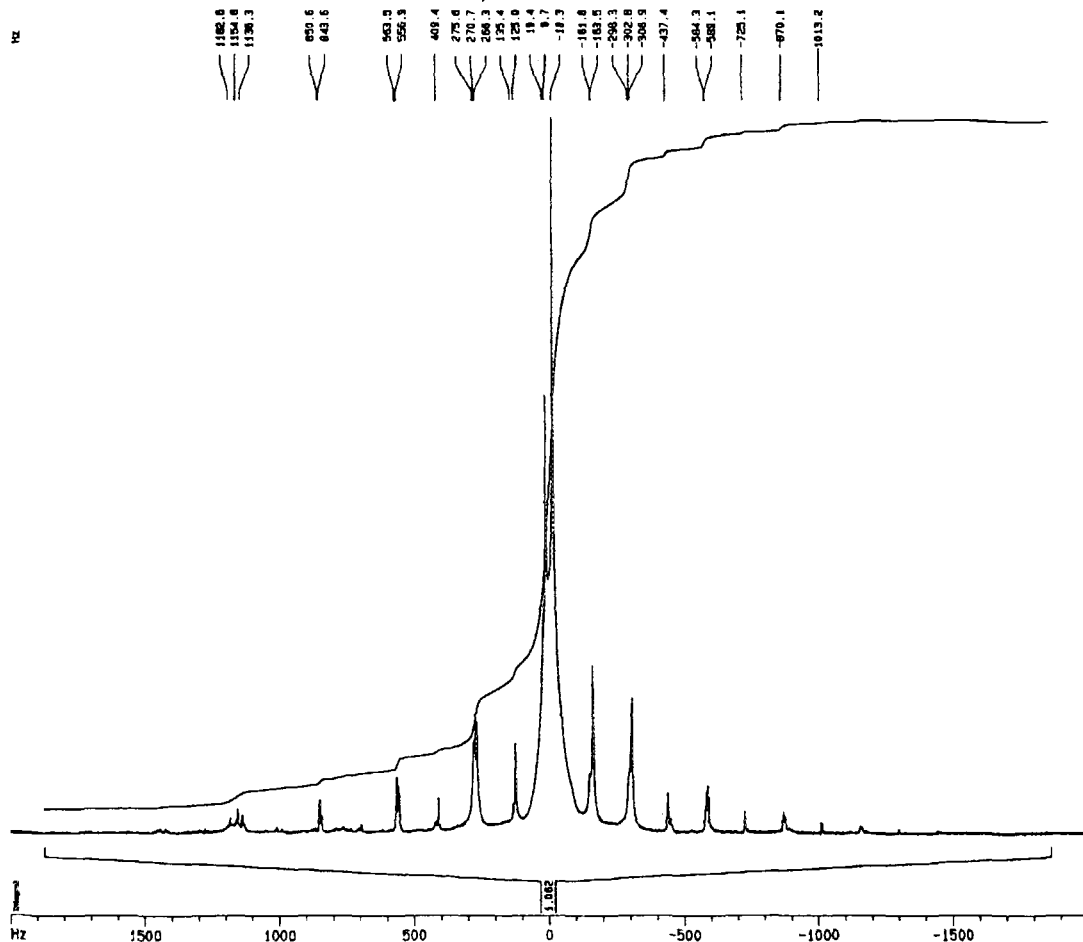
konieczne jest przy tym spełnienie warunku: $|B| \ll 1$.

Uwzględnienie tego rozkładu prowadzi do wystąpienia asymetrii linii - zamieszczone obok rysunki przedstawiają symulacje wykonane dla tego efektu. W otrzymanych widmach mamy również do czynienia z asymetrią linii sugerującą, że udział objętości cieczy wirującej z częstotliwościami z przedziału $[\Omega_1, \Omega_1 + (\Omega_2 - \Omega_1)/2]$ jest różny od udziału objętości cieczy wirującej z częstotliwościami zawartymi pomiędzy wartościami $[\Omega_1 + (\Omega_2 - \Omega_1)/2, \Omega_2]$.



glowica: mas. Związek: 1,1,1-trichloroetan

rotacja: 150Hz



Current Data Parameters

NAME cprotones
EXPNO 1
PROCNO 3

F2 - Acquisition Parameters

Date 941104
Time 11.41
PULPROG zg
SOLVENT CDC13
AQ 1.9661000 sec
FIDRES 0.254313 Hz
DQ 15.0 usec
RG 128
NUCLEUS 1H
HL1 3 dB
Q1 1.0000000 sec
P1 8.0 usec
DE 18.8 usec
SFO1 500.1332895 MHz
SWH 33333.33 Hz
TD 131072
NS 1
DS 0

F2 - Processing parameters

SI 131072
SF 500.1341559 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 4.00

1D NMR plot parameters

CX 22.00 cm
F1P 3.899 ppm
F1 2000.00 Hz
F2P -3.899 ppm
F2 -2000.00 Hz
PPMCH 0.36334 ppm/
HZCM 181.81818 Hz/c

Operator

1985. 9

3.7

5.0

1. 9

9.6

0.0

1. 1

6.3

0.0

3.2

E.3

1974.5

F2 - Acquisition Parameters

96

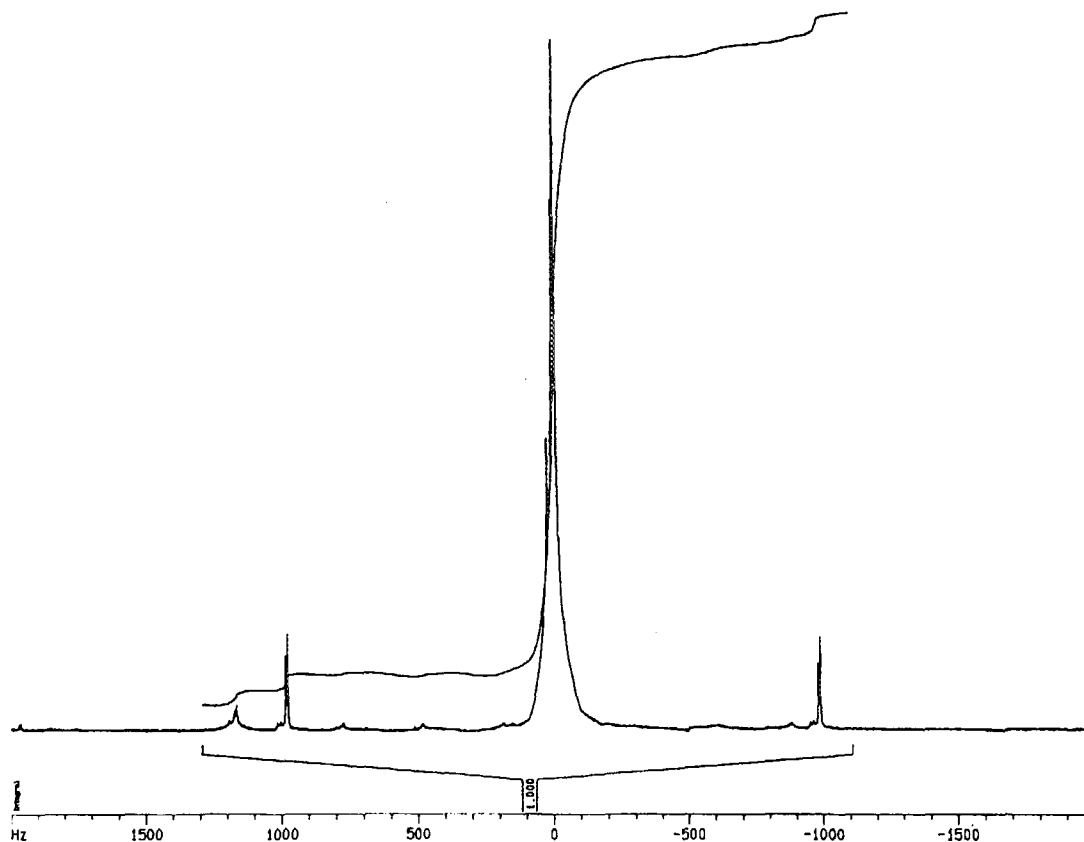
F2 - Processing parameters

SI	131072
SF	500.1341264 MHz
WOW	no
SSB	0
LB	0.00 Hz
BB	0
PC	4.00

10 NMR plot parameters

CX	22.00	cm
F1P	3.999	ppm
F1	2000.00	Hz
F2P	-3.999	ppm
F2	-2000.00	Hz
PPMCM	0.36354	ppm/
HZCM	181.81818	Hz/c

Operator

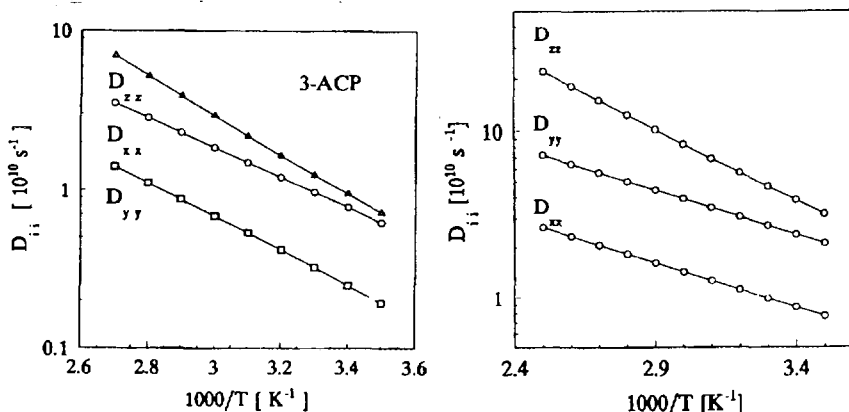


W. Suchański, B. Peplińska, M. Kempka

Zakład Fizyki Makromolekularnej IF UAM, Poznań

Reorientacja molekularna w cieczach może być opisana jako rotacja molekuly wokół trzech głównych osi tensora dyfuzji rotacyjnej. Stałe dyfuzji zależą silnie od oddziaływań molekuly w cieczy jak również od jej momentów bezwładności, stąd też doświadczalne wartości D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} oraz położenie osi głównych tensora dyfuzji rotacyjnej w molekule są wartościowym źródłem informacji na temat oddziaływań wewnątrz i międzymolekularnych.

Korzystając z temperaturowych zależności czasów relaksacji ^{13}C , ^{14}N i NOE molekul pierścieniowych 3,5-dwumetylopirydyny (3,5-DMP) i 3-acetylopirydyny (3-ACP) wyznaczono składowe główne tensora dyfuzji rotacyjnej przedstawione na rys.1 [1, 2]. Wartości te poddano analizie uwzględniającej wpływ kształtu, momentu bezwładności, momentu dipolowego na szybkość reorientacji wokół osi głównych tensora dyfuzji rotacyjnej badanych molekul.



Rys. 1. Wyznaczone wartości składowych głównych tensora dyfuzji rotacyjnej dla 3,5-DMP i 3-ACP

Geometria badanych molekul wraz z wartościami momentów bezwładności i wymiarami w kierunkach osi głównych momentów bezwładności pokazana jest na rys.2.

W przypadku 3,5-DMP, ze względu na dużą symetrię molekuly, osie główne tensora dyfuzji rotacyjnej pokrywają się z osiami głównymi tensora momentu bezwładności, natomiast w przypadku 3-ACP oś x tensora dyfuzji rotacyjnej obrócona jest o kąt około 5° (na rys. 2 kąt między osią x , a wiązaniem $\text{C}_6\text{-H}_6$).

Aby ocenić przydatność modelu dyfuzji rotacyjnej do opisu badanego ruchu wyznaczono parametr $\chi_i = (\tau_d / \tau_r)$; [3,4], gdzie (τ_d) jest eksperymentalnie wyznaczonym czasem korelacji dyfuzji rotacyjnej wokół osi i , a (τ_r) jest czasem reorientacji swobodnego rotora wokół osi o momencie bezwładności I_i (rys. 3). Dla $\chi_i \gg 1$ ruch jest typowo dyfuzyjny, gdy $\chi_i \approx 1$ dominują efekty bezwładnościowe, a molekula ulega reorientacji poprzez skoki o duże kąty.



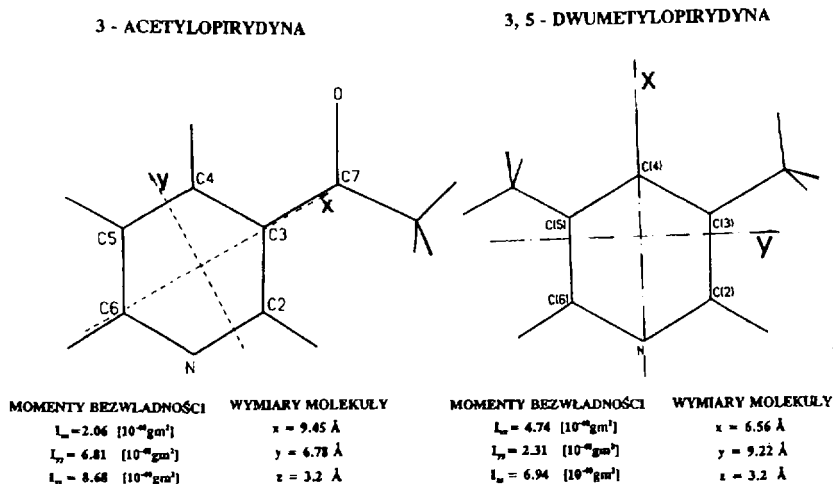
PL9801043

Z rysunku 3 widać, że w przypadku obu molekuł ruch wokół osi x i y, a więc leżących w płaszczyźnie molekuły, bardzo dobrze jest opisany przez rotację dyfuzyjną. Reorientacja wokół osi z w wyższych temperaturach odbywa się poprzez przeskoki o duże kąty ($> 10^\circ$). Charakter dyfuzyjny tego ruchu staje się widoczny wraz z obniżaniem temperatury.

Czas korelacji wokół osi i może być związany z lepkością i wymiarami molekuły [5-7]. Dla asymetrycznych molekuł Yougren i Acrivos [7] pokazali że:

$$\tau_i = \tau_0 + \lambda_i V / 6kT \quad (1)$$

,gdzie λ_i jest współczynnikiem tarcia dla rozpatrywanego ruchu.



Rys. 2. Geometria badanych molekuł 3,5-DMP, 3-ACP.

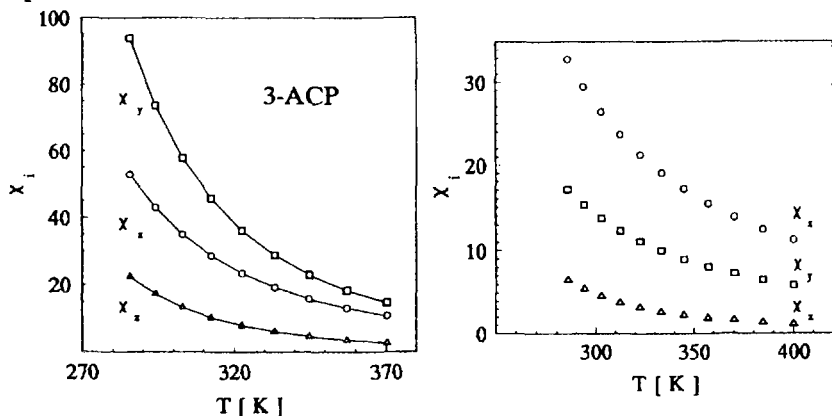
Przy założeniu przedstawionej na rys.2 geometrii molekuł, wartości współczynników tarcia wynoszą odpowiednio dla 3,5-DMP i 3-ACP; $\lambda_x = 1.45$ i 0.42 , $\lambda_y = 0.50$ i 1.27 , $\lambda_z = 0.22$ i 0.23 . Stąd na podstawie równania (1) anizotropia dla reorientacji wokół osi leżących w płaszczyźnie molekuły wynosi odpowiednio dla 3,5-DMP i 3-ACP; $\tau_y / \tau_x = \lambda_y / \lambda_x = 2.9$ i 3.0 , co jest w dobrej zgodności z przedstawionymi na rys. 4 wartościami $D_{xx} / D_{yy} = 2.8$ i 2.48 - 3.23 . Anizotropia dla reorientacji wokół osi z dla 3,5-DMP i 3-ACP jest równa odpowiednio; $\tau_y / \tau_z = \lambda_y / \lambda_z = 2.3$ i 5.5 oraz $\tau_x / \tau_z = \lambda_x / \lambda_z = 6.6$ i 1.83 i jest w gorszej zgodności z odpowiednimi wartościami przedstawionymi na rys.4. Rozbieżność ta może wynikać z przyjętego jednolitego modelu ruchu zarówno dla reorientacji molekuły wokół osi x, y jak i osi z.

Korzystając z temperaturowych zależności stałych dyfuzji rotacyjnej i równania Eyring'a:

$$D_u = kT/h \exp[-(\Delta H_u^* - T\Delta S_u^*)/RT] \quad (2)$$

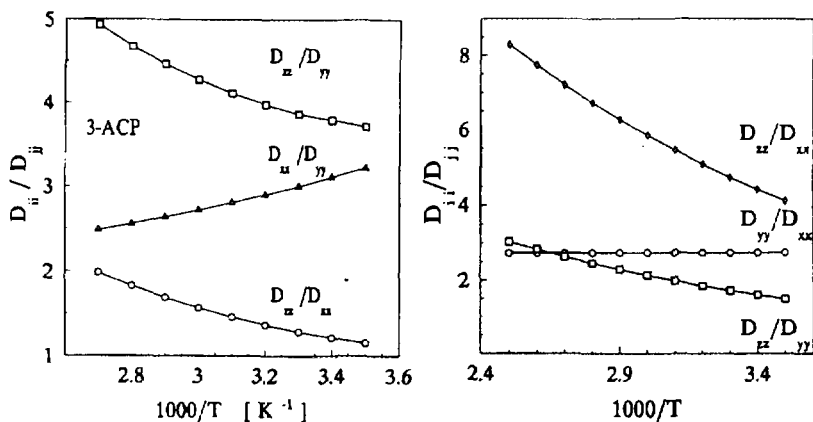
wyznaczono wartości entropii i entalpii aktywacji poszczególnych reorientacji.

Otrzymane wartości zamieszczono w tabeli I, gdzie dla porównania zestawione są również odpowiednie wartości dla innych molekuł pierścieniowych oraz wartości momentów dipolowych.



Rys. 3. Test χ dla reorientacji w 3,5-DMP i 3-ACP.

Parametry aktywacyjne wskazują, że ruch wokół wszystkich osi jest termicznie aktywowany. Entalpia aktywacji dla ruchu wokół osi z w 3,5-DMP i 3-ACP podobnie jak w tiazolu i pirydazynie jest największa w przeciwieństwie do pirydyny, s-triazyny, pirymidyny i izotiazolu. W pirydazynie ($\mu=4.2D$) i tiazolu duże siły przyciągające są tłumaczone przez ich momenty dipolowe i tendencję do sklejania się molekuł antyrównolegle[8,9]. W niezgodności z tym są jednak molekuły pirydyny, z momentem dipolowym $2.2D$ i izotiazolu ($\mu=2.4$), które nie wykazują tych skłonności. W 3,5-DMP moment dipolowy leży wzdłuż osi x i gdyby położenie momentu dipolowego w molekułe było czynnikiem decydującym o szybkości ruchu reorientacja wokół osi x powinna być szybsza od reorientacji wokół osi y , przeciwnie niż w naszych badaniach.



Rys. 4. Anizotropia reorientacji w 3,5-DMP i 3-ACP.

Tabela I. Wartości entalpii i entropii aktywacji reorientacji w 3,5-DMP i 3-ACP oraz innych molekułach pierścieniowych.

	μ D	$\Delta H'_{xx}$ kJ/mol	$\Delta H'_{yy}$ kJ/mol	$\Delta H'_{zz}$ kJ/mol	$\Delta S'_{xx}$ J/Kmol	$\Delta S'_{yy}$ J/Kmol	$\Delta S'_{zz}$ J/K mol
3-ACP		15.2	18.0	20.9	-3.6	-3.8	17.2
3,5-DMP	2.5	7.5	7.4	13.3	-28	-20	3.18
Pyridazine ^a	4.2	6.3	9.2	9.2	-25	-15	-4
thiazole ^b	1.6	5.4	4.7	12.6	-19.5	-18.5	4
isothiazole ^b	2.4	9.5	10.9	3.0	-6	-4	-19
pyridine ^c	2.22	12	10	1.7	1.7	-1.7	-26
pyrimidine ^a	2.33	11.7	11.3	2.5	-8	3	-29
s-Triazine ^d	0	11	11	1.7	-8	-8	-31

a -E.J.Pedersen,R.R.Vold,R.L.Vold,Mol.Phys.35,997,1978

b -T.Eriksen,E.J.Pedersen, Mol.Phys. 53,1411,1984

c -J.P.Kintzinger,J.M.Lehn, Mol.Phys.,22,273,1971

d -J.P.Kintzinger,J.M.Lehn, Mol.Phys.27,491,1974

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania wydaje się, że w przypadku 3,5-DMP i 3-ACP czynnikiem decydującym o ich ruchu jest kształt molekuł.

Literatura

1. W.Suchański, B.Peplińska, M.Kempka, Z.Pajak, Ber.Bunsengs.Phys.Chem.98,804,1994
2. W.Suchański, B.Peplińska, M.Kempka, Ber.Bunsengs.Phys.Chem. w druku
3. W.T.Jr.Huntress, J.Chem.Phys.,48,3524,1968
4. K.T.Gillen, J.H. Noggle, J.Chem.Phys.,53,801,1970
5. B.J.Berne, R.Pecora, Dynamic Light scattering, Wiley-Interscience,1976
6. C.Hu, R.Zwanzig, J.Chem.Phys.,60,4353,1974
7. G.K.Yougren, A.Acrivos, J.Chem.Phys.,63,3846,1975
8. E.J.Pedersen, R.R.Vold,R.L.Vold, Mol.Phys.,35,997,1978
9. T.Eriksen, E.J.Pedersen, Mol.Phys.,53,1411,1984

Wojciech Schilf, Lech Stefaniak



PL9801044

Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk

01-224 Warszawa ul. Kasprzaka 44/52

WSTĘP

Przeprowadzono serię wstępnych badań mających na celu stwierdzenie przydatności pomiarów czasów relaksacji T1 do badania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Przedmiotem badań było kilka pochodnych pirydyny, w których na skutek utworzenia lub zerwania istniejącego już wiązania wodorowego następuje zmiana mobilności pewnych fragmentów cząsteczki. W konsekwencji powoduje to pojawienie się możliwości wewnętrznej rotacji, która powinna przejawiać się w wartościach czasów relaksacji.

METODYKA

Zmierzono czasy relaksacji T1 węgla C-13 w czterech grupach związków:

A- 2,2'- dipirydył, 3,3'- dipirydył i ich sole

B- 2,2'- dipirydyloketon, 2,2'- dipirydyloamina i ich sole

C- 3,3'- dihydroksy(2,2'-dipirydył), 3,3'-dimetoksy(2,2'-dipirydył), 3-hydroksy-(2,2'-dipirydył) i ich sole

D- difenyl, fluoren, fenantren, piren i antracen, czyli związki modelowe dobrane tak, aby mogły one przybliżać geometrię badanych układów tak przed jak i po utworzeniu postulowanych mostków wodorowych.

Zmierzono również wartości jądrowego efektu Overhausera. We wszystkich przypadkach jest on bliski maksymalnej wartości, co świadczy o tym, że praktycznie mamy do czynienia tylko z relaksacją według mechanizmu dipol-dipol.

W celu umożliwienia porównywania wyników dla różnych związków w różnych rozpuszczalnikach proponowano wykorzystanie tak zwanych zredukowanych czasów relaksacji T1_r. Powstają one poprzez podzielenie uzyskanych eksperymentalnie czasów T1 dla danego związku w danym roztworze przez najkrótszy czas T1 w danym pomiarze (T11). Takie podejście pozwala w dużym stopniu usunąć efekty oddziaływań niespecyficznych, na przykład oddziaływań typu rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona. Dzięki temu udaje się niejako odsłonić interesujące efekty oddziaływań specyficznych związanych z mobilnością cząsteczki jako całości jak również spodziewanych efektów wewnętrznej rotacji.

Wszystkie prezentowane pomiary wykonano metodą 180°- tau -90° FID na próbkach starannie odgazowanych w celu usunięcia paramagnetycznego tlenu.

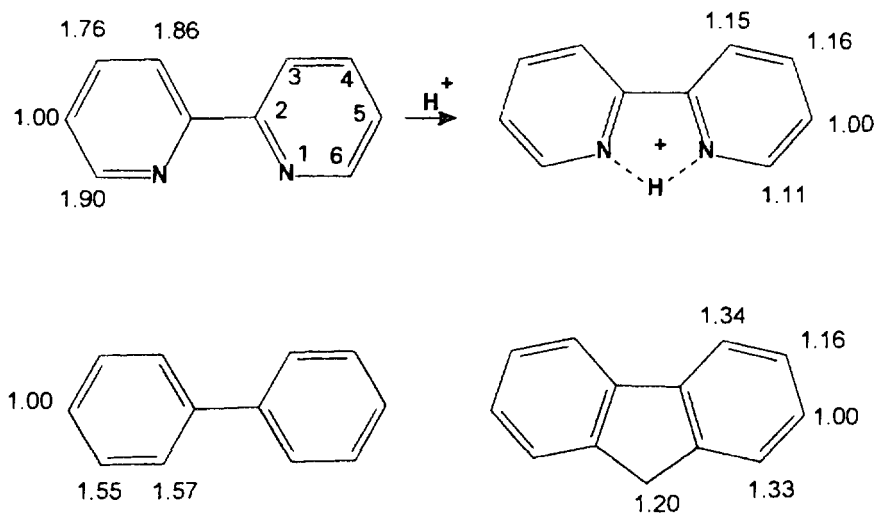
WSTĘPNA DYSKUSJA WYNIKÓW

A. 2,2'- dipirydył i 3,3'- dipirydył.

Oba badane związki w formie wolnej zasady wykazują bardzo podobny układ wartości zredukowanych czasów relaksacji, charakteryzujący się silnym zróżnicowaniem pozycji 3, 4 i 6 w stosunku do pozycji osiowej 5 (numeracja pierścienia dla pochodnej 2,2') czym bardzo przypominają difenyl.

Protonowanie pochodnej 2,2'- powoduje drastyczne zmiany upodabniające układ czasów T_{1R} raczej do fluorenu i fenantrenu niż do difenyłu (Rys.1). Prawdopodobnie jest to spowodowane utworzeniem mostka wodorowego, który powoduje usztywnienie struktury. Jednak aby wniosek ten był ostateczny należy przebadać inne związki np. 4,4' dipirydył jak również należy przeprowadzić obliczenia współczynników dyfuzji.

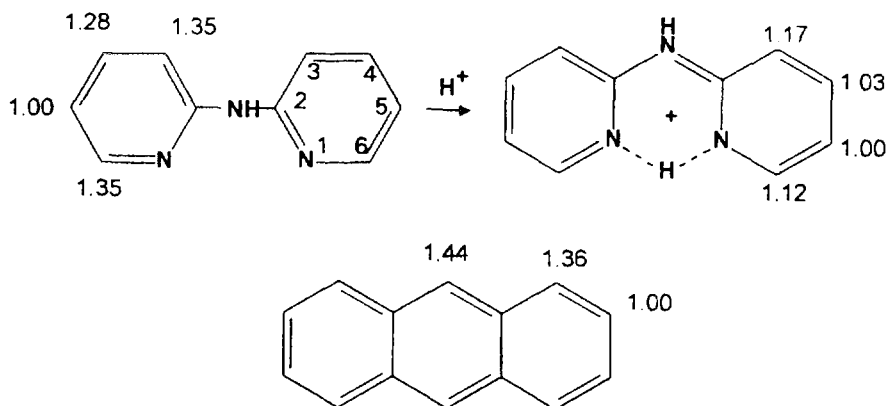
Pochodna 3,3'- niezdolna do tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego po sprotonowaniu tylko nieznacznie zmienia swoje właściwości relaksacyjne, prawdopodobnie na skutek pewnych oddziaływań niespecyficznych np. agregacji.



Rys.1

B. 2,2'-dipirydyloamina i 2,2'-dipirydyloketon.

Oba związki w stanie obojętnym wykazują bardzo podobne właściwości relaksacyjne, a mianowicie osiową symetrię wartości czasów T_{1R} ze zróżnicowaniem wartości nieco mniejszym niż difenyl. Po przeprowadzeniu obu związków w sole obserwujemy istotną zmianę tych właściwości. Pojawia się mianowicie układ danych bardzo zbliżony do schematu relaksacyjnego obserwowanego w antracenie (Rys.2), jednak o istotnie mniejszym zróżnicowaniu wartości.



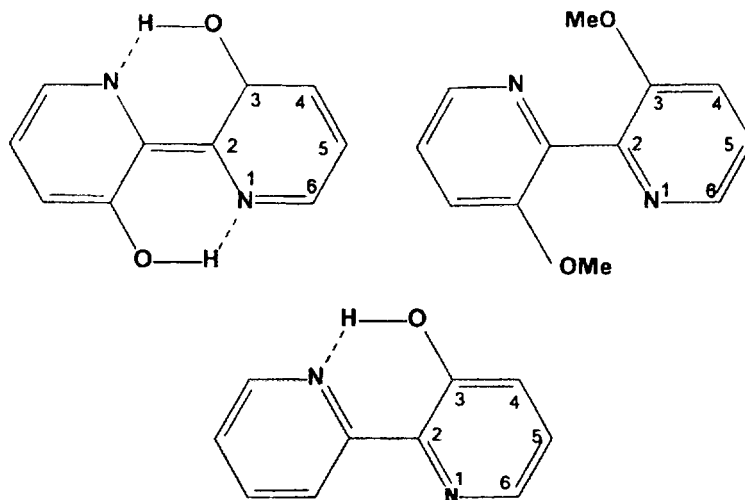
Rys.2

Obniżenie temperatury do -20°C niczego w zasadniczy sposób nie zmienia. Oznaczać to może, że mostek wodorowy powstaje już w temperaturze pokojowej i dalsze obniżanie temperatury nie powoduje zmian w mobilności cząsteczki. Aby udowodnić tę tezę należy przeprowadzić pomiary innych związków o podobnych właściwościach jak również rozszerzyć pomiary na inne rozpuszczalniki i ewentualnie na układy anionowe.

C. 3,3'-hydroksy i metoksy podstawione pochodne 2,2'-dipirydyłu.

Wyniki pomiarów czasów relaksacji trzech związków z tej grupy jak również ich soli pozwalają stwierdzić, że protonowanie tych pochodnych powoduje pewne istotne zmiany schematu relaksacyjnego, związane niewątpliwie również ze zniszczeniem mostka wodorowego (Rys.3). Ponieważ ta seria pomiarów nie jest zakończona jest za wcześniej na jakiegokolwiek uogólnienia. Niezbędne jest poszerzenie bazy badanych związków, jak również

przeprowadzenie pomiarów związków deprotonowanych.



Rys.3

WNIOSKI

Dotychczasowe wyniki i ich wstępna analiza pozwalają mieć nadzieję, że wybrana metoda okaże się użyteczną do badania tego typu wiązań wodorowych. Aby się o tym przekonać należy tego typu badania kontynuować w znacznie szerszej formie. To poszerzenie powinno objąć obliczenia współczynników dyfuzji oraz pomiary temperaturowe pozwalające uchwycić dynamikę zachodzących procesów. Niezbędne jest również objęcie badaniami większej grupy związków mogących tworzyć takie wiązania a także dalsze związki modelowe o ustalonej geometrii.

PODZIĘKOWANIE

Praca ta jest częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych - Grant nr 3T09A 044 08.

Pomiary jądrowych czasów relaksacji protonów wodnych roztworów albuminy wołowej w funkcji stężenia.

R.Olechnowicz, J. Bodurka, A. Gutsze

Academia Medyczna w Bydgoszczy

Katedra i Zakład Biofizyki



PL9801045

Wstęp.

Obrazowanie metodami Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (MRJ) znalazło w ostatnich latach szerokie zastosowanie kliniczne [1]. Spowodowało to potrzebę wyjaśnienia procesów magnetycznej relaksacji jądrowej protonów w układach biologicznych [2]. Złożoność takich układów jest dużą przeszkodą w jednoznacznym zrozumieniu przyczyn i mechanizmów relaksacji [3]. Dlatego wiele badań *in vitro* czasów relaksacji T_1, T_2 wykonuje się na prostszych układach modelowych. Jednym z takich układów jest roztwór wodny albuminy wołowej (BSA) [4,5]. Badania procesów relaksacji jądrowej protonów w takim układzie są znane. Przeprowadzono je dla stężeń albuminy niższych od 30%. Badanie te określiły mechanizmy relaksacji. Ustalono także model ruchów drobinowych wody, która jest głównie odpowiedzialna za relaksację [5].

Procesy relaksacji w wodnych roztworach BSA są jakościowe różne w tkankach czy też całych organach ssaków [3,6]. Jednym z powodów jest fakt, że w wielu organach ciała ssaków zawartość substancji stałociałowych jest wyższa do 30%. Przykładem jest soczewka oczna ssaków. Zawartość białka osiąga w niej około 35% (w części centralnej soczewki tzw. jądrze nawet do 45%). Własności relaksacyjne soczewki wykazują duże, jakościowe różnice w porównaniu do roztworów wodnych BSA dla niskich stężeń (<30%) [7]. Celem niniejszej pracy było więc zbadanie wpływu stężenia BSA w wodnych roztworach na procesy magnetycznej relaksacji jądrowej.

Materiały i Metody

Do badań wykorzystano krystaliczny proszek albuminy wołowej (wolna od globulin, Inst. Bioch. Uniw. Wrocław) z surowicy krwi wołowej. Próbkę wykonano rozpuszczając albuminę w dwukrotnie destylowanej wodzie. Stężenie jonów wodorowych roztworu 1% wynosiło $\text{pH}=5.3$. Zakres stężeń białka był następujący: 0%; 55%. Wszystkie badania wykonano w temperaturze 298K po upływie 5 godzin od sporządzenia roztworu.

Pomiary czasów relaksacji protonów wykonano na impulsowym spektrometrze MRJ PMS60. Wykorzystano standardowe sekwencje: Odwrócenia i Powrotu do pomiaru czasu T_1 , oraz Carra-Purcella-Meibooma-Gilla (CPMG) do pomiaru czasu T_2 .

Wyniki i Dyskusja

Na rysunkach (1.1; 1.2), (2.1; 2.2) pokazano wyniki pomiarów czasów relaksacji T_1, T_2 w funkcji stężenia białka. Dla stężeń albuminy niższych od 30% funkcje relaksacji podłużnej i poprzecznej były wykładnicze, tzn. wyznaczono jedną wartość czasu relaksacji T_1, T_2 . Otrzymane wyniki są identyczne z danymi literaturowymi (rysunki 1.1, 2.1)[4,5]. Obie szybkości relaksacji liniowo wzrastają ze wzrostem stężenia białka, zgodnie z równaniem Hennela-Daszkiewiczza [7]. Dla stężenia albuminy około 15% obserwuje się zmianę nachylenia zależności $1/T_v \propto 1,2$ od koncentracji białka [4].

Dodatkowo zbadano zależność czasu T_2 od przerwy czasowej τ_{CPMG} między impulsami sekwencji CPMG. Wyniki takich badań dla dwóch stężeń: 100 mg/ml i 40 mg/ml pokazano na rysunku 3. Zgodność z danymi literaturowymi i w tym wypadku była bardzo dobra [8]. Liniami ciągłymi zaznaczono na rysunku wyniki dopasowania wyrażenia Luza-

Meibooma do danych doświadczalnych. Wyrażenie to opisuje zależność T_2 od t_{CPMG} dla układu, w którym zachodzi proces szybkiej wymiany chemicznej protonu pomiędzy dwoma centrami o różnych przesunięciach chemicznych [9].

Dla stężeń albuminy wyższych od 35% zaobserwowano zmianę charakteru funkcji relaksacji spinowo-spinowej. Funkcja ta najlepiej daje się opisać jako suma dwóch członów wykładniczych, o różnych czasach relaksacji T_{21}, T_{22} . Na rysunkach 4A, 4B pokazano wyniki dopasowania dwóch funkcji modelowych: jedno (rys. 4A) oraz dwuwykładniczej (rys. 4B) do funkcji relaksacji.

Założono, że dla stężeń albuminy większych od 35% rozkład koncentracji tego białka w całej objętości roztworu przestaje być jednorodny. W wyniku tego tworzą się mikroobszary o wyższej zawartości albuminy. Woda znajdująca się w tych mikroobszarach może nie podlegać szybkiej wymianie drobinowej (w skali czasowej relaksacji poprzecznej) z mikroobszarami gdzie zawartość albuminy jest niższa. Prowadzi to w rezultacie do wyodrębnienia się dwóch podukładów protonowych, co jest przyczyną niewykładniczości funkcji relaksacji poprzecznej. Dłszy wzrost stężenia albuminy powinien prowadzić do stopniowego wyrównywania różnicy stężeń w tych mikroobszarach, a co z tym jest związane do zmniejszenia się różnicy w czasach relaksacji T_{21}, T_{22} .

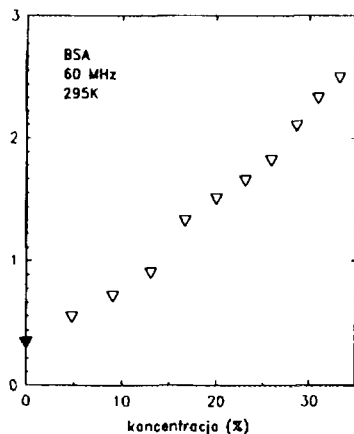
Podsumowanie

Zbadano zależności czasów relaksacji T_1, T_2 wodnych roztworów albuminy wołowej w funkcji stężenia tego białka. Dla stężeń niższych od 30% uzyskano bardzo dobrą zgodność z danymi literaturowymi. Wzrost stężenia albuminy powyżej 35% spowodował jakościową zmianę procesów relaksacji spinowo-sieciowej. Dla tych stężeń funkcja relaksacji poprzecznej opisywana jest jako suma dwóch członów wykładniczych, o różnych czasach relaksacji T_{21}, T_{22} . Zaproponowano jakościowe wytłumaczenie niewykładniczości funkcji relaksacji spinowo-spinowej.

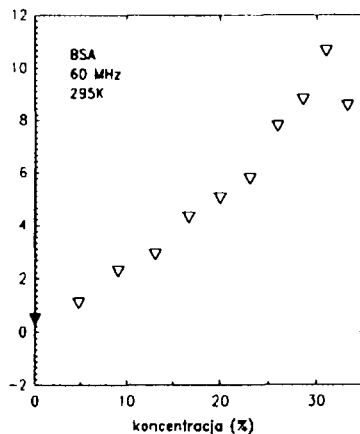
Praca częściowo finansowana z programu KBN 4 0268 91 01

Literatura

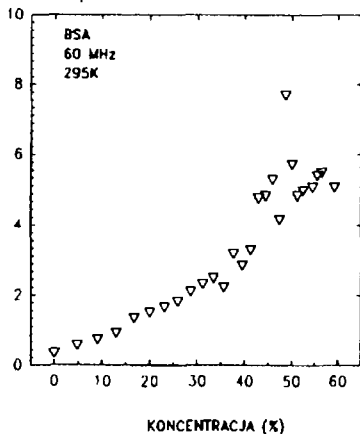
- [1] Young S., W., Magnetic resonance imaging : basic principles, 2nd ed., New York, Raven 1989
- [2] Bushong. S. Magnetic resonance imaging: physical and biological principles. St. Louis, Mosby, 1988
- [3] P.A Bottomley, T.H. Foster, R.E Argersinger, L.M Pfeifer, Med. Phys., **11**(4), 425-447, (1984)
- [4] Blicharska B., Rozprawa habilitacyjna, nr 245, 61-79., UJ Kraków 1992
- [5] Gallier J., Rivet P., Certaines J., Biochim Biophys Acta, **915**, 1-18, 1987
- [6] Bodurka, J., Gutsze, A., Buntkowsky, G., Limbach, H.H., Exp. Eye Res. **59**, suppl. 1, abst. no 2, 150, (1994)
- [7] Daszkiewicz O.K., Hennel J.W., Lubas B., Szczepkowski T., Nature (Lond.) **200**, 1006-1007, (1963).
- [8] Hills B.P., Takacs S.F., Belton P.S., Molec. Phys **67**, no 4, 919-937, 1989
- [9] Luz, Z., Meimboom, S., J. Chem. Phys. **39**, 366-370, (1963)

$1/T_1 \text{ (sek}^{-1}\text{)}$ **Rys 1.1**

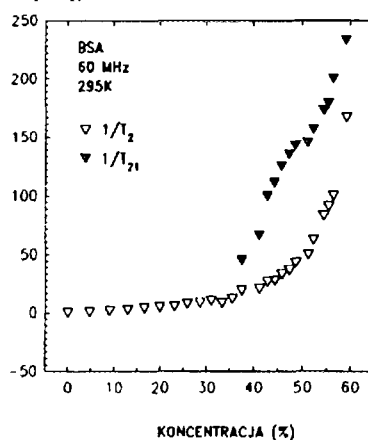
Zależność szybkości relaksacji spinowo-sieciowej $1/T_1$ wodnego roztworu albuminy wołowej (BSA) od koncentracji białka. Liniami ciągłymi zaznaczono dopasowania wyrażenia Hennela-Daszkiewiczza. Symbolem ∇ oznaczono szybkość relaksacji podłużnej zwykłej wody.

 $1/T_2 \text{ (sek}^{-1}\text{)}$ **Rys 2.1.**

Zależność szybkości relaksacji spinowo-spinowej $1/T_2$ wodnego roztworu albuminy wołowej (BSA) od koncentracji białka. Liniami ciągłymi zaznaczono dopasowania wyrażenia Hennela-Daszkiewiczza. Symbolem ∇ oznaczono szybkość relaksacji poprzecznej zwykłej wody.

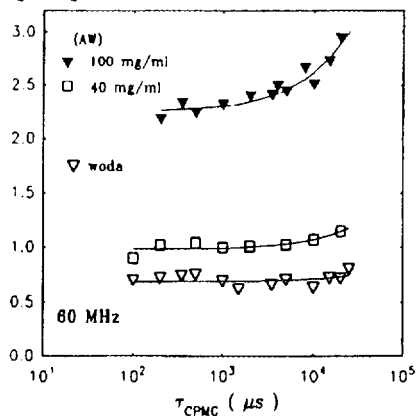
 $1/T_1 \text{ (sek}^{-1}\text{)}$ **Rys 1.2**

Zależność szybkości relaksacji spinowo-sieciowej $1/T_1$ wodnego roztworu albuminy wołowej (BSA) od koncentracji białka.

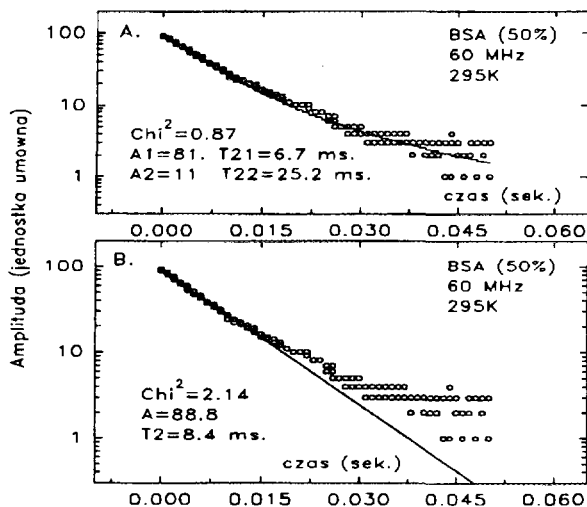
 $1/T_1, 1/T_{21} \text{ (sek}^{-1}\text{)}$ **Rys 2.2**

Zależność szybkości relaksacji spinowo-spinowej $1/T_2$ wodnego roztworu albuminy wołowej (BSA) od koncentracji białka.

$$R_2 = 1/T_2 \text{ (sek.}^{-1}\text{)}$$



Rys. 3. Zależności szybkości relaksacji spinowo-spinowej dla wodnych roztworów albuminy wołowej (AW) oraz czystej wody (V) od czasu (τ_{CPMG}) między impulsami 90° , 180° w sekwencji CPMG. Liniami ciągłymi dopasowano wyrażenie Luza i Meibooma. Wartość stężeń (100 mg/ml, 40 mg/ml) dobrano w celu weryfikacji wyników z rezultatami Hillsa i innych. Uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników doświadczalnych.



Rys. 4.

Wyniki dopasowania (linie ciągłe) zaniku ciągu cech spinowych (symbole o) w doświadczeniu CPMG do dwóch funkcji modelowych: A) funkcja dwu-wykładnicza, B) funkcja wykładnicza.

RELAKSACJA PROTONOWA MIĘKISZU CHLEBA CZERSTWIEJĄCEGO W ZMIENNYCH WARUNKACH TEMPERATUROWYCH.



PL9801046

**D.Napierała, S.Surma, S.Poliszko,
Katedra Fizyki, Akademia Rolnicza
Wojska Polskiego 38/42, 60- 637 Poznań**

Zmiany struktury pieczywa w procesie czerstwienia stanowią przedmiot intensywnych badań zmierzających do określenia molekularno-termodynamicznych podstaw przebiegu zjawiska o dużym znaczeniu technologicznym i praktycznym. Miększy pieczywa stanowi polidispersyjny kompozyt składający się z około 45% wody i pozostałej zawartości substancjalnych składników polisacharydowo-białkowych, głównie skrobi i glutenu. Jednym z najważniejszych molekularnych mechanizmów uwzględnianych w teorii czerstwienia jest rekrystalizacja skrobi [1-4]. Zastosowanie metod relaksacji NMR do tego typu badań stwarza możliwości ilościowej analizy zmian stanu miększu czerstwiejącego pieczywa poprzez wyodrębnienie obszarów o różnej dynamice molekularnej zmieniającej warunki relaksacji jądrowej. Analiza zmian szybkości relaksacji protonowej spin-sieć i spin-spin w miększu starzejącego się pieczywa [] potwierdziła czułość metod impulsowych NMR i celowość ich zastosowania do dalszych badań zmierzających do ilościowej charakterystyki strukturalnych zmian miększu i korelacji tych zmian ze zmianami makroskopowych właściwości o znaczeniu konsumpcyjnym.

Celem pracy jest badanie wpływu temperaturowych warunków przechowywania pieczywa na szybkość zmian strukturalnych miększu analizowanych za pomocą impulsowych metod spektroskopii NMR.

METODYKA

Do pomiarów zastosowano komercyjny chleb pszenno-żytni, z którego pobrano próbki miększu po 2h od wypieku. Miększy o wilgotności początkowej około 45%, umieszczony w próbkach o średnicy 5mm, zabezpieczony przed wysychaniem, przechowywano w trzech temperaturach: 6°C (próba 1), 23°C (próba 2), oraz 65°C (próba 3).

Pomiary szybkości relaksacji poprzecznej (R_2) protonów w miększu chleba przeprowadzano po doprowadzeniu próbki do temperatury pokojowej, na spektrometrze impulsowym, pracującym przy częstotliwości 30 MHz. Zastosowano metodę echa spinowego z wykorzystaniem sekwencji

impulsów CPMG. Komputerową analizę sygnałów echa w funkcji odstępów czasowych 2τ przeprowadzono stosując procedurę fitowania, opartą na metodzie regresji nieliniowej.

WYNIKI I DISKUSJA.

Podobnie jak w poprzedniej pracy [5] przebieg funkcji relaksacji spin-spin protonów mędkiszu czerstwiejącego pieczywa wykazywał dwueksponencjalny charakter. Metodą fitowania opartą na regresji nieliniowej określono składowe magnetyzacji i szybkości relaksacji R_{21} i R_{22} poszczególnych frakcji grup protonowych. Wyodrębnienie dwóch podukładów protonów o różnej szybkości wymiany energii spinów uwarunkowane jest wolną wymianą spinów i zależnym od warunków i fazy starzenia, czasem życia. Szybkości relaksacji poprzecznej w wyodrębnionych frakcjach wynosiły odpowiednio: R_{21} w granicach $(1 - 2) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ i R_{22} w granicach $(150 - 160) \text{ s}^{-1}$. W obu podukładach szybkość relaksacji spin-spin zależy od temperaturowych warunków, w jakich przebiegał proces starzenia chleba (Rys.1,2). Duża szybkość relaksacji protonów podukładu pierwszego, pozwala przypisać go grupom hydroksylowym biopolimerowej frakcji zespiralizowanej w odbudowujących się strukturach krystalicznych. Charakterystyczne przejście szybkości relaksacji dla tej frakcji przez maksima w początkowym okresie procesu starzenia chleba znajduje uzasadnienie w procesach rekrystalizacji skrobi w mędkiszu, które przebiegają najintensywniej w pierwszych godzinach czerstwienia. Drugi podukład mogą tworzyć protony grup hydroksylowych frakcji amorficznej mędkiszu lub sorpcyjnie związanej z nią wody. Rozkład udziałów protonów w obu podukładach (Tabela 1) zachowuje stałą wartość w początkowej fazie procesu starzenia.

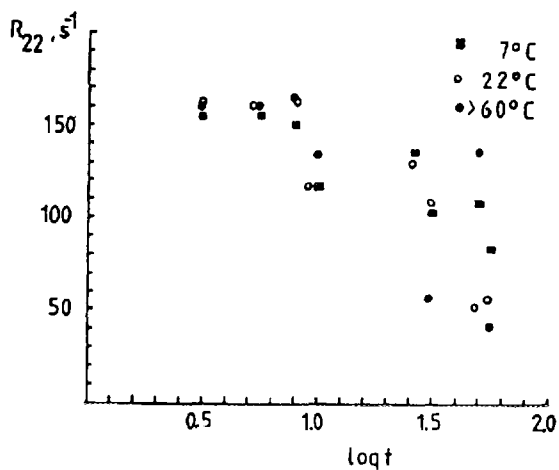
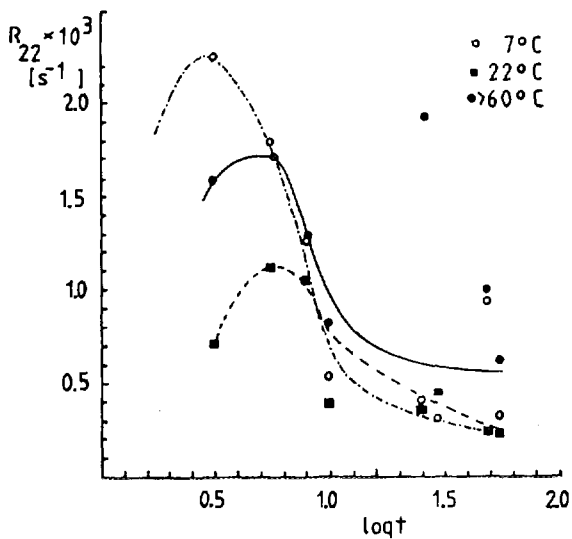
TABELA 1 Wartości względnego udziału protonów podukładu 1 w relaksacji R_2 oznaczane dla chleba poddanego procesowi czerstwienia w różnych temperaturach.

Czas starzenia,h	Pr. 1 (6°C)	Pr. 2 (23°C)	Pr. 3(65°C)
3.5	0.08	0.06	0.12
6.0	0.10	0.07	0.15
8.0	0.12	0.07	0.14
10.0	0.21	0.27	0.23
26.5	0.11	0.25	0.30
50.5	0.14	0.63	0.55

W miększu przechowywanym w temperaturze 6°C wzrost szybkości relaksacji R_{21} , (Rys.1) jest największy i zachodzi najszybciej, przy zachowaniu prawie jednakowego rozkładu ilościowego. Z badań mechanicznych wynika, że chleb przechowywany w tym obszarze temperatur traci najszybciej swoją elastyczność. Efekt ten może być związany z przyspieszeniem procesu odbudowy obszarów krystalicznych realizowanego poprzez wbudowywanie grup hydroksylowych. Wynikiem tych przemian jest obserwowany przebieg zmian relaksacji $^1\text{H-NMR}$ w miększu chleba.

LITERATURA

- 1.D'Appolonia B.L.; Factors for Consideration in Bread Staling. Int.Symp. on Adv. in Baking Science and Technol., 1984, J.Sertes, 1344, T1 - T18.
- 2.Donovan J.W.:Biopolymers, 1979,18,263
- 3.Lineback D.R.: The Role of Starch in Bread Staling. Int. Symp. on Adv. in Baking Science and Technol., 1984, J.Series, 9422
- 4.Napierała D., S.Poliszko, S.Surma: Transfer wody w miększu czerstwiejącego pieczywa. W: Własności wody w produktach spożywczych. 1990, wyd.SGGW-AR, Warszawa, s.97
5. Surma St., S.Poliszko: NMR Spin-Spin Relaxation Study of Bread Staling.W: Properties of Water in Foods.1993. Warsaw Agric. Univ. Press, 61.



Rys.1. Przebiegi kinetyczne relaksacji spin -spin frakcji 1 grup protonowych miększu chleba czerstwiejącego w różnych temperaturach.

Rys.2. Przebiegi kinetyczne relaksacji spin - spin frakcji 2 grup protonowych miększu chleba czerstwiejącego w różnych temperaturach.

OPTIMALIZACJA WYKRYWANIA ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH METODĄ WIELOIMPULSOWEJ SPEKTROSKOPII ^{14}N -NQR

M. Ostafin, J. Latosińska, B. Nogaj

Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

W ustalonej temperaturze częstotliwości widm Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego (NQR) zależą wyłącznie od rozkładu gęstości elektronów na wiązaniu chemicznym w którym uczestniczy atom zawierający jądro obdarzone silnym elektrycznym momentem kwadrupolowym, dlatego położenie pików widma NQR na skali częstotliwości jest charakterystyczną cechą danej substancji, o ile daje ona sygnał NQR, bowiem "czystych" widm NQR nie obserwuje się w cieczach, tkankach biologicznych i ciałach stałych o niskim uporządkowaniu struktury, np. w większości polimerów. Pomimo tak istotnego, w porównaniu ze spektroskopią NMR, ograniczenia klasy obiektów badawczych NQR może być atrakcyjnym narzędziem analitycznym do automatycznego wykrywania i identyfikacji określonych związków chemicznych, jak np. ważnych z punktu widzenia kontroli bagazu na lotniskach materiałów wybuchowych i narkotyków które dają sygnały NQR od jąder azotu ^{14}N . Chodzi o to, że w spektroskopii NQR polaryzację jąder w badanej próbce uzyskuje się niejako "za darmo" na skutek oddziaływania elektrycznego momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego (GPE) pochodzącym od elektronów wiązania chemicznego, zamiast, jak w spektroskopii NMR, na skutek przyłożenia do próbki stałego pola magnetycznego. W aparaturze do detekcji sygnałów NQR nie ma więc kosztownego i kłopotliwego dla praktyki magnesu, dlatego ostatnio NQR przyciągnął uwagę kilku grup badawczych w USA, Wielkiej Brytanii i Rosji w aspekcie możliwości wykorzystania tej metody do wykrywania próbek materiałów wybuchowych umieszczonych w pewnej odległości od aparatury pomiarowej. Trzeba tu dodać, że widmo NQR charakteryzuje jednoznacznie określoną substancję (np. silnie zależy od struktury krystalicznej) raczej niż grupy funkcyjne molekuł. Podstawową trudnością w praktycznym zastosowaniu tej metody jest niewielka intensywność sygnałów NQR od jąder azotu ^{14}N , przede wszystkim z powodu niskich częstotliwości przejść rezonansowych, obserwowanych w paśmie ok. 1-5 MHz. W celu podwyższenia czułości detekcji słabych linii ^{14}N -NQR Marino i Klainer [1], [2] zaproponowali sekwencje wieloimpulsowe: SLSE (Spin-Locked Spin Echo) oraz SORC (Strong Off-Resonance Comb) zamiast typowej metody rejestracji sygnału FID po impulsie 90° lub sygnału echa spinowego po sekwencji 2-impulsowej 90° - 180° . Sekwencja SLSE jest w istocie sekwencją Meibooma-Gilla (CPMG) zmodyfikowaną w ten sposób, że wszystkie (a nie tylko pierwszy) impulsy są 90° -owe. Jeżeli odległość między impulsami jest mniejsza od czasu relaksacji spin-spin to dzięki zjawisku "spin-locking" stała czasowa zaniku ciągu ech spinowych po drugim impulsie będzie rzędu czasu relaksacji spin-siatka a nie znacznie krótszego czasu spin-spin. Taki wydłużony ciąg ech można, po przetworzeniu na postać cyfrową, zakumulować w czasie rzeczywistym w układzie odpowiednio szybkich pamięci, uzyskując znaczną poprawę stosunku sygnału do szumu w danym czasie pomiaru. Efektywność tej metody powinna być tym większa im czas relaksacji spin-siatka jest dłuższy od czasu relaksacji spin-spin. Sekwencja SORC stanowi ciąg impulsów jednakowej długości i o jednakowej fazie w.c.z., przy czym sygnał akumuluje się w czasie rzeczywistym po każdym impulsie w warunkach odstrojenia od rezonansu. Reakcja układu spinów jądrowych, $I=1$, na taką sekwencję impulsów odpowiada znanej od dawna w spektroskopii NMR reakcji spinów $I=1/2$ na silne stacjonarne pole o częstotliwości radiowej odstrojonej od rezonansu, dlatego, zgodnie z sugestiami Marino i Klainera, po odpowiednim zmniejszeniu odległości między impulsami zaobserwowali oni dla próbki NaNO_2 w temperaturze 77 K ciąg silnych sygnałów ^{14}N -NQR, których



PL9801047

amplituda w ogóle nie zanikała. Niektóre aspekty teoretyczne wieloimpulsowych sekwencji w spektroskopii ^{14}N -NQR były dyskutowane przez kilku autorów, np. w pracy Karnauha i in. [3]. Amplituda sygnału NQR jest skomplikowaną funkcją m.in. odstrojenia od rezonansu, długości impulsów i odległości między impulsami w sekwencji. Brak dotąd teorii pozwalającej wyznaczyć optymalne wartości tych parametrów dla konkretnych próbek, np. materiałów wybuchowych, co miałoby niebagatelne znaczenie dla ich wykrywania.

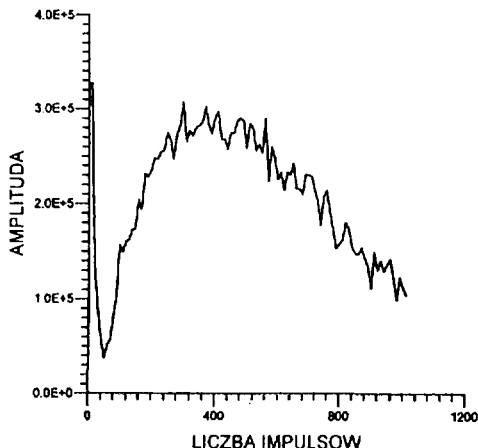
W komunikacie przedstawiamy niektóre wstępne wyniki eksperymentalnej optymalizacji wieloimpulsowych sekwencji SLSE i SORC wykonane przez nas pod kątem wyznaczenia wykrywalności sygnału ^{14}N -NQR w dwóch materiałach wybuchowych: RDX ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$ - cyklotrójmetylenotrójnitroamina) oraz HMX ($\text{N}_4(\text{NO}_2)_4(\text{CH}_2)_4$ - oktagen). Obie substancje dają linie rezonansowe NQR w paśmie od ok 3 do 5 MHz. Badane próbki miały średnicę ok. 10 mm i długość ok. 30 mm. Probka RDX miała postać typowego materiału wybuchowego typu "plastik" - polikrystaliczny RDX stanowił 40% zawartości matrycy polimerowej która jest obojętna dla badań metodą NQR. Pomiaru wykonano na skomputeryzowanym spektrometrze FT NQR typ NQS 300 prod. f-my MBC Zakład Elektroniki Profesjonalnej z Warszawy. Z uwagi na długi czas eksperymentów (od kilkunastu godzin do kilku dni dla jednej mapy optymalizacyjnej) spektrometr pracował w trybie automatycznym (bez nadzoru) przy użyciu makrokomend. Właściwe eksperymenty zostały poprzedzone licznymi testami długoterminowej stabilności parametrów spektrometru.

Ponieważ w sekwencji SLSE ciąg ech spinowych zanika w czasie, istnieje optymalna liczba impulsów powyżej której następuje pogorszenie stosunku sygnału do szumu. Z zależności przedstawionej na Rys. 1 wynika, że dla próbki RDX optymalna liczba impulsów w sekwencji SLSE wynosi ok. 400 i tą wartość przyjęto dla rejestracji danych do mapy optymalizacyjnej przedstawionej na Rys. 2. W programie komputerowym użytym do przestrzennego zobrazowania map nie stosowano interpolacji, tzn. każdy punkt dwuwymiarowej siatki odpowiada punktowi danych zmierzonych w eksperymencie. Z mapy na Rys. 2 wynika, że optymalny sygnał dla próbki RDX i sekwencji SLSE uzyskano dla niespodziewanie krótkiego impulsu: 0.3 mikrosekundy i przerwy między impulsami równej ok. 600 mikrosekund. Podobną wartość optymalnej przerwy między impulsami otrzymano dla tej samej próbki i zerowego odstrojenia w sekwencji SORC, na podstawie mapy zależności amplitudy sygnału od odstrojenia i przerwy na Rys. 3. Widoczne lokalne maksima wzdłuż osi częstotliwości można wytłumaczyć wzbudzeniem sygnału NQR przez kolejne prążki widma impulsu w trakcie przestrajania częstotliwości spektrometru. Porównując mapę z Rys. 2 z analogiczną mapą dla próbki HMX na Rys. 4 widzimy znaczną różnicę w optymalnej długości impulsu dla obu substancji. Znajduje to potwierdzenie w znacznej różnicy wartości ich czasów relaksacji spin-siatka: dla RDX jest on znacznie krótszy (rzędu kilku milisekund) niż dla HMX. Dzięki temu sekwencja SLSE jest dla tej ostatniej substancji efektywna nawet w temperaturze pokojowej.

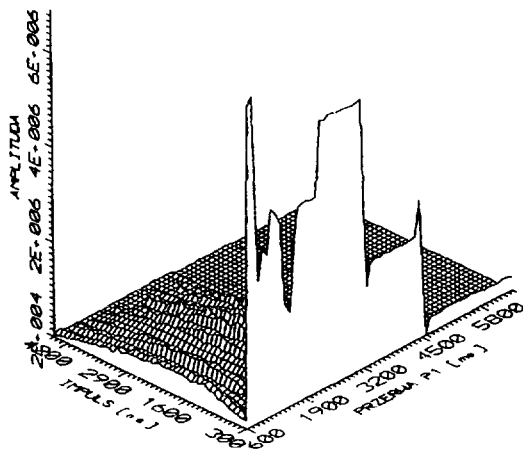
Po ustawieniu optymalnych parametrów sekwencji SLSE i SORC wyznaczaliśmy wykrywalność obu próbek przy pomocy komputerowego programu identyfikacji pików (otrzymanych w wyniku transformacji Fouriera zakumulowanego ciągu ech spinowych lub sygnałów indukcji w przypadku sekwencji SORC) jako procentowe prawdopodobieństwo wykrycia pików w zakresie częstotliwości 1 kHz (uwarunkowanym chwilową niestabilnością temperatury próbki) w funkcji czasu zbierania danych, który skracano poprzez zmniejszanie liczby impulsów w sekwencji. Pomiar prawdopodobieństwa został zrealizowany poprzez 100-krotne powtarzanie zbierania danych i automatycznej identyfikacji pików dla każdej ilości impulsów. Okazało się, że nawet dla sekwencji 2 impulsów, co odpowiada czasowi zbierania danych rzędu pojedynczych milisekund, wykrywalność próbki RDX była bliska 100%. Wyniki dla próbki HMX, która dawała słabszy sygnał, były opracowywane w trakcie pisania tego komunikatu. Planuje się eksperymenty symulujące pogorszenie stosunku sygnału do szumu z zastosowaniem zaawansowanych metod komputerowej analizy słabych sygnałów metodą maksymalnej entropii.

Otrzymane rezultaty zdają się pomyślnie rokować dla opracowania praktycznie użytecznego urządzenia zdolnego wykryć obecność substancji o większej objętości, umieszczonych w pewnej odległości od głowicy nadwzro-odbiorczej.

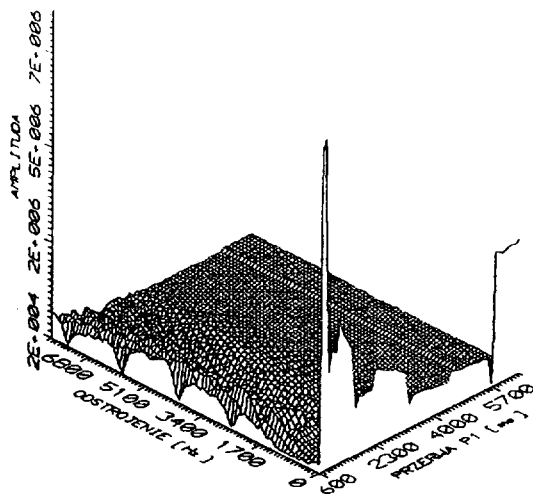
Praca finansowana z grantu: 0344/S0/94/06 KBN.



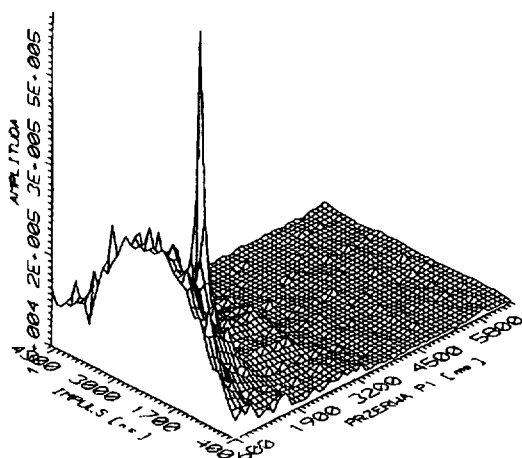
Rys. 1. Zależność intensywności sygnału NQR od jąder azotu ^{14}N w próbce RDX od liczby impulsów w sekwencji SLSE



Rys. 2. Zależność intensywności sygnału NQR od jąder azotu ^{14}N w próbce RDX od długości impulsu i przerwy między impulsami w sekwencji SLSE



Rys. 3. Zależność intensywności sygnału NQR od jąder ^{14}N w próbce RDX od odstrojenia od rezonansu i przerwy między impulsami w sekwencji SORC



Rys. 4. Zależność amplitudy sygnału NQR od jąder ^{14}N w próbce HMX od długości impulsu i przerwy między impulsami w sekwencji SLSE

LITERATURA

- [1] Marino R. A., Klainer S. M., J. Chem Phys 67, 3388 (1977)
- [2] Klainer S. M., Hirschfeld T. B., Marino R. A., Fourier, Hadamard and Hilbert Transforms in Chemistry, Wyd. A. Marshall, Plenum Press, New York and London, 1981
- [3] Karnauh G. K., Prowotorow B. N., Hytrin A. K., ZETF, 84, 161 (1983)



WSTEP

Badanie temperaturowej zależności częstości jądrowego rezonansu kwadrupolowego (NQR) pozwala otrzymać informacje dotyczące dynamiki molekularnej badanych związków. Ponadto jest to metoda bardzo czuła na zachodzące w tych związkach przejścia fazowe.

We wcześniejszej pracy [1] prezentowaliśmy analizę temperaturowej zależności częstości ^{35}Cl -NQR dla pestycydu **2,4-D** (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy) z grupy herbicydów fenoksy-
lowych. Przedstawione tutaj wyniki są podsumowaniem tych badań dla **2,4-D** i dwóch innych herbicydów z tej samej grupy związków, a mianowicie **MCPA** (kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy) i **2,4,5-T** (kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy). W herbicydzie **2,4,5-T** wykryto przejście fazowe pierwszego rodzaju w temperaturze $T = 329\text{ K}$. W celu potwierdzenia tego faktu wykonano badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

METODYKA DOŚWIADCZALNA

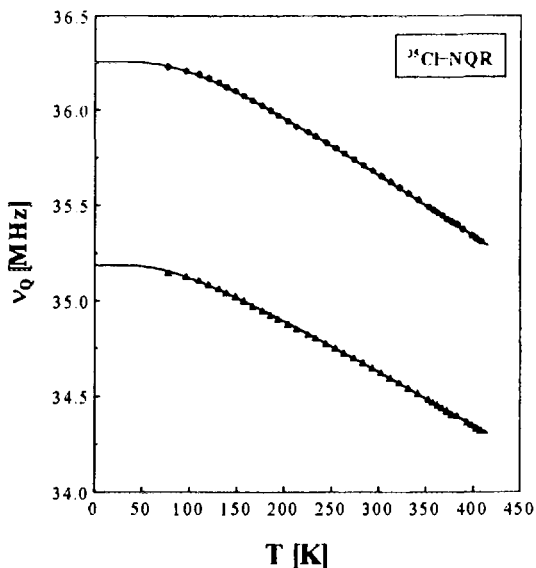
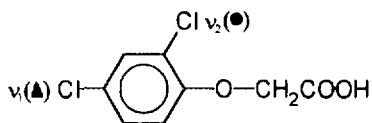
Pomiary $\nu_Q(T)$ przeprowadzono na komercyjnym spektrometrze jądrowego rezonansu kwadrupolowego typ NQS 1/300, wyprodukowanym przez firmę MBC ELECTRONICS z Warszawy we współpracy z Zakładem Spektroskopii Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego IF w Poznaniu. Dla każdej nastawy temperatury osiągnięto stabilność $\Delta T = \pm 0.1\text{ K}$. Z tego powodu dokładność pomiaru częstości ν_Q wynosiła $\Delta \nu = \pm 1\text{ kHz}$. Aby uzyskać jednakową temperaturę w całej objętości próbki pomiar częstości ν_Q wykonywany był po upływie 30 minut od momentu osiągnięcia nastawionej temperatury. Badania DSC wykonano na różnicowym kalorymetrze skaningowym firmy Unipan z Warszawy.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

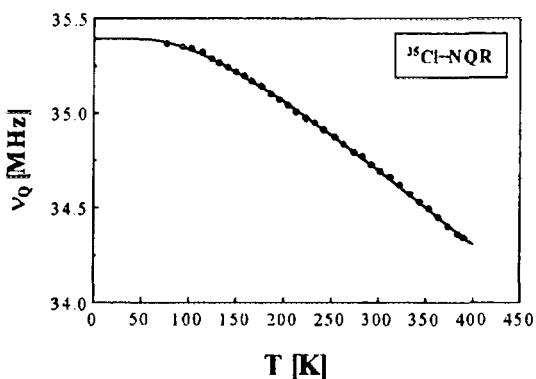
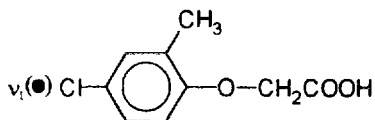
Zmierzone zależności $\nu_Q(T)$ dla wszystkich linii ^{35}Cl -NQR obserwowanych w herbicydach **2,4-D**, **MCPA** i **2,4,5-T**. Rezultaty tych badań pokazano na rysunkach 1-3. We wszystkich przypadkach sygnały NQR obserwowano od temperatury ciekłego azotu (77 K) do ich temperatur topnienia, tzn. $T_f = 409\text{ K}$ dla **2,4-D**, $T_f = 392\text{ K}$ dla **MCPA** i $T_f = 427\text{ K}$ dla **2,4,5-T**. Zbliżając się do temperatury topnienia nie obserwowano znacznego poszerzenia linii rezonansowych, na podstawie czego można wykluczyć szybkie ruchy rotacyjne pierścienia benzenowego. Istnienie takiej rotacji powinno spowodować zanik sygnału NQR w temperaturze znacznie niższej od T_f . Na podstawie badań krystalograficznych **2,4-D** i **2,4,5-T** [2,3] stwierdzono, że molekuly tych związków łączą się w dimery poprzez wiązanie wodorowe utworzone między ich grupami karboksylowymi, co może wpływać na ograniczenie ruchów molekularnych. Ponadto w molekułe **2,4-D** pierścień benzenowy tworzy kąt 85.23° z płaską grupą karboksylową.

Zjawisko zmiany częstości jądrowego rezonansu kwadrupolowego ν_Q było przedmiotem teoretycznych rozważań w wielu pracach [4-7]. Podobnie jak w pracach [1,7] porównano dopasowania teoretycznych zależności $\nu_Q(T)$ do danych eksperymentalnych dla **2,4-D** i **MCPA**. Dla obydwóch wymienionych związków zmiany częstości ^{35}Cl -NQR w całym badanym zakresie temperatur najlepiej opisuje teoria Bayera [4]. Zmniejszanie częstości ν_Q jest wywołane według Bayera drganiami libracyjnymi molekuly o stałej częstości ω_l . Teoria ta zakłada ponadto osiową symetrię tensora gradientu pola elektrycznego EFG (electric field gradient)

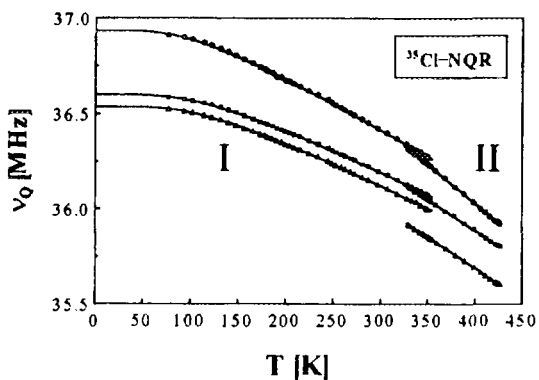
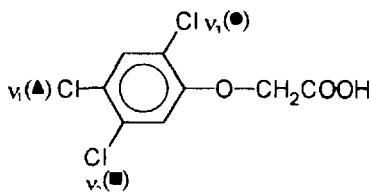
Rys.1. Temperaturowa zależność częstości linii ^{35}Cl -NQR w herbicydzie 2,4-D. Linia ciągła - dopasowanie do teorii Bayera.



Rys.2. Temperaturowa zależność częstości linii ^{35}Cl -NQR w herbicydzie MCPA. Linia ciągła - dopasowanie do teorii Bayera.



Rys.3. Temperaturowa zależność częstości linii ^{35}Cl -NQR w herbicydzie 2,4,5-T. Linia ciągła - dopasowanie do teorii Bayera.



Matematyczny zapis teorii Bayera jest następujący:

$$\nu_Q = a - \frac{b}{\exp(c/T) - 1} \quad (1)$$

gdzie

$$a = \nu_Q(0), \quad b = \frac{6 \nu_Q(0)}{4I\omega_l - 3\hbar}, \quad c = \frac{\hbar\omega_l}{k} \quad (2)$$

$\nu_Q(0)$ jest częstością NQR w temperaturze zera bezwzględego, natomiast I jest momentem bezwładności molekuly względem osi drgań libracyjnych. W tabeli 1 podano parametry a , b , c dla herbicydów **2,4-D** i **MCPA** otrzymane z dopasowania zależności (1) do danych eksperymentalnych $\nu_Q(T)$ oraz obliczone na ich podstawie wielkości fizyczne $\nu_Q(0)$, ν_l oraz I .

Tabela 1 Parametry a , b , c i wielkości fizyczne $\nu_Q(0)$, ν_l , I dla herbicydów **2,4-D** i **MCPA** (1).

ZWIĄZEK	Linia ³⁵ Cl-NQR	a	b	c	$\nu_Q(0)$	ν_l	I
		[MHz]	[MHz]	[K]	[MHz]	cm ⁻¹	10 ⁻⁴ kg m ²
2,4-D	ν_1	35.1857	0.6956	243.30	35.186	168.3	25.5
	ν_2	36.2557	0.9821	290.97	36.256	202.1	15.5
MCPA	ν_1	35.3942	1.3804	328.28	35.394	228.0	9.6

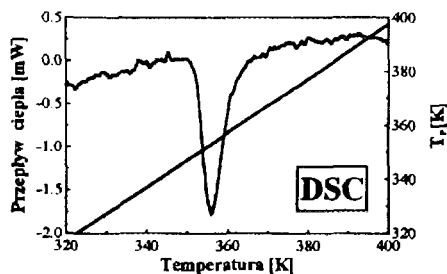
W **2,4-D** większa jest wartość stałej częstości drgań libracyjnych ν_l dla atomu chloru w położeniu *orto* w stosunku do położenia *para*, co wskazywałoby, że dominujące dla molekuly tego herbicydu są drgania, których oś symetrii biegnie wzdłuż grupy kwasu karboksylowego, poprzez pierścień fenyłowy i wiązanie węgla z atomem chloru w położeniu *para*. Dla takiej osi drgań moment bezwładności molekuly **2,4-D** byłby najmniejszy zważywszy na strukturę krystalograficzną tego związku. Prawdopodobnie podobna sytuacja ma miejsce w **MCPA**, jednakże nie znaleziono dla niego danych krystalograficznych. Wyznaczone na podstawie pomiarów $\nu_Q(T)$ częstości drgań libracyjnych dla **2,4-D** porównano z częstościami otrzymanymi z widm Ramana. Okazuje się, że najniższa częstość w tym widmie 193 cm⁻¹ zbliżona jest do wartości otrzymanych z dopasowań dla teorii Bayera.

Amplituda drgań molekuly przy takim wyborze osi jak to zostało przyjęte w powyższych rozważaniach, powinna wzrastać szybciej dla atomu chloru w położeniu *orto*. Wynikiem tego byłyby większe zmiany EFG, a zatem większy ujemny współczynnik temperaturowy częstości ³⁵Cl-NQR. Potwierdzeniem tego jest nieco większe nachylenie $\nu_Q(T)$ dla pozycji *orto* niż dla *para*. Wynika z tego dodatkowa informacja, że poprawnie przypisano linie ³⁵Cl-NQR do chemicznie nierównoważnych atomów chloru w molekule **2,4-D** (rys.2).

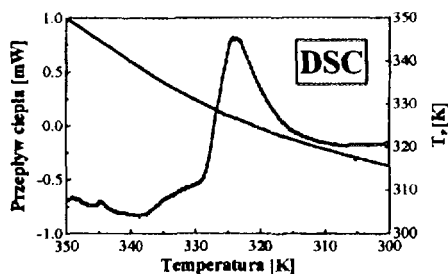
Przebieg $\nu_Q(T)$ dla **2,4-D** i **MCPA** w zakresie wysokich temperatur (powyżej temperatury pokojowej), ma w przybliżeniu charakter prostoliniowy. Świadczy to o tym, że mamy do czynienia z drganiami o niewielkiej amplitudzie.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki pomiaru częstości ³⁵Cl-NQR w funkcji temperatury dla herbicydu **2,4,5-T**. Dla wszystkich trzech linii rezonansowych zarejestrowano podczas podgrzewania próbki skokowe zmniejszenie częstości ³⁵Cl-NQR w temperaturze $T_{liq}=351\pm0.5$ K. Zmiany te są znaczne i wynoszą odpowiednio: $\Delta\nu_1=149$ kHz, $\Delta\nu_2=23$ kHz oraz $\Delta\nu_3=42$ kHz. Świadczy to o występowaniu w **2,4,5-T** przejścia fazowego I rodzaju. Ochładzając próbkę stwierdzono, że temperatura przejścia z fazy II do I wynosi $T_{liq}=329\pm0.5$ K, a zatem histereza temperaturowa jest równa 22 K. Po przejściu z fazy pierwszej do drugiej wzrasta współczynnik temperaturowy częstości ν_Q . Na podstawie różnicy między nachyleniami poszczególnych zależności $\nu_Q(T)$ przypisano linie ³⁵Cl-NQR do odpowiednich atomów chloru w molekule **2,4,5-T**. Wykryte przejście fazowe znalazło potwierdzenie w badaniach metodą różnicowej kalorymetrii

skaningowej (DSC). Kalorymetria DSC umożliwia pomiar różnicy energii dostarczanych do substancji badanej i wzorcowej, która może być rejestrowana w funkcji temperatury lub czasu. Obie substancje znajdują się w jednakowych zaprogramowanych warunkach termodynamicznych. Dzięki to możliwość bezpośredniego wyznaczenia entalpii danej przemiany.



Rys. 4. Wyniki pomiaru DSC dla herbicydu 2,4,5-T zarejestrowane podczas podgrzewania próbki. Pokazano także zależność zmian temperatury próbki T_p od temperatury bloku grzejnego.



Rys. 5. Wyniki pomiaru DSC dla herbicydu 2,4,5-T zarejestrowane podczas chłodzenia próbki. Pokazano także zależność zmian temperatury próbki T_p od temperatury bloku grzejnego.

Pomiary DSC przeprowadzono podgrzewając próbkę w zakresie temperatur od 320 K do 400 K (rys. 4), a następnie ochładzając ją od 350 K do 300 K (rys. 5). Otrzymany wynik całkowicie potwierdza fakt, że w herbicydzie 2,4,5-T zachodzi przemiana fazowa wykryta wcześniej metodą NQR. W trakcie podgrzewania zachodzi przemiana endotermiczna w temperaturze $T_{\text{end}} = 353$ K (wyznaczono metodą stycznych). Wartość pobieranego przez próbkę ciepła obliczona poprzez całkowanie powierzchni pod krzywą DSC wynosi $Q = 0.6596$ [J]. Masa użytej do badań próbki wynosiła $m = 0.1589 \times 10^{-3}$ kg, a zatem entalpia przemiany $H = 4.15 \times 10^{-3}$ [J kg⁻¹]. Chłodzeniu próbki towarzyszy przemiana egzotermiczna w temperaturze $T_{\text{egzo}} = 327$ K. Oddawane ciepło w tej przemianie wynosi $Q = -0.6364$ [J], a entalpia $H = -4.01 \times 10^{-3}$ [J kg⁻¹]. Jak widać wielkości ciepła i entalpii są dla obu przemian porównywalne. Niewielkie przesunięcie między temperaturami przejść wyznaczonymi z wyników NQR i DSC ($T_{\text{end}} - T_{\text{I-II}} = 2$ K, a $T_{\text{egzo}} - T_{\text{II-I}} = -2$ K) jest spowodowane niejednakową prędkością grzania i chłodzenia w przeprowadzonych tutaj badaniach wspomnianymi metodami. Prędkość grzania i chłodzenia próbki wynosiła w pobliżu przejścia fazowego 1 K/min dla DSC oraz około 0.1 K/min podczas rejestrowania zależności $v_Q(T)$. W miarę wzrostu prędkości grzania lub chłodzenia obserwuje się przesunięcie pików na krzywych DSC odpowiednio w stronę temperatur wyższych i niższych (otrzymany wynik jest zgodny z tą regułą). Tutaj zastosowano większą prędkość ze względów technicznych. Pik na krzywej DSC z rysunku 5 jest niesymetryczny z powodu bezwładności termicznej próbki. Świadczy o tym odstępstwo od prostoliniowości zmian T_p w funkcji temperatury bloku grzejnego, w którym było umieszczone naczynie z badaną próbką herbicydu 2,4,5-T.

LITERATURA

1. P. Mazurek, M. Ostafin, J. Kasprzak, B. Nogaj, *MATERIALY XVII OGÓLNOPOLSKIEGO SEMINARIUM NA TEMAT MR/I JEGO ZASTOSOWAŃ*, Kraków 1993, s. 208.
2. G. Smith, C. H. L. Kennard, A. H. White, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **18**, 791 (1976).
3. G. Smith, C. H. L. Kennard, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **29**, 2727 (1976).
4. H. Bayer, *Z. Physik* **130**, 227 (1966).
5. T. Kushida, G. B. Benedek, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **104**, 1364 (1956).
6. R. J. C. Brown, *J. Chem. Phys.* **32**, 116 (1960).
7. B. Nogaj, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **61**, 2615 (1988).

POMIAR PARAMETRU ASYMETRII TENSORA GRADIENTU POLA ELEKTRYCZNEGO W HERBICYDZIE 2,4-D METODĄ NUTACYJNEJ SPEKTROSKOPII NQR

P. Mazurek, M. Ostafin, B. Nogaj

*Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań*



PL9801049

WSTĘP

Widmo czystego jądrowego rezonansu kwadrupolowego (NQR) dla jądra chloru (spin $I = 3/2$) zawiera tylko jedną linię odpowiadającą przejściu pomiędzy podwójnie zdegenerowanymi poziomami energetycznymi dla $m = \pm 1/2$ i $m = \pm 3/2$. Pomiar częstości tego przejścia:

$$\nu_Q \left[I = \frac{3}{2} \right] = \frac{e^2 Q q_z}{4h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (1)$$

pozwała zatem wyznaczyć jeden z dwóch parametrów spektralnych, a mianowicie albo stałą sprzężenia kwadrupolowego $e^2 Q q_z h^{-1}$ albo parametr asymetrii η tensora gradientu pola elektrycznego (EFG - electric field gradient). Sytuacja staje się prosta tylko wówczas jeśli parametr η jest równy lub bliski zeru. Jednakże w pozostałych przypadkach znajomość parametru η jest niezbędna do pełnego opisu pola elektrycznego w badanej molekułe, a zatem do określenia jej struktury elektronowej.

Wadą dotychczasowych metod pomiaru parametru asymetrii η tensora EFG była konieczność stosowania zewnętrznego stałego pola magnetycznego B_0 , które usuwa degenerację energetycznych poziomów kwadrupolowych (efekt Zeemana). Zależność rozszczepienia tych poziomów od kątowej orientacji badanego monokryształu w polu B_0 daje możliwość wyznaczenia wartości oraz kierunków głównych składowych tensora EFG [1]. Marino i Toyama [2] opracowali metodę, która daje możliwość wyznaczenia η w próbce polikrystalicznej. Czułość tej metody jest jednak niewielka ze względu na poszerzenie linii rezonansowej NQR wywołane ciągłą obecnością pola B_0 . Opisana tutaj metoda nutacyjnej spektroskopii NQR pozwala na wyznaczenie wartości parametru η w próbkach polikrystalicznych zawierających jądra o spinie $I = 3/2$, przy czym nie ma konieczności stosowania zewnętrznego stałego pola magnetycznego.

W pracy tej przedstawiono wyniki pomiaru dla chwastobójczego pestycydu 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy) zaliczanego do grupy herbicydów fenoksylowych [3]. Uzyskane tą stosunkowo nową techniką pomiarową informacje dla 2,4-D, są bardzo ważne ze względu na prowadzone przez nas badania struktury elektronowej molekuł wchodzących w skład wspomnianej grupy związków oraz efektów elektronowych, które mają w nich miejsce.

WPLYW PARAMETRU ASYMETRII η NA NUTACYJNE WIDMO NQR

Wartość parametru asymetrii η może być wyznaczona tylko z widma, które jest zależne od orientacji badanej próbki w zewnętrznym w wybranym układzie odniesienia. W metodach wykorzystujących efekt Zeemana jest to kierunek zewnętrznego stałego pola magnetycznego. W metodzie opartej o spektroskopię nutacyjną wykorzystano natomiast fakt, że intensywność sygnału NQR zależy od orientacji kierunku pola B_{RF} o częstości radiowej (indukowanego w cewce obwodu rezonansowego głowicy nadawczo-odbiorczej spektrometru) w układzie osi głównych tensora EFG, od czasu t_1 trwania impulsu tego pola oraz od wartości parametru asymetrii. Po zadziałaniu rezonansowego impulsu pola B_{RF} ($\omega = \omega_Q$) w czasie t_1 , spin jądra doznaje precesji dookoła osi wychylonej o kąt:

$$\theta = \sqrt{3} \gamma B_{RF} t_1 \quad (2)$$

względem stanu równowagi. W przypadku asymetrii tensora EFG w próbce polikrystalicznej zawierającej jądra o spinie $I = 3/2$, intensywność sygnału jądrowego rezonansu kwadrupolowego obserwowanego po impulsie t_1 [4] jest wyrażona następującym wzorem:

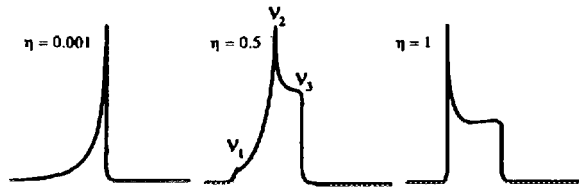
$$F(t_1, t_2, \theta, \phi) \propto R(\theta, \phi) \sin[\omega_R t_1 R(\theta, \phi) / 2\sqrt{3}\rho] \sin(\omega_Q t_2) \quad (3)$$

gdzie
$$R(\theta, \phi) = \left\{ 4\eta^2 \cos^2 \theta + \left[9 + \eta^2 + 6\eta \cos(2\phi) \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad \rho = \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

t_2 - jest czasem trwania sygnału swobodnej indukcji, występującego po zadziałaniu impulsu t_1 , a $\omega_R = \gamma B_{RF}$ jest częstotliwością w układzie wirującym. Jako, że każda orientacja pola B_{RF} względem osi głównych tensora EFG w próbce polikrystalicznej zachodzi z jednakowym prawdopodobieństwem należy dokonać uśrednienia wzoru (3) po wszystkich wartościach kąta θ . Ponadto założono, że parametr asymetrii $\eta \neq 0$, tak więc składowe q_{xx} i q_{yy} tensora EFG są różne. Z tego powodu uśrednienia dokonuje się również po wszystkich wartościach współrzędnej azymutalnej ϕ . Po dokonaniu tych operacji i podwójnej transformacji Fouriera otrzymano wyrażenie opisujące widmo:

$$G(\omega_1, \omega_2) \propto \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{-\pi}^\pi \int_{-\pi}^\pi \sin \theta R(\theta, \phi) \sin[\omega_R t_1 R(\theta, \phi) / 2\sqrt{3}\rho] \times \sin(\omega_Q t_2) e^{i\omega_1 t_1} e^{i\omega_2 t_2} dt_2 dt_1 d\theta d\phi \quad (4)$$

które zawiera linię o częstości kwadrupolowej (1) w wymiarze ω_2 oraz widmo nutacyjne w wymiarze ω_1 .



Rys.1. Widma nutacyjne symulowane numerycznie na podstawie wzoru (4).

Na rysunku 1 podano przykłady widm symulowanych numerycznie na podstawie wzoru (4), dla różnych wartości η . Każde widmo nutacyjne zawiera trzy punkty osobliwe, którym odpowiadają częstości ν_1 , ν_2 i ν_3 , zdeterminowane orientacją wektora pola magnetycznego B_{RF} wzdłuż kierunku poszczególnych osi głównych tensora EFG.

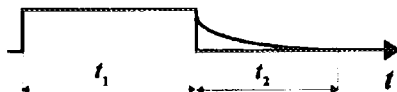
$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \frac{\eta \omega_R}{\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{dla } \theta = 0^\circ \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \frac{(3 - \eta) \omega_R}{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{dla } \theta = 90^\circ \text{ i } \phi = 0^\circ \\ \nu_3 &= \frac{1}{2\pi} \frac{(3 + \eta) \omega_R}{2\sqrt{3} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{dla } \theta = 90^\circ \text{ i } \phi = 90^\circ \end{aligned} \quad (5)$$

Linia o częstości ν_1 nie jest zwykle obserwowana w widmie doświadczalnym ze względu na jej małą intensywność. Jednakże wartość parametru asymetrii może być wyznaczona z dwóch pozostałych częstości:

$$\eta = 3 \frac{\nu_3 - \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (6)$$

METODYKA DOŚWIADCZALNA

Pomiary wykonano na spektrometrze NQS 1/300 wyprodukowanym przez firmę MBC ELECTRONICS z Warszawy we współpracy z Zakładem Spektroskopii Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego IF w Poznaniu. Widma ^{35}Cl -NQR ("on resonance") zebrano dla kolejnych długości impulsu t_1 (rys.2)

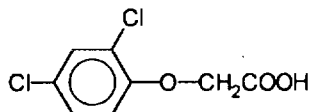


Rys.2. Impuls pomiarowy t_1 i następujący po nim sygnał indukcji swobodnej o okresie t_2 .

w zakresie 0–408 μs , z krokiem $\Delta t_1 = 2\mu\text{s}$ (wartość ta powinna być możliwie jak najmniejsza aby uzyskać widmo nutacyjne o dużej rozdzielczości). Dzięki komputerowemu systemowi sterowania spektrometru cały proces pomiarowy przebiegał automatycznie bez nadzoru. Nutacyjna spektroskopia wymaga dużej stabilności temperatury ze względu na utrzymanie stałej fazy sygnału NQR, tak więc eksperyment przeprowadzono w temperaturze ciekłego azotu $T = 77\text{ K}$.

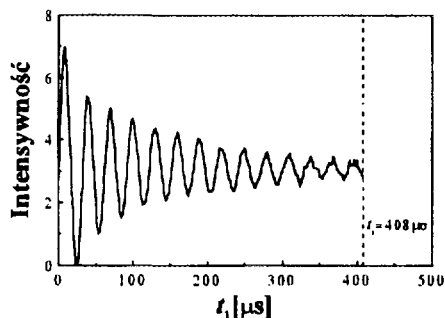
WYNIKI I DYSKUSJA

Nutacyjne widmo zebrano dla obydwóch linii rezonansowych ^{35}Cl -NQR obserwowanych w herbicydzie 2,4-D (rys.3), których częstotliwości w temperaturze ciekłego azotu wynoszą odpowiednio $\nu_Q^{\text{orto}} = 36.227\text{ MHz}$ i $\nu_Q^{\text{para}} = 35.146\text{ MHz}$ [5,6].

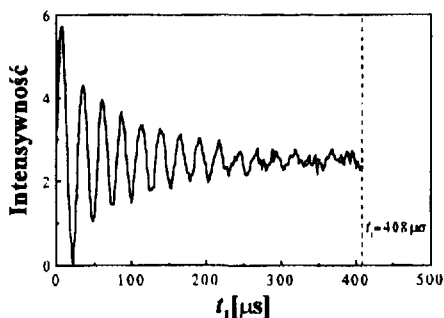


Rys.3. Struktura molekuly herbicydu 2,4-D.

Dane poddano dwuwymiarowej transformacji Fouriera za pomocą specjalnie do tego celu opracowanego programu komputerowego 2D-FFT/MEM [7]. Na rysunkach 4 i 5 pokazano tzw. interferogramy, które są zależnością pomiędzy amplitudą sygnału NQR uzyskaną z widma zespolonego po transformacji fourierowskiej w wymiarze t_2 , a długością impulsu t_1 . Musi to być widmo zespolone aby istniała możliwość pomiaru nie tylko wartości intensywności sygnału, ale również jego znaku w trakcie zmian orientacji magnetyzacji w układzie osi głównych tensora EFG.



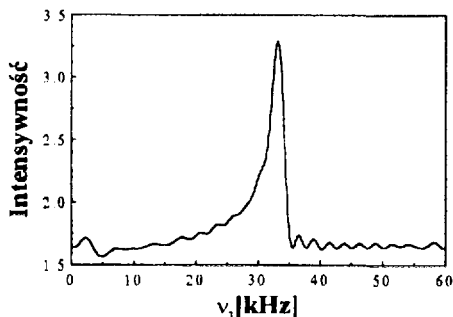
Rys.4 Zależność intensywności sygnału ^{35}Cl -NQR obserwowanego w herbicydzie 2,4-D na jądrze chloru w położeniu *ortho* od długości impulsu t_1 .



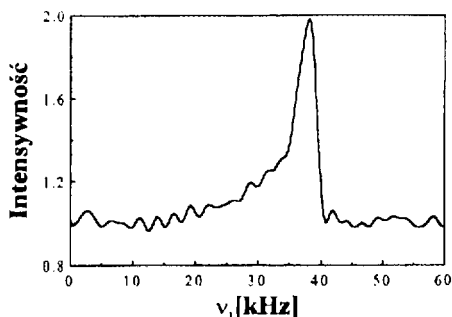
Rys.5. Zależność intensywności sygnału ^{35}Cl -NQR obserwowanego w herbicydzie 2,4-D na jądrze chloru w położeniu *para* od długości impulsu t_1 .

Po wykonaniu drugiej transformaty Fouriera z interferogramów pokazanych na rysunkach 4 i 5, otrzymano widma nutacyjne w wymiarze ω_1 (rysunki 6 i 7). Część widma nutacyjnego

przedstawionego na rysunku 6 jest zniekształconą przez zanikający przebieg sinusoidalny. Jest to spowodowane brakiem możliwości zarejestrowania całego interferogramu dla linii (rys. 4), ponieważ maksymalna długość impulsu programatora spektrometru NQS 1/300 wynosi 408 μ s.



Rys. 6. Widmo nutacyjne otrzymane po transformacji Fouriera interferogramu przedstawionego na rys. 4.



Rys. 7. Widmo nutacyjne otrzymane po transformacji Fouriera interferogramu przedstawionego na rys. 5.

Szybszy zanik interferogramu z rys. 5 jest spowodowany większą szerokością połówkową linii ^{35}Cl -NQR dla położenia *orto* ($\Delta\nu_Q = 6.1$ kHz) niż dla położeniu *para* ($\Delta\nu_Q = 5.5$ kHz). Mając widmo nutacyjne (rys. 6 i 7) wartość parametru asymetrii η można otrzymać dwoma metodami. Pierwsza z nich polega na graficznym wyznaczeniu częstości ν_2 i ν_3 wprost z widma, na podstawie których oblicza się parametr asymetrii ze wzoru (6). Metoda ta jest jednak użyteczna tylko w przypadku gdy parametr asymetrii przekracza wartości 0.1. Gdy $\eta < 0.1$ to widmo nutacyjne ma niewystarczającą rozdzielczość do wyznaczenia ν_2 i ν_3 . Natomiast druga metoda polega na porównaniu otrzymanego eksperymentalnie widma nutacyjnego z widmem symulowanym dla danej wartości η , zgodnie ze wzorem (4) tak jak to pokazano na rys. 1. Może ona być stosowana bez ograniczeń, jednakże jest bardzo czasochłonna ze względu na długi proces obliczeniowy. Mimo wszystko jeżeli $\eta < 0.1$ to widma symulowane i doświadczalne są praktycznie wizualnie nierozróżnialne. Z taką sytuacją mamy do czynienia w herbicydzie **2,4-D**, gdzie na podstawie porównania nutacyjnych widm eksperymentalnych z widmami symulowanymi numerycznie można powiedzieć, że wartość η jest nie większa niż 0.1. Dotyczy to obydwóch atomów chloru w **2,4-D**. Uzyskana z pomiarów nutacyjnych informacja o gradientie pola elektrycznego w otoczeniu jąder chloru ^{35}Cl , nie jest zbyt precyzyjna. Jednakże celem wykonania pomiaru parametru asymetrii w herbicydzie **2,4-D** było określenie wielkości efektu sprzężeniowego wywieranego przez podstawnik $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ na rozkład gęstości elektronowej na wiązaniu C-Cl. Wiedząc, że wartość parametru η jest mniejsza niż 0.1, oszacowano zgodnie ze wzorem [8]:

$$\rho_a = \frac{2}{3} \frac{e^2 Q q_{\text{mol}} h^{-1}}{e^2 Q q_a h^{-1}} \eta \quad (7)$$

stopień podwójności wiązania C-Cl, który okazał się być nie większy niż 0.09.

LITERATURA

1. C. Dean, *Phys. Rev.* **96**, 1053 (1954).
2. Y. Marino, H. Toyama, *J. Chem. Phys.* **35**, 1289 (1961).
3. L. Różański, *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa (1992).
4. G. S. Harbison, A. Slokenbergs, *J. Chem. Phys.* **90**, 5292 (1989).
5. P. J. Bray, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.* **27**, 551 (1957).
6. P. Mazurek, M. Ostafin, J. Kasprzak, B. Nogaj, *MATERIAŁY XVI OGÓLNOPOLSKIEGO SEMINARIUM NA TEMAT MRJ I JEGO ZASTOSOWAŃ*, 208 (1994).
7. M. Maćkowiak, M. Ostafin, *Molecular Physics Report* **6**, 202 (1994).
8. R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **22**, 2078 (1954).

OBLICZENIA STAŁYCH SPRĘŻENIA KWADRUPOŁOWEGO W KOMPLEKSACH Sn I Sb METODĄ PM3

O.Kh.Poleshchuk, B.Nogaj, J.N.Latosińska, J.Kopot²

Instytut Fizyki, Uniwersytet im.A.Mickiewicza

Umultowska 85, 61-614 Poznań

²*Wydział Chemii, Uniwersytet im.A.Mickiewicza*

Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Zastosowanie teorii Townesa-Dailey'ego do oceny stałych sprzężenia kwadrułopolowego i parametrów asymetrii na podstawie analizy obsadzeń orbitali rezonujących atomów prowadzi do następujących wzorów [1]:

$$(e^2Qq_{\alpha}, h^{-1}) / (e^2Qq_{\alpha}, h^{-1}) = U_p = 0.5(N_{px} - N_{py}) - N_{pz} \quad (1)$$

$$\eta = 3(N_{px} - N_{py}) / 2(v_{1/2-3/2}) \quad (2)$$

gdzie e^2Qq_{α}, h^{-1} stała sprzężenia kwadrułopolowego, e^2Qq_{α}, h^{-1} stała sprzężenia kwadrułopolowego dla jednego p-elektronu, U_p - liczba niesparowanych p-elektronów, η parametr asymetrii tensora gradientu EFG, $v_{1/2-3/2}$ częstość $^{35}\text{Cl-NQR}$, N_{px} , N_{py} , N_{pz} - obsadzenia orbitali atomu chloru p_x , p_y , p_z .

Teoria Dailey'ego i Townesa znalazła zastosowanie w badaniach wielu związków organicznych zawierających chlor i azot. Wykorzystuje się również półempiryczne metody chemii kwantowej takie jak CNDO, INDO, MINDO/3 [2-6]. Wyniki otrzymane w tych pracach niezbyt dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi dla atomów chloru w prostych organicznych molekułach, nie mówiąc już o związkach zawierających atom azotu.

W tej pracy analizujemy możliwości obliczania NDDO w modyfikacji PM3 w celu określenia struktury elektronowej, stałych sprzężenia kwadrułopolowego oraz parametrów asymetrii.

Do analizy wybrano kompleksy SnCl_4L_2 i SbCl_5L , zawierające elementy Sn i Sb z dużą liczbą elektronów. W toku obliczeń optymalizowano geometrię kompleksów a częstości NQR i parametry asymetrii wyliczono korzystając ze związków (1) i (2) metodą diagonalizacji opisaną w pracy [7,8]. Stałą sprzężenia kwadrułopolowego dla jednego p-elektronu e^2Qq_{α}, h^{-1} przyjęto dla ^{14}N 10 MHz a dla ^{121}Sb - 1300 MHz ([9]).

W tabeli 1 zestawiono wyliczone ze wzorów (1) i (2) e^2Qq_{α}, h^{-1} i η na jądрах ^{14}N , ^{27}Al i ^{121}Sb dla ligandów i kompleksów SnCl_4L_2 , SbCl_5L i AlBr_3L . Z tabeli 1 wynika, że korelacja pomiędzy danymi eksperymentalnymi i obliczonymi wartościami e^2Qq_{α}, h^{-1} i η dla ligandów i kompleksów na atomach azotu jest praktycznie taka sama. Otrzymane wartości za wyjątkiem parametrów asymetrii dla pirydyny i jej kompleksów są porównywalne.

Wartości e^2Qq_{α}, h^{-1} dla ^{27}Al są również zgodne z eksperymentalnymi, natomiast dla ^{121}Sb są kilkakrotnie mniejsze, za wyjątkiem danych dla dimeru $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$. Eksperymentalne i wyliczone częstości $^{35}\text{Cl-NQR}$ są skorelowane o wiele lepiej:

$$\nu_{\text{Cl}}^{\text{calc}} = 1.838 \nu_{\text{Cl}}^{\text{exp}} - 10.55 \quad (3)$$

$r=0.968$, $s=1.1$.

Jest to związane przede wszystkim z dobrą korelacją między



PL9801050

częstościami $v_{35Cl-NQR}$ i wartościami ujemnego efektywnego ładunku na atomach chloru otrzymanymi metodą PM3:

$$v_{35Cl} = -27.6(-q_{Cl}) + 32.5 \quad (4)$$

$r=0.951$, $s=0.7$.

Interesujące wydaje się również porównanie wyliczonych metodą PM3 różnic pomiędzy wielkościami ładunków efektywnych na atomach Sb i Sn w kompleksach $SnCl_2L_2$ i $SbCl_2L$ (tabela 2) z podstawionymi $SnCl_2$ (Δq^{an}) i $SnCl_2$ (Δq^{ab}).

W tabeli 2 zestawiono wartości obliczone przez nas dla związków rozważanych przez Parisha [10]:

$$\delta_c = aN_a^c + bN_p^c \quad (5)$$

$$\epsilon_c = cN_p^c \quad (6)$$

gdzie δ_c -chemiczne przesunięcie w widmie Mössbauera względem wzorca; ϵ_c -rozszerzenie kwadrupolowe względem wzorca; a, b, c -współczynniki dla różnych jąder, N_a i N_p obsadzenia orbitali walencyjnych atomów Sn i Sb.

Parish wykorzystywał równania (5) i (6) w celu analizy donorów kompleksów. W tabeli 2 przytoczono dane dla akceptorów $SnCl_2$ i $SbCl_2$. W obu metodach obliczeń dodatni ładunek efektywny na centralnym atomie zwiększa się podczas tworzenia kompleksów, co potwierdzają dane przesunięć rentgenowskich SnK_α i SbK_α w kompleksach $SnCl_2L_2$ i $SbCl_2L_2$ [11,12]. Wartości tych przesunięć różnią się, jakkolwiek względne zmiany w szeregu kompleksów są podobne.

Ponieważ chemiczne przesunięcia widm Mössbauera są bezpośrednio związane z obsadzeniami orbitali s i p centralnego atomu, w tym przypadku Sn lub Sb, można oczekiwać korelacji pomiędzy wyliczonymi obsadzeniami N_a i N_p atomów Sn i Sb a eksperymentalnymi przesunięciami Mössbauera (δ).

Takie zależności otrzymano dla tych akceptorów i kompleksów dla których wartości przesunięć δ są znane [13, 14].

W kompleksach $SnCl_2L_2$ otrzymaliśmy zależności:

$$\delta = 1.04N_a - 0.63 \quad (7)$$

$r=0.942$, $s=0.02$

$$N_p = 2.28N_a - 0.89 \quad (8)$$

$r=0.981$, $s=0.03$,

natomiast w kompleksach $SbCl_2L$:

$$-\delta = 27.7N_a - 48.2 \quad (9)$$

$r=0.977$, $s=0.07$

$$N_p = 14.2N_a - 24.0 \quad (10)$$

$r=0.990$, $s=0.03$.

Otrzymane równania pozwalają na oszacowanie efektywnego ładunku na centralnym atomie i jego zmian podczas tworzenia kompleksów na podstawie znanych chemicznych przesunięć Mössbauera (δ_c).

Wartości efektywnych ładunków na atomach chloru i wielkości przesunięć gęstości elektronowej z ligandu na akceptor są skorelowane z rozkładem gęstości elektronowej pomiędzy atomem akceptora a orbitalami s i p centralnego atomu.

Zmiana gęstości elektronowej na atomach Cl względem Sb ($\Delta Cl/\Delta Sb$) w kompleksach $SbCl_2$ jest skorelowana z analogiczną zmianą w kompleksach $SnCl_2L_2$:

$$\Delta Cl/\Delta Sb = 1.34\Delta Cl/\Delta Sn - 0.52 \quad (11)$$

$r=0.983$, $s=0.11$.

Podana zależność wskazuje na to, że kompleksy $SbCl_3$ i $SnCl_4$ są podobne pod względem rozkładu gęstości elektronowej. Podobieństwo to ma miejsce, mimo, że Sn (IV) jest atomem z pierwszej połowy układu okresowego dla pierwiastków nieprzejsiowych (z przeważającym wpływem cis), natomiast Sb (V) jest atomem z drugiej połowy (z przeważającym wpływem trans) [15].

Oprócz tego otrzymano zależność pomiędzy zmianą gęstości elektronowej na centralnym atomie (Δ_M) a zmianą efektywnego ładunku na atomach chloru (Δ_{Cl}) w kompleksach $SnCl_4$ i $SbCl_5$. Trzeba przy tym zaznaczyć, że zależność ta jest odmienna dla kompleksów cis $SnCl_4$ i $SbCl_5$:

$$\Delta_M = -0.75\Delta_{Cl} - 0.08 \quad (\text{cis-}SnCl_4 \text{ i } SbCl_5) \quad (12)$$

$r=0.980$, $s=0.06$,

oraz kompleksów $SnCl_4$ i jonów $SbCl_4^-$ i $SnCl_3^{2-}$:

$$\Delta_M = -0.85\Delta_{Cl} - 0.43 \quad (\text{trans-}SnCl_4 \text{ i } SbCl_4^- \text{ i } SnCl_3^{2-}) \quad (13)$$

$r=0.980$, $s=0.06$.

Zależność ta jest odmienna dla kompleksów $SnCl_4$ cis i trans. Zaznaczmy tutaj, że zależności takiej nie otrzymaliśmy dla kompleksów $AlBr_3$.

Otrzymane metodą PM3 wyniki wskazują na to, że metodę tą można stosować do przewidywania elektronowej budowy związków pierwiastków nieprzejsiowych a także do szacowania wartości częstości NQR i parametrów asymetrii.

LITERATURA:

1. C.H.Townes, B.P.Dailey, J.Chem.Phys., 17, 782 (1949).
2. V.Kothekar, Intern.J.Quantum.Chem., 10, 993 (1976).
3. J.Komasa, J.Rychlewski, B.Nogaj, J.Chem.Soc.Faraday Trans., 84, 1191 (1988).
4. M.H.Palmer, J.R.Wheeler, J.S.Kwiatkowski, B.Lesyng, J.Mol.Struct., 92, 283 (1983).
5. M.F.R.Lopez, D.Rinaldi, J.L.Rivail, J.Mol.Struct., 91, 373 (1983).
6. M.Barber, S.M.Hayne, D.Hinchliffe, J.Mol.Struct., 62, 207 (1980).
7. M.J.S.Dewar, J.P.Stewart, QCPE Bull., 6, 506 (1986).
8. M.Kaplanski, M.A.Whitehead, Trans.Faraday Soc., 65, 641 (1969).
9. P.Raghavan, At.Data Nucl. Data Tabela, 42, 189 (1989).
10. R.V.Parish, Coord.Chem.Rev., 42, 1 (1982).
11. M.L.Dautov, E.P.Ishkenov, E.K.Pichugina, Izv.Akad.Nauk Kaz. SSR, Ser.Khim., 56 (1983).
12. Poleshchuk O.Kh., Nogaj B., Dolenko G.N., Elin V.P., J.Mol. Structure, 291 (1993) 295.
13. J.M.Friedt, G.K.Shenoy, M.Burgard, J.Chem.Phys., 59, 4468 (1973).
14. V.A.Warneke, E.N.Urchenko, V.A.Kogan, Zh.Struct.Khim., 16, 359 (1975).
15. A.A.Levin, A.P.Kliagina, Zh.Neorg.Khim., 25, 97 (1980).

Tabela 1. Porównanie eksperymentalnych i wyliczonych wartości e^2Qq_{exp} ^{14}N , ^{27}Al , ^{121}Sb dla kompleksów

L.p.	ZWIĄZEK	JĄDRO	e^2Qq_{exp}	η_{exp}	e^2Qq_{calc}	η_{calc}
1	MeCN	^{14}N	1.2	0.004	3.74	0.005
2	PhCN	^{14}N	1.2	0.02	3.88	0.10
3	Me_2NCOH	^{14}N	4.1	0.02	3.66	0.12
4	$\text{OP}(\text{Me}_2\text{N})_3$	^{14}N	6.9 5.5	0.18 0.53	5.10 4.87	0.17 0.17
5	PhNH_2	^{14}N	2.6	0.45	3.9	0.27
6	Py	^{14}N	4.0	0.01	4.6	0.40
7	AlBr_3MeCN	^{14}N	0.38	0.05	1.87	0
8	AlBr_3Py	^{14}N	2.44	0.08	-1	-
9	SbCl_5Py	^{14}N	1.57	0.03	<3.5	-
10	$\text{SbCl}_5\text{2Py}$	^{14}N	2.75	0.29	<3.5	-
11	$\text{SbCl}_5\text{'OP}(\text{Me}_2\text{N})_3$	^{14}N	6.87	0.11	4.9	0.11
12	Al_2Br_6	^{27}Al	11.1	0.31	13.8	0.73
13	$\text{AlBr}_3\text{'MeCN}$	^{27}Al	1.43	0.05	5.05	0.05
14	$\text{AlBr}_3\text{'Py}$	^{27}Al	0.94	0.90	0.43	0
15	SbCl_5	^{121}Sb	24	0	87	0
16	$\text{SbCl}_5\text{'OPCl}_3$	^{121}Sb	56.5	0	200	0.37
17	$\text{SbCl}_5\text{'MeCN}$	^{121}Sb	37.5	0	216	0
18	$\text{SbCl}_5\text{PhCN} - -$	^{121}Sb	39.0	0.01	205.6	0.16
19	$\text{SbCl}_5\text{'OSCl}_3$	^{121}Sb	60.3	0.01	232	0.03
20	$\text{SbCl}_5\text{'O}(\text{CH}_3)_3$	^{121}Sb	33.6	0.11	176.4	0.30
21	$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$	^{121}Sb	130	0.08	187	0.79

Tabela 2. Zmiany ładunków efektywnych na atomach Sb i Sb w kompleksach SnCl_4L_2 oraz SbCl_4L .

L.p.	LIGAND	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sn}}$	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sb}}$	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sb}}$	$\Delta q_{\text{Pentah}}^{\text{Sb}}$
1	OPCl_3	0.26	0.80	0.21	0.28
2	MeCN	0.26	0.50	0.25	0.22
3	PhCN	0.25	0.50	0.24	0.23
4	OEt_2	0.29	0.53	-	0.10
5	SMe_2	0.13	0.30	-	0.10
6	$\text{Me}_2\text{NC(O)H}$	0.26	0.82	0.14	0.29
7	OSMe_2	0.19	0.90	0.15	0.35
8	Py	0.12	0.48	-	0.21
9	$\text{OP}(\text{Me}_2\text{N})_3$	0.13	-	0.16	0.42

BADANIE STRUKTURY ELEKTRONOWEJ ZWIĄZKÓW CHLORKU CYNY ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII NQR

O.Kh.Poleshchuk, B.Nogaj, J.N.Latosińska
*Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A.Mickiewicza,
Umultowska 85, 61-614 Poznań*

Praca niniejsza poświęcona jest wyjaśnieniu zależności pomiędzy częstościami ^{35}Cl -NQR i długościami wiązań Sn-Cl w związkach cyny z antymonem [1,2].

Z punktu widzenia teorii Townesa-Dailey'ego [3] tego typu zależności powinny być efektem wydłużenia wiązania Sn-Cl w wyniku zwiększenia się jonowości proporcjonalnej do częstotliwości ^{35}Cl -NQR. Dotychczas nie zostały wyjaśnione korelacje pomiędzy częstościami ^{35}Cl -NQR i energiami wewnętrznych poziomów związanych z wartościami ładunków elektrycznych na atomach.

W tej pracy otrzymaliśmy takie zależności dla związków cyny z organicznymi ligandami. Obliczenia wykonano przy użyciu metod MNDO, PM3 w bazie orbitali walencyjnych sp za pomocą programu AMPAC [4]. Zoptymalizowana za pomocą metod chemii kwantowej geometria jest zgodna z eksperymentalną w fazie gazowej [5]. Ładunki na atomach wyznaczono z obsadzeń wiązań metodą Mullikena. Potencjały jonizacji określono według teorii Koopmansa jako energie jonizacji wzięte z przeciwnym znakiem. Częstości ^{35}Cl -NQR dla badanych molekuł obliczono metodą diagonalizacji [6].

Z porównania rezultatów wynika, że wyliczone przez nas potencjały jonizacji metodą PM3 dobrze korelują z eksperymentalnymi, a wyliczone poziomy zasadniczo są zgodne z rezultatami obliczeń metodą ab initio. Istnieją odstępstwa w przypadku WZMO dla związków $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, CH_3SnCl_3 . Porównanie poziomów energetycznych obliczonych metodą ab initio wskazuje na to, że orbitale molekularne Sn-C są orbitalami wiążącymi, natomiast w naszych obliczeniach (PM3) orbitalami wiążącymi są Sn-Cl. Przeprowadzona przez nas analiza korelacji między eksperymentalnymi i wyliczonymi metodą PM3 potencjałami jonizacji prowadzi do następującej :

$$IP^{\text{exp}} = -0.88 + 1.06 IP^{\text{cal}} \quad (1)$$

ze współczynnikiem korelacji $r = 0.997$ i odchyleniem standardowym $s = 0.09$.

Pozwala to nam na poszukiwanie ładunków efektywnych na atomach chloru q_{Cl} i cyny q_{Sn} oraz porównanie ich z częstościami ^{35}Cl -NQR. W tabeli 1 zestawiono wyliczone metodą PM3 ładunki efektywne, poziomy fotoelektronowe (XPS), eksperymentalne i obliczone częstości ^{35}Cl -NQR.

Równania prostych regresji są następujące:

$$ECI2p_{3/2} = 208.98 - 11.45(-q_{\text{Cl}}) \quad (2)$$

$$r = 0.986, s = 0.01,$$

$$ESn3d_{5/2} = 476.82 + 18.00(-q_{\text{Sn}}) \quad (3)$$

$$r = 0.984, s = 0.01.$$

Mimo, że równania (2) i (3) otrzymano dla małej liczby związków współczynniki korelacji są duże, a odchylenia standardowe małe.

Obliczone częstości ^{35}Cl -NQR także dobrze korelują z eksperymentalnymi:



$$v_{\text{exp}}^{35\text{Cl}} = -29.46 + 1.49 v_{\text{cal}}^{35\text{Cl}} \quad (4)$$

$$r = 0.990, s = 0.1$$

Otrzymane zależności (2) i (3) wskazują na znaczny stopień addytywności energii poziomów wewnętrznych na skutek wzajemnego wpływu ligandów. W badanych związkach istnieje konkurencja ligandów o gęstość elektronową centralnego atomu (Sn). Zamiana atomu Cl na grupę CH_3 powoduje wzrost jonowości wiązania Sn-Cl, co prowadzi do zwiększenia długości wiązań Sn-Cl i energii fotoelektronowej wiązania $\text{Cl}2p_{3/2}$. Energie wiązań w pierwszym przybliżeniu są liniową funkcją efektywnego ładunku rozpatrywanego atomu, a wartości $\text{Cl}2p_{3/2}$ i $\text{Sn}3d_{5/2}$ okazują się być addytywną funkcją liczby podstawników.

W związku z tym, że częstotliwości ^{35}Cl -NQR są proporcjonalne do efektywnych ładunków na atomie chloru istnieją korelacje pomiędzy nimi i energiami poziomów fotoelektronowych XPS :

$$\text{ECl}2p_{3/2} = 202.88 + 0.136 v_{\text{exp}}^{35\text{Cl}} \quad (5)$$

$$r = 0.996, s = 0.03,$$

$$\text{ESn}3d_{5/2} = 489.87 + 0.209 v_{\text{exp}}^{35\text{Cl}} \quad (6)$$

$$r = 0.998, s = 0.03.$$

Otrzymane zależności (z dużymi współczynnikami korelacji) można zastosować do analizy elektronowej struktury innych związków cyny, w szczególności kompleksów SnCl_4L_2 , w których L jest ligandem organicznym. Dla kompleksów SnCl_4L_2 brak widm fotoelektronowych ze względu na trudności w ich otrzymywaniu.

Z drugiej strony widma ^{35}Cl -NQR są dobrze znane. W tabeli 2 zestawiono częstotliwości ^{35}Cl -NQR i wyliczone na podstawie (5) i (6) poziomy fotoelektronowe, a także eksperymentalne $\text{ClK}\alpha$ otrzymane dla fotoelektronowych widm XPS. Różnica energii pomiędzy $\text{Cl}2p_{3/2}$ i $\text{Sn}3d_{5/2}$ charakteryzuje donorowe własności ligandów, które charakteryzuje również przesunięcie $\text{ClK}\alpha$. Otrzymana korelacyjna zależność pomiędzy $\Delta(\text{Sn}3d_{5/2}-\text{Cl}2p_{3/2})$ a $\Delta\text{ClK}\alpha$ ma postać :

$$\Delta E = 288.60 - 1.72 (-\Delta\text{ClK}\alpha) \quad (7)$$

$$r = 0.977, s = 0.01.$$

Ta zależność określa szereg donorowych własności ligandów:

$$\text{MeCN} < \text{PhCN} < \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O} < \text{MeOH} < \text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{H} < =\text{Py} \quad (8)$$

który jest zgodny z szeregiem otrzymanym przez Gutmanna [8].

LITERATURA:

1. Poleshchuk O.Kh., Nogaj B., Dolenko G.N., Elin V.P., J.Mol. Structure, **291** (1993) 295.
2. Storek P., Weiss A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **94** (1990) 179.
3. Townes C.H., Dailey B.P., J.Chem. Phys., **17** (1949) 782.
4. Dewar M.J.S., Stewart J.J.P., QCPE Bull., **6** (1986) 506.
5. Bertocello R., Danley J.P., Granozzi G., Russo U., Organomett., **5** (1986) 1866.
6. Kaplansky M., Whitehead M.A., J.Chem.Soc.Trans.Faraday Soc., **65** (1969) 641.
7. Geront I.V.F., Manfred R., J.Comput. Chem., **13** (1992) 935.
8. Gutmann V.: Coord. Chem. Rev., **15** (1975) 207.

Tabela 1. Fotoelektronowe (XPS) poziomy energii.

Lp.	Związek	$ECI2p_{3/2}$ [eV]	$-q_{cal}^{PBE}$ [e]	$ESn3d_{5/2}$ [eV]	q_{cal}^{PBE} [e]	ν_{cal}^{Exp} [MHz]	ν_{cal}^{Cal} [MHz]
1	$SnCl_4$	206.19	0.253	494.92	1.011	24.10	36.22
2	CH_3SnCl_3	205.52	0.294	494.06	0.957	20.24	32.77
3	$(CH_3)_2SnCl_2$	204.96	0.340	493.21	0.901	15.46	29.71
4	$(CH_3)_3SnCl$	204.49	0.400	492.27	0.843	11.73	28.08
5	$(CH_3)_4Sn$	-	-	491.38	0.829	—	—

Tabela 2. Porównanie parametrów obliczonych i eksperymentalnych dla kompleksów $SnCl_4L_2$.

Lp.	L	$\nu^{Cal} [1]$ [MHz]	$ECI2p_{3/2}$ [eV]	$ESn3d_{5/2}$ [eV]	$E_{cal} - E_{exp}$ [eV]	$-\Delta CIK_{\alpha}$ [eV]
1	$(CH_3)_3NC(O)H$	17.71	205.27	493.59	288.32	0.162
2	$O(CH_3)_2O$	19.46	205.51	493.96	288.45	0.079
3	Py	17.73	205.27	493.59	288.32	0.165
4	$(CH_3)_2So$	16.32	205.35	493.72	288.37	0.119
5	MeOH	18.89	205.43	493.84	288.41	0.106
6	MeCN	20.12	205.60	494.10	288.50	0.075
7	PhCN	19.79	205.55	494.03	288.48	0.062

ANALIZA EKSPERYMENTALNYCH I OBLICZONYCH METODĄ INDO CZĘSTOŚCI ^{35}Cl -NQR I PARAMETRÓW ASYMETRII W KOMPLEKSACH TiCl_4L_2

O.Kh.Poleshchuk, B.Nogaj, J.N.Latosińska, A.Glaser, M.Ostafin

*Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań*

WSTĘP

W halogenkach elementów IV grupy, takich jak Si, Ge i Sn zostały wyznaczone eksperymentalnie parametry asymetrii na atomach chloru [1-3]. Okazało się, że dla SiCl_4 , GeCl_4 i SnCl_4 parametr asymetrii nie przekracza 0.035. W kompleksach typu SiCl_4L , GeCl_4L , SnCl_4L i SnCl_4L_2 parametr asymetrii wzrasta od wartości 0.2 do wartości 0.4.

W pracy [4] porównano dane otrzymane z widm ^{35}Cl -NQR oraz rentgenowskich widm fluorescencyjnych, a także przeprowadzono analizę krotności wiązania w związkach TiCl_4 , SnCl_4 i ich kompleksach. Stwierdzono, że w kompleksach SnCl_4L_2 krotność wiązania Sn-Cl wzrasta, natomiast w kompleksach TiCl_4L_2 krotność wiązania Ti-Cl maleje.

Celem pracy jest analiza otrzymanych eksperymentalnie oraz obliczonych metodą INDO częstości ^{35}Cl -NQR i wartości parametrów asymetrii dla atomów chloru w TiCl_4 oraz w kompleksach TiCl_4L_2 .

METODYKA POMIARÓW

Pomiary zostały wykonane na spektrometrze zbudowanym przez firmę MBC ELECTRONIC przy współpracy z IF UAM.

Zależność intensywności sygnału NQR od długości impulsu pozwala na wyznaczenie wartości parametru asymetrii η tensora EFG [5]. Procedura pomiarowa polegała na zebraniu szeregu widm "on resonance" dla zmienianej ze stałym inkrementem długości impulsu. Pomiarów dokonano w temperaturze ciekłego azotu (77K), ze względu na brak gradientu temperatury w tych warunkach. Dane eksperymentalne poddano dwuwymiarowej transformacji Fouriera.

Na podstawie częstości nutacyjnych wyznaczono parametr asymetrii.

REZULTATY I DYSKUSJA

Analiza częstości ^{35}Cl -NQR i parametrów asymetrii otrzymanych w przybliżeniu Townesa-Daily'ego [6] prowadzi do następujących zależności:

$$\begin{aligned} (e^2Qq_{zz}h^{-1})/(e^2Qq_{\text{st}}h^{-1}) = U_p = 0.5(Np_x - Np_y) - Np_z = \\ = (1-\sigma^2)(1-i)-(1.5-\sigma^2)\pi \end{aligned} \quad (1)$$

$$\eta = 3(Np_x - Np_y)/(2(1-\sigma^2)\sigma - \pi) \quad (2)$$



gdzie $e^2Qq_zh^{-1}$ jest stałą sprzężenia kwadrupolowego, $e^2Qq_zh^{-1}$ - stałą sprzężenia kwadrupolowego dla jednego p-elektronu, U_p - liczba niesparowanych p-elektronów, σ^2 - stopniem sp hybrydyzacji natomiast i , σ , π - są odpowiednio stopniami jonowości, kowalencyjności i krotności wiązania, η - jest parametrem asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego.

W pracy [4] przeprowadziliśmy analizę krotności wiązania dla $TiCl_4$ oraz jego kompleksów $TiCl_4L_2$, jak również $SnCl_4$ oraz kompleksów typu $SnCl_4L_2$. Podstawą dla tej analizy jest fakt, że $e^2Qq_zh^{-1}$ zgodnie z równaniem (1) zależy od kilku parametrów (σ^2 , i , σ , π), które zmieniają się przy przejściu od halogenków metali do kompleksów. Z drugiej strony efektywne ładunki na atomach chloru są bezpośrednio związane z przesunięciami ClK_α w widmach elektronowych [7].

W celu otrzymania wartości π , należy w wyrażeniu (1) zastąpić stopień jonowości wiązania Ti-Cl efektywnym ładunkiem na atomie chloru, otrzymanym na podstawie przesunięć ClK_α .

Dla $\sigma^2 = 0.15$ krotność wiązania Ti-Cl oszacowano na 0.41 w $TiCl_4$ oraz 0.26 w kompleksach $TiCl_4L_2$.

W $TiCl_4$ parametru asymetrii nie można oszacować na podstawie równania (2), ponieważ obsadzenia orbitali p_x i p_y obliczone metodą INDO są równe dla molekuly o symetrii tetraedycznej ($Np_x - Np_y = 0$).

W przypadku kompleksu $TiCl_4 \cdot 2CH_3CN$ metodą INDO otrzymano różnicę obsadzeń $Np_x - Np_y = 0.14$, co po podstawieniu do równania (2) pozwala oszacować parametr asymetrii $\eta = 0.1$.

Obliczone częstości i wartości parametrów asymetrii są zgodne z otrzymanymi eksperymentalnie (tabela 2).

Rozważmy dokładniej rezultaty obliczeń metodą INDO dla $TiCl_4$ oraz $TiCl_4L_2$. W tabeli 1 zestawiono eksperymentalnie wyznaczone potencjały jonizacji oraz wyliczone metodą INDO energie jednoelektronowych poziomów w $TiCl_4$ (T_d). Oprócz tego zestawiono energie poziomów obliczone metodą ab initio [8].

Rezultaty obliczeń potencjałów jonizacji i rozkładów gęstości elektronowej metodą INDO są zgodne z wynikami otrzymanymi metodą ab initio. Pozwala to na przypisanie poziomów energetycznych widmom fotoelektronowym.

Orbitale $10t_2$ i $3e$ tworzą wiązanie Ti-Cl z dużym udziałem obsadzenia orbitalu $3d$ atomu tytanu. Pozostałe orbitale są zajęte przez wolne pary elektronowe na atomach chloru.

Zgodność eksperymentalnych i teoretycznie wyliczonych potencjałów jonizacji pozwala rozważać rozkład gęstości elektronowej w $TiCl_4$ i jego kompleksach.

W tabeli 2 zestawiono wartości eksperymentalne i wyliczone częstotliwości ^{35}Cl -NQR, parametry asymetrii, a także obsadzenia σ i π orbitali atomu chloru. Przy przejściu od molekuly $TiCl_4$ o symetrii tetraedycznej T_d do molekuly o symetrii D_{4h} , jaka występuje w kompleksach, przy założeniu, że nie zachodzi zmiana długości wiązania Ti-Cl, występuje zrównanie częstotliwości $\nu^{35}Cl$ NQR i parametru asymetrii η .

Przy zrównaniu długości wiązań Ti-Cl do wartości $2.3 \text{ \AA}$ tak jak w kompleksach parametr asymetrii η maleje, a częstotliwość ^{35}Cl NQR wzrasta, co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi [9]. Należy tutaj wspomnieć, że obliczenia pozwalają dobrze oszacować η w $TiCl_4$ (T_d) na podstawie wyrównywania obsadzeń orbitali p_x i p_y atomu chloru. Zgodność wyliczonych metodą opisaną w pracy [10] oraz

zmierzonych eksperymentalnie częstotliwości ^{35}Cl NQR jest dobra. Eksperymentalnie otrzymany na podstawie widm nutacyjnych NQR parametr asymetrii w TiCl_4 (T_d) wynosi 0.1.

Obsadzenia σ i π atomu chloru ($3p_z$) oraz ($3p_x$ i $3p_y$) wskazują na to, że pomimo tworzenia wiązania σ Ti-Cl ma miejsce częściowe przeniesienie gęstości elektronowej z zapełnionych orbitali p_π atomów chloru na częściowo zapełnione orbitale d atomu tytanu o identycznej symetrii.

Wyliczenie jonowego charakteru wiązania Ti-Cl (na co wprost wskazują dane przesunięć $\text{ClK}\alpha$ [4]) przy przejściu od TiCl_4 do jego kompleksów powinno prowadzić z jednej strony do zwiększania się obsadzenia p_z orbitali atomu chloru, z drugiej zaś do osłabienia przeniesienia gęstości elektronowej p_π - d_π , to jest do zwiększenia się obsadzenia p_π orbitali atomu chloru. Jeżeli drugi efekt dominuje nad pierwszym to ze zwiększeniem jonowości wiązania Ti-Cl powinniśmy obserwować wzrost częstotliwości ^{35}Cl -NQR.

Rezultaty obliczeń obsadzeń orbitali wskazują na zwiększenie się obsadzenia $3p_\pi$ orbitali atomu chloru i zmniejszenie się obsadzenia $3d$ -orbitali atomu tytanu przy przejściu od TiCl_4 (T_d) do TiCl_4 (D_{4h}), przy zachowaniu długości wiązania takiej jaka występuje w kompleksach.

Potwierdza to założenie o osłabieniu p_π - d_π przeniesienia gęstości elektronowej w procesie tworzenia kompleksów.

Zwiększenie się obsadzenia $3d$ orbitalu atomu Ti w TiCl_4^{2-} można wyjaśnić zwiększaniem się liczby koordynacyjnej atomu Ti, co zawsze prowadzi do zwiększenia się obsadzenia d orbitali centralnego atomu [11].

Obsadzenie $3p_z$ orbitali atomu chloru praktycznie nie ulega zmianie. Obliczona różnica obsadzeń wiązań Np_x - Np_y orbitali atomu chloru podczas tworzenia kompleksów zmniejsza się, tak jak i wartości indeksów Wiberga ($W_{\text{Ti-Cl}}$) (tabela 2). Wszystko to wskazuje na zmniejszanie się krotności wiązania Ti-Cl podczas tworzenia się kompleksów i w efekcie zmniejszanie się wartości parametru asymetrii.

Wyniki obliczeń metodą INDO dla TiCl_4 i jego kompleksów wskazują na zwiększanie się częstotliwości ^{35}Cl -NQR i zmniejszanie się parametrów asymetrii na atomach chloru podczas tworzenia się kompleksów będące wynikiem osłabienia p_π - d_π przeniesienia gęstości elektronowej między p_π -orbitalami atomów chloru i d_π -orbitalami atomu tytanu.

LITERATURA:

1. V.P.Feshin, G.V.Dolgushin, I.N.Lazarev, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 301 (1988) 1155.
2. Yu.A.Buslaev, E.A.Kravchenko, V.G.Morgunov, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 301 (1988) 1408.
3. E.A.Kravchenko, V.G.Morgunov, M.Yu.Burcev, Yu.A.Buslaev, Zh.Obsh.Khim., 60 (1990) 1945.
4. O.Kh.Poleshchuk, B.Nogaj, G.N.Dolenko, V.P.Elin, J.Mol.Structure, 297 (1993) 295.
5. G.H.Harison, A.Slokenbergs, J.Chem. Phys., 17 (1989) 5292.
6. C.H.Townes, B.P.Dailey, J.Chem.Phys., 17 (1949) 782.
7. G.N.Dolenko, J.Mol.Structure, 291 (1993) 23.

8. I. Hillier, J. Kendrick, Inorg. Chem., **15** (1976) 520.
 9. A. I. Kuzmin, S. I. Kuzneckov, Koord. Khim., **8** (1982) 159.
 10. M. Kaplansky, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc., **65** (1969) 641.
 11. V. I. Nefedov, Rentgenoelectronnaya Spectroskopiya Khimicheskikh Soedinenii, Khimiya, Moscow, 1989.
 12. L. L. Lohr, M. Hobokka, P. Pygkko, Int. J. Quant. Chem., **18** (1980) 347.

Tabela 1. Zestawienie potencjałów [jonizacji] obliczonych metodami ab initio i INDO oraz zmierzonych eksperymentalnie

ORBITAL	P ^{ab} [eV]	P ^{ab} [eV]	P ^{cd} [eV]	% UDZIAŁ ATOMÓW					UWAGI
				Ti Cl					
				3d	4s	4p	3s	3p	
10t ₁	-	0.9	1.2	46	9	21	8	18	Ti-Cl
3e	-	1.3	1.2	29	6	22	2	40	Ti-Cl
2t ₁	11.78	13.4	13.4			5	21	74	┐
9t ₂	12.78	14.6	14.6	3		10		87	
2e	13.23	15.2	14.9	11			20	68	Cl
6t ₂	13.23	15.4	14.9					91	w.p.e.
8a ₁	13.97	15.7	15.6		9	9		91	┘

OZNACZENIA:

- a) - dane eksperymentalne [17]
 b) - dane wyliczone metodą ab initio [7]
 c) - dane wyliczone metodą INDO

Tabela 2. Częstotliwości ³⁵Cl NQR, parametry asymetrii η i obsadzenia orbitali TICl₄

ZWIĄZEK	$\nu^{exp, a}_{Cl}$ [MHz]	$\nu^{calc, b}_{Cl}$ [MHz]	$\eta^{calc, b}$ [MHz]	$W^{calc, b}_{Ti-Cl}$	$3p^{calc, b}_{Cl}$	$3p^{calc, b}_{Ti}$	$3d^{calc, b}$	$Np_{Cl}-Np_{Ti}$
TiCl ₄ (Td) 2.17 Å	6.02	3.6	0.00	1.34	1.769	3.604	1.500	0.000
TiCl ₄ (D _{2d}) 2.17 Å	>6.0	6.3	0.76	1.27	1.762	3.701	1.493	0.049
TiCl ₄ (D _{2h}) 2.3 Å	>8.0	7.4	0.40	1.21	1.736	3.735	1.438	0.036
TiCl ₃ (Oh)	*8.5	9.1	0.00	0.93	1.765	3.860	1.576	0.000
TiCl ₃ 2CH ₃ CN(-Oh)	8.5	11.1	0.01	0.90	1.726	3.875	1.504	0.039

OZNACZENIA

- a) - dane z pracy [8]
 b) - dane obliczone (nowe rezultaty)

STRUKTURA ELEKTRONOWA WYBRANYCH TIAZYDÓW BADANA METODĄ ^{35}Cl -NQR ORAZ METODAMI OBLICZENIOWYMI CHEMII KWANTOWEJ

J.N.Latosińska, J.Kasprzak, M.Latosińska*, P.Mazurek, B.Nogaj
Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A.Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań

*Instytut Fizyki, Politechnika Poznańska,
Piotrowo 3, 60-965 Poznań

WSTĘP

Przez wiele lat leki moczopędne były i nadal są podstawą farmakoterapii nadciśnienia tętniczego. Wpływa na to ich duża skuteczność jak również fakt, że mogą być stosowane w skojarzeniach z innymi lekami hipotensyjnymi wspomagając ich działanie.

Spśród leków o działaniu moczopędnym metodą NQR zbadano do tej pory moczniak oraz sulfonamidy hamujące aktywność dehydratazy węglowej [1,2]. Dobra korelacja pomiędzy aktywnością dehydratazy węglowej a częstotliwościami ^{14}N -NQR zachęciła nas do podjęcia badań dla grupy związków o podobnym działaniu i zbliżonej budowie - tiazydów.

Sulfonamidowe pochodne benzoditiazyny (tiazidy) stanowią dużą grupę leków o podobnym mechanizmie działania a różniących się między sobą siłą i czasem działania. Stwierdzono, że tiazidy powodują wzmożone wydalenie jonów sodu, wstrzymanie wydalenia kwasu moczowego i jonów wapniowych. Mechanizm ich działania nie został jeszcze w pełni zbadany, wiadomo jedynie, że czynnikiem warunkującym ich działanie jest obecność wolnej grupy amidowej [3-5].

MATERIAŁ I METODA

Do badań użyto standardowych próbek otrzymanych z Sigma-Aldrich Vertriebs GmbH. Nie stosowano dodatkowego ich oczyszczania. Próbką około $4.0 \pm 0.1 \text{ cm}^3$ została umieszczona w fiolce o średnicy 11mm i długości 40mm stanowiąc materiał do badań.

Pomiary wykonano na spektrometrze impulsowym FT NQR zbudowanym przez firmę MBC Electronics we współpracy z Instytutem Fizyki UAM. Częstotliwości ^{35}Cl -NQR w 77K zmierzono używając klasycznej sekwencji Hahna. Stosowano impuls $\pi/2$ o długości 13 μs . Temperatura była stabilizowana z dokładnością do $\pm 0.1 \text{ K}$ przy użyciu kriostatu. Synały pochodzące od jąder zbadanych do tej pory związków są bardzo słabe - stosunek sygnału do szumu wynosi 3:1 po tysiącu akumulacji. Linie są szerokie, co znacznie utrudnia badania eksperymentalne. Dokładność z jaką określono częstotliwości wynosi $\pm 2 \text{ kHz}$.

REZULTATY I DYSKUSJA

Dla każdego z badanych związków (tabela 1) zaobserwowano w temperaturze 77K tylko jedną linię, co pozwala przypuszczać, że



nie występują chemicznie nierównoważne położenia jąder chloru w komórce elementarnej (tabela 2). Struktura krystalograficzna tych związków nie została jednak dotychczas zbadana (w bazie Cambridge brak danych).

Tabela 1. Wzory strukturalne badanych tiazydów.

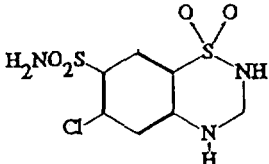
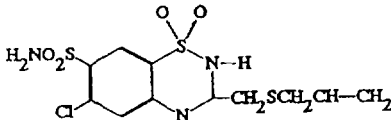
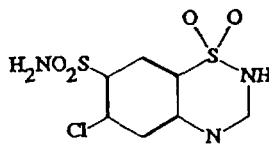
L.p.	ZWIĄZEK	WZOR STRUKTURALNY
1	HYDROCHLOROTHIAZID	
2	ALTHIAZID	
3	CHLOROTHIAZID	

Tabela 2. Częstotliwości ^{35}Cl -NQR dla wybranych tiazydów.

L.p.	ZWIĄZEK CHEMICZNY	ν [MHz]	T [K]
1	ALTHIAZID	36.430	77
2	HYDROCHLOROTHIAZID	36.479	77
3	CHLOROTHIAZID	37.110	77

Ponieważ brak jest danych krystalograficznych zastosowano metody obliczeniowe chemii kwantowej do określenia najbardziej prawdopodobnej konformacji. Najbardziej prawdopodobne wydają się w przypadku chlorotiazidu i hydrochlorotiazidu konformacje z grupą SO, leżącą w płaszczyźnie pierścienia benzoditiazyny, grupą sulfonamidową tworzącą z płaszczyzną pierścienia kąt torsyjny 120° i grupą aminową tworzącą z nią kąt torsyjny 180° .

Po optymalizacji geometrii, obliczono metodą opisaną w pracy [6] częstotliwości ^{35}Cl -NQR (ν). Wyniki obliczeń: częstotliwości ^{35}Cl -NQR, parametry asymetrii (η) oraz ładunek efektywny q_{Cl} na atomach chloru zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry obliczone i eksperymentalnie zmierzone.

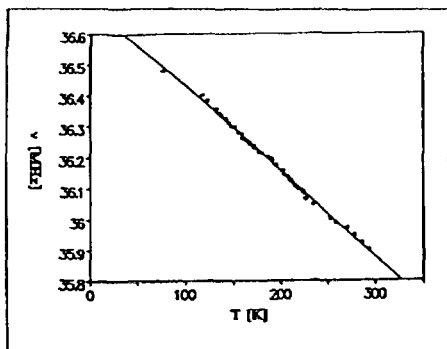
ZWIĄZEK CHEMICZNY	ν^{exp} [MHz]	ν^{MNDO} [MHz]	η^{MNDO} [%]	$-q^{\text{Cl}}$ [e]	ν^{INDO} [MHz]	η^{INDO} [%]
HYDROCHLOROTHIAZID	36.479	46.93	4.97	0.0634	39.85	11.48
CHLOROTHIAZID	37.110	47.14	4.84	0.0601	42.04	18.02

W przypadku althiazidu, który ma ponad 30 atomów nie było możliwe przeprowadzenie obliczeń, ze względu na ograniczoną pamięć komputera. Obliczenia takie zostaną wykonane w przyszłości.

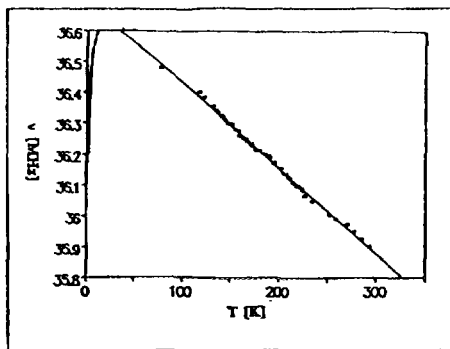
Porównanie rezultatów otrzymanych metodami MNDO oraz INDO pozwala stwierdzić, że wyniki znacznie bliższe eksperymentalnym otrzymujemy w modyfikacji INDO. Porównując parametry asymetrii oszacowane za pomocą metod INDO i MNDO możemy stwierdzić, że są one dosyć duże, co jest zaskakujące biorąc pod uwagę fakt, że dla związków organicznych parametr asymetrii jest zanedbywalnie mały. Odpowiedzialne jest za to występowanie grupy sulfonamidowej w opisanej powyżej konformacji.

Dla badanych związków zaplanowano również badania dynamiki molekularnej. Dla jednego z nich - hydrochlorotiazidu badania takie zostały już częściowo wykonane. Wykonano pomiary zależności temperaturowej częstości w zakresie od 77K do 300K.

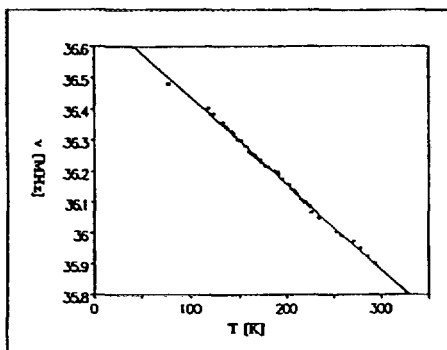
Badania będą kontynuowane aż do temperatury topnienia związku, która dla hydrochlorotiazidu jest wysoka i wynosi 539K. Do



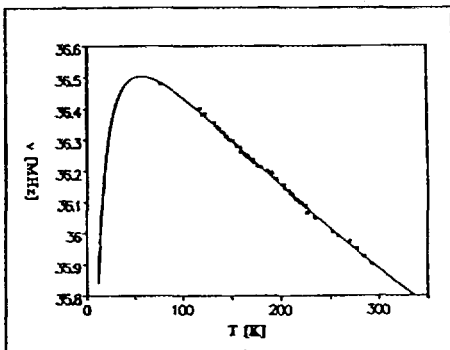
Rysunek 1



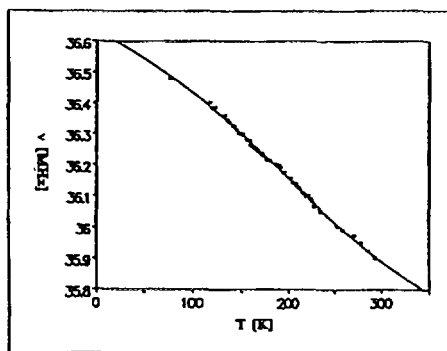
Rysunek 2



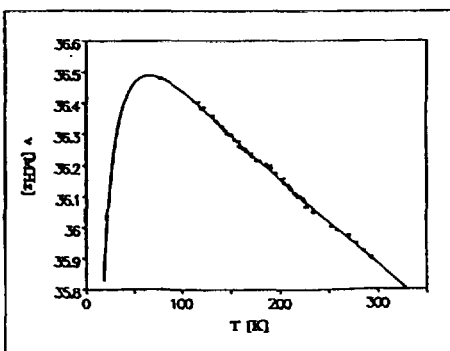
Rysunek 3



Rysunek 4



Rysunek 5



Rysunek 6

otrzymanych do tej pory danych eksperymentalnych dopasowano następujące zależności teoretyczne [7]:

teoria Bayera: $v(T) = a - b / (\exp(c/T) - 1)$ (1)

teoria Kushidy, Benedeka, Bloembergena:

$$v(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-1} \quad (2)$$

teoria Browna i jej modyfikacje:

$$v(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \quad (3)$$

$$v(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^{-1} \quad (4)$$

$$v(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (5)$$

$$v(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^{-1} \quad (6)$$

gdzie $a, b, c, a_0, a_1, a_2, a_3, a_4$ są parametrami na podstawie których można wyznaczyć wielkości bezpośrednio opisujące drgania molekuli. Na rysunkach 1-6 przedstawiono punkty eksperymentalne oraz dopasowane zależności teoretyczne.

Najlepsze dopasowanie otrzymano w oparciu o wzór 6, najgorsze w oparciu o wzór 1. Najlepiej dane eksperymentalne opisuje teoria Browna w modyfikacji prowadzącej do równania 6. W przypadku hydrochlorotiazydu mamy więc najprawdopodobniej do czynienia z drganiami o dość dużej amplitudzie, co więcej anharmonizm odgrywa w tym przypadku istotną rolę. Można przypuszczać, że drgania normalne są w przypadku badanego związku kwadratową funkcją temperatury. Najgorzej opisuje dane eksperymentalne teoria Bayera. Oznacza to, że w tiazydach występuje kilka rodzajów drgań a nie tylko drgania libracyjne. Nie jest to zaskakujące biorąc pod uwagę występowanie grupy sulfonamidowej oraz sulfonowej.

Obliczenia dynamiki molekularnej wskazują również na możliwość powstawania wiązań wodorowych, przy czym dla tego związku otrzymano cztery miejsca podatne na tworzenie wiązań wodorowych.

Wykonanie badań krystalograficznych będzie niezbędne do rozstrzygnięcia tego problemu. Można zatem stwierdzić, że zachodzące w hydrochlorotiazydzie drgania są złożone.

Dopasowanie teoretycznych zależności zostanie powtórzone dla danych z całego zakresu temperatur w jakim możemy przeprowadzić pomiary.

LITERATURA:

1. S.N.Subbarao, P.J.Bray, J.Med.Chem., **22**, 111 (1979).
2. S.G.Greenbaum, S.N.Subbarao, P.J.Bray, T.Oja, Org.Magn.Reson., **14**, 379 (1980).
3. S.C.Perez, R.L.Armstrong, A.H.Brunetti, J.Phys.Condens. Matter **5**, 4045 (1993).
4. S.C.Perez, R.L.Armstrong, A.H.Brunetti, J.Phys.Condens. Matter **5**, 4055 (1993).
5. S.C.Perez, M.Krupski, R.L.Armstrong, A.H.Brunetti, J.Phys. Condens. Matter **6**, 6019 (1994).
6. M.Kaplansky, M.A.Whitehead, Trans.Faraday Soc., **65**, 641 (1969).
7. B.Nogaj, Bull.Chem.Soc.Japan, **61**, 2615 (1988).

SPEKTROSKOPIA NQR W OKREŚLANIU AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ LEKÓW I PESTYCYDÓW

J.N.Latosińska, P.Mazurek, B.Nogaj
Instytut Fizyki, Uniwersytet im.A.Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań

WSTĘP

Chemiczna budowa związku i jego właściwości fizykochemiczne mają zasadniczy wpływ na jego działanie zarówno lecznicze jak i toksyczne. Wiadomo, że wprowadzenie nowych grup do znanych związków może w zasadniczy sposób zmieniać ich działanie. Stosunkowo niewielka zmiana w budowie chemicznej (wprowadzenie bądź zmiana podstawników) może wpłynąć zarówno na siłę jak i sposób działania leku, insektycydu czy herbicydu.

Pomimo zgromadzenia wielu danych dotyczących zależności działania leku od jego budowy chemicznej, brak reguł, które pozwalałyby przewidywać aktywność biologiczną na podstawie znajomości wzoru chemicznego.

Z punktu widzenia oceny aktywności farmakologicznej i toksyczności wydaje się interesujące poszukiwanie metod badawczych, które pozwoliłyby na przewidywanie działania leków na podstawie ich budowy chemicznej.

Jedną z metod, pozwalającą na badanie wpływu różnych podstawników na rozkład gęstości elektronowej w molekułach związków chemicznych jest jądrowy rezonans kwadrupolowy (NQR). Na podstawie parametrów otrzymywanych z widm NQR (stałej sprzężenia kwadrupolowego i parametru asymetrii) można wnioskować o rozkładzie gęstości elektronowej w otoczeniu badanego jądra, a pośrednio również o obsadzeniu wiązań, w których uczestniczy atom, na którego jądrze obserwujemy rezonans [1,2].

Do tej pory w naszym laboratorium były prowadzone badania związków stosowanych w medycynie takich jak wodoran chloralu [3], kwas dichlorooctowy i trichlorooctowy [4,5] oraz insektycydów typu DDT [6,7].

W przypadku pewnych grup leków takich jak pochodne iperytu azotowego, sulfonamidy, pochodne aniliny czy izatyny stwierdzono dobrą korelację pomiędzy własnościami fizykochemicznymi (stałe Hammetta, Tafta) oraz danymi aktywności biologicznej (LD_{50} , ED_{50} , aktywność antynowotworowa, minimalna koncentracja hamująca) a parametrami określonymi bezpośrednio (częstotliwość, stała sprzężenia kwadrupolowego) oraz pośrednio (obsadzenie wiązań chemicznych) na podstawie widm NQR [8,9].

W przypadku innych grup, takich jak pochodne halogenowe metanu, sole bromu, barbiturany, pochodne kwasu p-aminobenzoowego, stwierdzono występowanie korelacji pomiędzy maksymalnymi dopuszczalnymi stężeniami oraz dawkami jednorazowymi a parametrami opisującymi rozkład gęstości elektronowej w molekułach [9,10].

Szczególnie interesujące są rezultaty uzyskane dla pochodnych kwasu barbiturowego. Okazuje się, że stosunkowo niewielkie zmiany strukturalne w istotny sposób wpływają na własności barbituranów.



Podstawniki alkilowe lub arylowe przy węglu C-3 wpływają na nasenne działanie barbituranów. Siła i czas działania zależą od długości łańcucha alifatycznego i rodzaju podstawników. W miarę wydłużania łańcucha stwierdzamy wzrost toksyczności barbituranów. Efekty te są skorelowane ze zmianami w pierścieniu barbituranowym. Porównując różnice obsadzeń wiązań wyznaczone na podstawie częstości $^{14}\text{N-NQR}$ z dawkami jednorazowymi wyrażonymi w gramach stwierdzamy, że działanie barbituranów jest skorelowane ze zmianami gęstości elektronowej wolnej pary na atomie azotu, jak również ze zmianami obsadzenia wiązania nierównoważnego (tabela 1 i 2).

Tabela 1. Dawki śmiertelne (LD_{50}), stężenia toksyczne we krwi (CT), biologiczne okresy półtrwania (BHL) i dawki jednorazowe (SD) dla barbituranów.

L.p	ZWIĄZEK	LD_{50} [mol/g]	CT [mg/100cm ³]	BHL [h]	SD [0.1·g]
1	AMOBARBITAL	>1.5	0.9	14-42	1.0-2.0
2	APROBARBITAL	-	-	14-42	0.4-1.0
3	BARBITAL	2-4	5.0-8.0	24-96	3.0-4.0
4	BUTABARBITAL	-	-	14-42	0.15-0.3
5	PHENOBARBITAL	1.5-5.0	1.7-9.0	24-96	1.0-2.0
6	SECOBARBITAL	-	-	-	0.5-2.0
7	HEXOBARBITAL	2.0	0.8	3-8	3.0-5.0
8	MEPHOBARBITAL	2.0	-	14-42	2.5
9	METHARBITAL	-	-	-	2.0

Tabela 2. Obsadzenia wiązań atomów azotu N-1 oraz N-5 dla badanych barbituranów.

Lp	N-1			N-5		
	n_b-n_c	n_a-n_c	n_a-n_b	n_b-n_c	n_a-n_c	n_a-n_b
1	0.118	0.336	0.218	0.118	0.336	0.218
2	0.121	0.340	0.219	0.121	0.340	0.219
3	0.133	0.330	0.197	0.133	0.330	0.197
4	0.129	0.333	0.204	0.129	0.333	0.204
5	0.151	0.347	0.196	0.151	0.247	0.196
6	0.129	0.337	0.208	0.129	0.337	0.208
7	0.030	0.361	0.331	0.114	0.361	0.247
8	0.029	0.363	0.334	0.133	0.352	0.219
9	0.027	0.352	0.325	0.122	0.342	0.220

Zależność dawki jednorazowej od różnicy obsadzeń pomiędzy wolną parą elektronową n_a a wiązaniem nierównoważnym n_b atomu azotu N-5 przedstawiono na rys.1. Metodą najmniejszych kwadratów dopasowano

prostą o równaniu:

$$SD = 5.632(n_s - n_a) - 0.969 \quad (1)$$

ze współczynnikiem korelacji 0.842 i standardowym odchyleniem 0.060. Wydłużanie łańcucha prowadzi do obniżania gęstości elektronowej wolnej pary, natomiast wprowadzenie podstawników alkilowych powoduje zarówno zmniejszenie obsadzenia wolnej pary, jak i zwiększenie obsadzenia wiązania nierównoważnego atomu azotu. Wpływ zmian obsadzenia wolnej pary elektronowej atomu azotu jest przeważający. Różnice w działaniu barbitalu i fenobarbitalu zawierających grupy alifatyczne i aromatyczne jako podstawniki wynikają prawdopodobnie w głównej mierze ze zmian obsadzenia wiązania nierównoważnego atomu azotu.

Zachęcające wyniki otrzymano dla grupy herbicydów fenoksyowych, które pod względem chemicznym są pochodnymi benzenu podstawionego w pozycjach 1,2,4 [11].

W tabeli 3 zestawiono częstotliwości ^{35}Cl -NQR oraz dawki śmiertelne LD_{50} dla trzech zbadanych do tej pory herbicydów (związki 2, 3, 4) oraz dwóch związków podobnych.

Tabela 3. Częstości ^{35}Cl -NQR oraz dawki LD_{50} dla badanych herbicydów fenoksyowych.

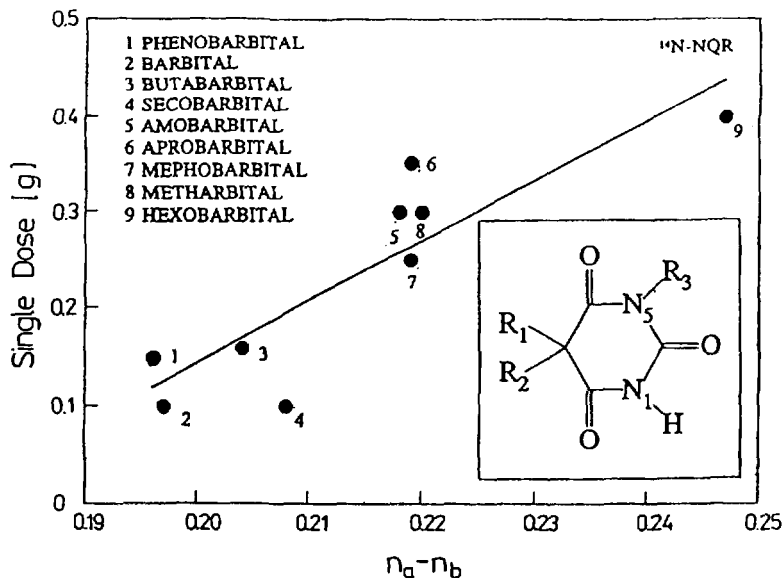
L.p.	ZWIĄZEK	R_1	R_2	ν_p [MHz]	LD_{50} [mg/kg]
1	2,4-dichlorofenol	Cl	OH	35.080	580
2	2,4-D	Cl	OCH_2COOH	35.146	370
3	2,4-DP	Cl	$\text{OCHCH}_2\text{COOH}$	35.340	800
4	MCPA	CH_3	OCH_2COOH	35.367	700
5	1,2,4-trichlorobenzen	Cl	Cl	35.403	756

Na podstawie tych danych można stwierdzić, że toksyczność herbicydów fenoksyowych jest skorelowana z częstościami ^{35}Cl -NQR.

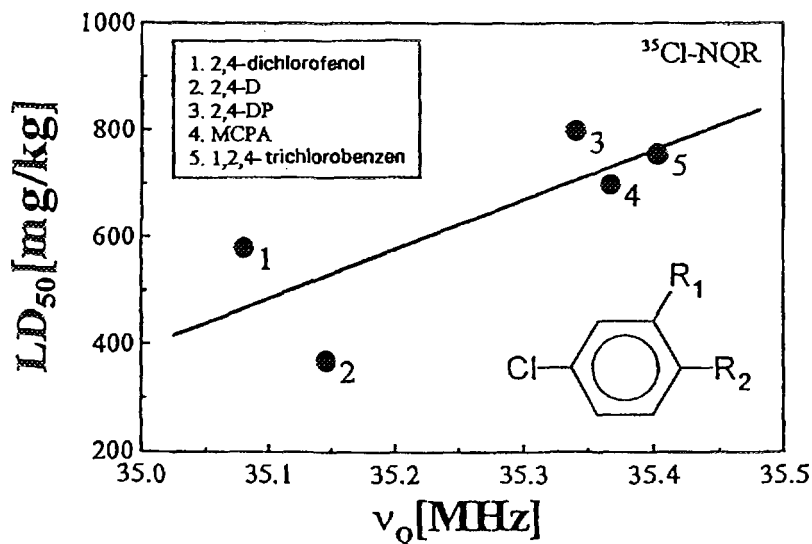
Dane dla 2,4-dichlorofenolu oraz 2,4-D znacznie odbiegają od prostej dopasowanej metodą najmniejszych kwadratów (rys.2.):

$$\text{LD}_{50} = 927 \cdot \nu_p - 32052 \quad (2)$$

ze współczynnikiem korelacji równym 0.776 i odchyleniem standardowym 125.8. Zbyt mała ilość zbadanych związków nie pozwala na odrzucenie któregoś z punktów (1 lub 2), co poprawiłoby znacznie dopasowanie. Wiadomo, że grupa hydroksylowa zwiększa toksyczność związków aromatycznych, dlatego można przypuszczać, że jest to powód dla którego toksyczność 2,4-dwuchlorofenolu mierzona eksperymentalnie jest większa od oszacowanej z zależności (2). Zbadanie większej



Rys.1. Zależność dawki jednorazowej od różnicy obsadzeń pomiędzy wolną parą elektronową a wiązaniem nierównoważnym atomu azotu.



Rys.2. Zależność dawki śmiertelnej LD_{50} od częstotliwości ν_Q dla herbicydów fenoksyowych.

liczby związków z tej grupy pozwoliłoby na rozstrzygnięcie tego problemu.

Stwierdzono, że w przypadku pewnych grup leków, pestycydów można wykorzystać dane dotyczące dotychczas zbadanych związków z tej grupy w celu przewidywania aktywności nowych.

Dobra korelacja parametrów otrzymywanych z widm NQR (częstości rezonansowych, stałych sprzężenia kwadrupolowego w przypadku izotopów chloru i bromu oraz obsadzeń wiązań w przypadku azotu) z danymi aktywności biologicznej sugeruje, iż rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce może być jednym z czynników warunkujących działanie związku.

Skorelowanie danych określających działanie biologiczne z parametrami otrzymywanymi z widm NQR, charakteryzującymi związek lub tylko jego część pozwala przewidzieć działanie biologiczne nowych związków z danej grupy, a to może mieć istotne znaczenie w farmacji i toksykologii, bowiem klasyczne metody oznaczania toksyczności są długotrwałe, a ich użycie wobec wciąż rosnącej liczby nowo syntetyzowanych związków nie zapewnia szybkiego uzyskania informacji o ich toksyczności. Z drugiej strony badania metodą NQR są pomocne przy poszukiwaniu nowych leków czy herbicydów, gdyż pozwalają na określenie możliwości tworzenia związków pochodnych (miejsc reaktywnych), określenie wpływu umiejscowienia podstawników na toksyczność i efektywność danej grupy leków oraz na badanie molekularnych mechanizmów działania.

Przeprowadzone dotychczas badania wskazują na użyteczność spektroskopii NQR zarówno do określania własności fizykochemicznych jak i przewidywania aktywności biologicznej leków czy toksyczności insektycydów.

LITERATURA:

1. E.A.C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constant, Academic Press, New York, 1969.
2. T.P.Das, E.L.Hahn, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York-London, 1958.
3. J.Kasprzak, J.Pietrzak, A.Pietrzak, J.Mol.Struct., 197, 379 (1989).
4. B.Nogaj, Bull.Chem.Soc.Jpn., 61, 549 (1988).
5. B.Nogaj, E.Dulewicz, B.Brycki, A.Hrynio, P.Barczyński, Z.Dega-Szafran, M.Szafran, P.Kozioł, A.R.Katritzky, J.Phys.Chem., 94, 1279 (1990).
6. J.Komasa, J.Rychlewski, B.Nogaj, J.Chem.Soc.Faraday Trans. 84, 1191 (1988).
7. B.Nogaj, J.Phys.Chem., 91, 1241 (1987).
8. J.N.Latosińska, Struktura elektronowa a aktywność biologiczna wybranych grup leków badana metodą NQR na izotopie ^{14}N , praca magisterska, UAM, Poznań 1992.
9. J.N.Latosińska, B.Nogaj, Mol.Phys.Reports, 6, 180 (1994).
10. J.N.Latosińska, B.Nogaj, Magnetyczny rezonans jądrowy i jego zastosowania, Materiały XXVI Ogólnopolskiego Seminarium, Kraków 1993, s. 215.
11. P.Mazurek, badanie struktury elektronowej i dynamiki molekularnej wybranych herbicydów fenoksylovych za pomocą spektroskopii jądrowego rezonansu kwadrupolowego, praca magisterska, UAM, Poznań 1994.

SPEKTROSKOPIA NQR W BADANIACH EFEKTÓW ELEKTRONOWYCH W WYBRANYCH HERBICYDACH FENOKSYLOWYCH

B. Nogaj, P. Mazurek

Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań



PL9801055

WSTĘP

Jądrowy rezonans kwadrupolowy (NQR) jest metodą doświadczalną, która umożliwia wyciągnięcie wniosków na temat struktury elektronowej ciała stałego, na podstawie zmierzonych parametrów spektralnych. Wynika to z faktu, że na częstość NQR ma wpływ zarówno wartość składowej eq_z tensora gradientu pola elektrycznego jak i wartość parametru asymetrii tego tensora (η). Z kolei wartości te są uzależnione od gęstości elektronowej w najbliższym otoczeniu badanego jądra. Tak więc każde jądro atomu chloru w badanych przez nas herbicydach fenoksyłowych stanowi sondę wrażliwą na zmiany gęstości elektronowej w obrębie wiązania chemicznego, które tworzy on z jednym z atomów węgla pierścienia fenyłowego. Atom chloru posiada dużą wartość elektryczności, która charakteryzuje zdolność do przyciągania elektronów (3.0 w skali Paulinga). Im większa jest zatem gęstość elektronów na rozpatrywanym atomie węgla (elektryczność 2.5), tym większy ujemny ładunek jest przyciągany do atomu chloru, co prowadzi do obniżenia częstości ^{35}Cl -NQR. Szczegółową analizę tego zjawiska w chlorobenzenach przeprowadzono w pracach [1-3].

W pracy tej przeprowadzono analizę wpływu efektów podstawników na rozkład gęstości ładunku w pierścieniu fenyłowym, na podstawie zmierzonych w temperaturze ciekłego azotu (77 K) częstości ^{35}Cl -NQR w herbicydach fenoksyłowych **MCPA** (kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy), **2,4-D** (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy), **2,4,5-T** (kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy) i **2,4-DP** (kwas 4-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy).

EFEKTY ELEKTRONOWE W HERBICYDACH FENOKSYLOWYCH

W tabeli 1 podano wyniki zmierzonych częstości ^{35}Cl -NQR w badanych herbicydach, jak również literaturowe dane dla związków podobnych: **chlorobenzenu** [4] i **kwasu p-chlorofenoksyoctowego** [1]. Struktura chemiczna tego drugiego kwasu jest podobna do badanych tutaj herbicydów fenoksyłowych, jednakże brak jest danych, dzięki którym można byłoby zakwalifikować go do tej grupy związków. W herbicydach **MCPA**, **2,4,5-T** i **2,4-DP** jądrowy rezonans kwadrupolowy obserwowany był po raz pierwszy, natomiast częstości ^{35}Cl -NQR w herbicydzie **2,4-D** zostały podane w pracy [1].

Molekuły wszystkich zebranych w tabeli 1 związków, znajdują się w krystalograficznie równoważnych położeniach w komórce elementarnej, ponieważ w każdym z nich liczba linii ^{35}Cl -NQR odpowiada liczbie atomów chloru. Na pierwszym miejscu zamieszczono **chlorobenzen** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), ze względu na fakt, że jest on podstawowym elementem budowy pozostałych związków (2-6). Widać, że dołączenie do **chlorobenzenu** innych podstawników w pozycji *orto*, *meta* i *para* względem atomu Cl, na którego jądrze obserwuje się NQR, powoduje wyraźną zmianę częstości ^{35}Cl -NQR, będącej, jak już wspomniano wyżej, odzwierciedleniem zmian rozkładu gęstości elektronowej w pierścieniu fenyłowym. Podstawnik OCH_2COOH w pozycji *para* względem atomu chloru powoduje zmniejszenie częstości ν_1 (związek (2) w tabeli 1) o $\Delta\nu = -410$ kHz, w stosunku do **chlorobenzenu**. Świadczy to o wzroście gęstości elektronów na atomie węgla, z którym związany jest rozpatrywany atom chloru.

Charakter danego podstawnika, określa między innymi stała σ w równaniu Hammetta [5]

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (1)$$

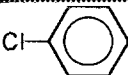
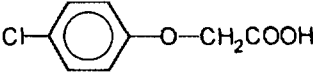
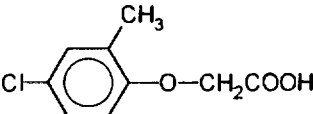
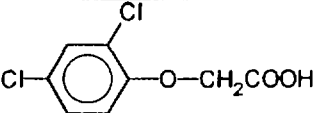
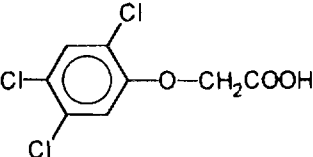
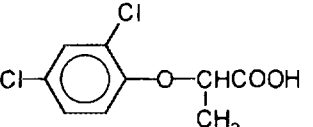
gdzie k i k_0 są stałymi równowagi reakcji dla podstawionej i nie podstawionej pochodnej benzeno. ρ jest natomiast stałą, która zależy od rodzaju reakcji i warunków, w których jest ona przeprowadzana. W zależności od tego czy dany podstawnik wykazuje właściwości elektronobiorcze czy też elektronodawcze, stała Hammetta σ przyjmuje wartość dodatnią lub ujemną. Stosowalność równania (1) jest ograniczona do podstawników *meta* i *para* danej pochodnej benzeno, ponieważ w pozycji *orto* może wystąpić efekt steryczny. Powoduje on zmniejszenie energii sprzężenia, jeśli podstawnik nie leży w jednej płaszczyźnie z pierścieniem fenylowym. Wielkość efektu sterycznego uzależniona jest od geometrii podstawnika.

Bray [1] dokonał korelacji częstości $^{35}\text{Cl-NQR}$ dla 52 chlorobenzenów, ze znanymi wartościami stałych Hammetta podstawników występujących w tych związkach. Stosując metodę najmniejszych kwadratów otrzymał on następującą zależność liniową:

$$\nu_Q(^{35}\text{Cl}) = \left(34.826 + 1.024 \sum_i \sigma_i \right) [\text{MHz}] \quad (2)$$

w którym sumowanie jest przeprowadzone po wartościach σ wszystkich pięciu podstawników w położeniach *orto*, *meta* i *para*, w stosunku do położenia rozpatrywanego atomu Cl. Odchylenie standardowe zmierzonych częstości otrzymanych z równania (2) wynosi 360 kHz.

Tabela 1. Częstości $^{35}\text{Cl-NQR}$ (ν_Q) w badanych związkach w temperaturze 77 K.

L p.	Związek chemiczny	WZÓR STRUKTURALNY ZWIĄZKU	ν_Q [MHz] (w 77 K)	Przyporządkowanie ν_Q poszczególnym atomom chloru
1	chlorobenzen		$\nu_1 = 34.622$	_____
2	kwas <i>p</i> -chlorofenoksy- octowy		$\nu_1 = 34.212$	para
3	MCPA		$\nu_1 = 35.367$	para
4	2,4-D		$\nu_1 = 35.146$ $\nu_2 = 36.227$	para orto
5	2,4,5-T		$\nu_1 = 36.525$ $\nu_2 = 36.586$ $\nu_3 = 36.910$	para meta orto
6	2,4-DP		$\nu_1 = 35.340$ $\nu_2 = 36.098$	para orto

Równanie (2) jest pomocne zarówno przy szacowaniu nieznanych częstości $^{35}\text{Cl-NQR}$ w chlorobenzenach, jak i przy wyznaczaniu nieznanych wartości σ . Często umożliwia ono przypisanie otrzymanych linii rezonansowych do chemicznie nierównoważnych atomów chloru w danej molekuale. Ograniczenie nałożone na równanie (1) uniemożliwia jednak stosowność (2) dla podstawników *orto*. Na podstawie (2) otrzymano nieznane wartości stałej σ dla podstawników w 42 chlorobenzenach, w tym dla grupy OCH_2COOH w kwasie *p*-chlorofenoksyoctowym ($\sigma_p = -0.6$) oraz w herbicydzie 2,4-D ($\sigma_p = -0.06$).

Wyznaczona ujemna wartość stałej σ_p dla badanego podstawnika OCH_2COOH , znajdującego się w molekuale kwasu *p*-chlorofenoksyoctowego w pozycji *para* w stosunku do rozpatrywanego atomu chloru świadczy o elektronodawczym jego charakterze. Jest to zgodne ze zmniejszeniem się częstości ν_1 w porównaniu z chlorobenzenem. Powstaje zatem pytanie dlaczego podstawnik OCH_2COOH wykazujący właściwości kwasowe (kwas octowy z dołączonym silnie elektroujemnym (3.5) atomem tlenu), który bierze udział w podstawieniu elektrofilowym, powoduje zwiększenie gęstości elektronów w wiązaniu C-Cl, a nie odwrotnie? Aby wyjaśnić ten problem należy prześledzić działające w molekuale kwasu *p*-chlorofenoksyoctowego efekty elektronowe, a mianowicie efekt indukcyjny (*I* - ang. inductive) i sprzężeniowy albo inaczej mezomeryczny (*C* - ang. conjugative). Każdy z nich dzieli się dodatkowo na dodatni ($+I, +C$) i ujemny ($-I, -C$) w zależności od tego czy powoduje zwiększenie, czy też zmniejszenie gęstości elektronowej w rozpatrywanym centrum reakcji chemicznej (w tym przypadku wiązanie C-Cl).

W przypadku kwasu *p*-chlorofenoksyoctowego z pewnością obydwa efekty występują jednocześnie, z tym, że ujemny efekt indukcyjny ($-I$) grupy OCH_2COOH w położeniu *para* w stosunku do rozpatrywanego atomu chloru jest minimalny, natomiast decydujące znaczenie ma dodatni efekt sprzężeniowy ($+C$). Stąd wynika wzrost gęstości elektronowej i obniżenie częstości ν_1 .

W MCPA ((3) w tabeli 1) dołączenie grupy metylowej CH_3 powoduje wzrost częstości ν_1 w stosunku do kwasu *p*-chlorofenoksyoctowego o $\Delta\nu = 1.155$ MHz. Elektrooddatni podstawnik alkiłowy jakim jest CH_3 oddziałuje zazwyczaj indukcyjnie przy czym jest to efekt dodatni ($+I$), który mógłby spowodować obniżenie ν_1 . Jednakże wzrost częstości można wytłumaczyć istnieniem efektu Bakera-Nathana, czyli tzw. efektu nadsprężenia. Działanie grupy CH_3 to typowy przykład takiego efektu. Uogólniając występuje on w układach o następującej budowie:



a polega na oddziaływaniu par elektronowych wiązania C-H z innymi ruchliwymi układami elektronowymi, które ulegają nieznacznemu przesunięciu, analogicznemu do przemieszczenia wolnych par elektronowych atomu chlorowca związanego z układem aromatycznym. Efekt nadsprężenia grupy metylowej CH_3 powoduje szczególnie duży wzrost gęstości elektronowej w pozycjach *orto* i *para* (działanie typowe dla podstawników pierwszego rodzaju). Dzięki temu następuje zwiększenie efektywnego ładunku ujemnego w miejscu atomu węgla (pozycja *meta* względem CH_3), z którym związany jest atom chloru. Obserwujemy to jako wzrost częstości $^{35}\text{Cl-NQR}$. Ponadto pojawienie się grupy CH_3 powoduje prawdopodobnie osłabienie efektu sprzężeniowego podstawnika OCH_2COOH , wskutek efektu sterycznego, co również może doprowadzić do dalszego przyrostu częstości, aczkolwiek w mniejszym stopniu.

Analiza stopnia działania przedstawionych tutaj efektów w danej molekuale jest zadaniem bardzo skomplikowanym. Jednakże w pracy [2] Biedenapp i Weiss otrzymali korelację między częstością $^{35}\text{Cl-NQR}$ szeregu chlorobenzenów, a znanymi dla ich podstawników wartościami

stałych Tafta σ_i i σ_j , określających wielkość poszczególnych efektów :

$$\nu_Q = a_0 + a_1 \sum_{i=2,6} \sigma_{i,i} + a_2 \sum_{i=3,5} \sigma_{i,i} + a_3 \sigma_{1,1} + a_4 \sum_{i=2,6} \sigma_{i,i} + a_5 \sum_{i=3,5} \sigma_{i,i} + a_6 \sigma_{1,1} \quad (3)$$

gdzie $a_0, \dots, a_6$ wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów (współczynnik korelacji $r=0.976$), a są one miarą efektu indukcyjnego i sprzężeniowego podstawników dołączonych do pierścienia fenyłowego w pozycjach *orto* ($i = 2,6$), *meta* ($i = 3,5$) i *para* ($i = 4$). Z wyznaczonych wartości $a_0, \dots, a_6$ wynika, że wpływ efektu indukcyjnego na gęstość elektronową w pierścieniu fenyłowym maleje ($a_2 > a_3 > a_1$) wraz ze wzrostem dystansu pomiędzy podstawnikiem, a centrum reakcji (wiązaniem C-Cl). Efekt indukcyjny podstawnika *orto* jest ponad dwa razy większy niż dla tego samego podstawnika *meta* i ponad trzy razy większy niż dla podstawnika *para*. Widać także, że efekt mezomeryczny ma tutaj dużo mniejszy wpływ na zmianę częstości NQR niż efekt indukcyjny (głównie na skutek oddziaływań sterycznych podstawnika *orto*).

Otrzymane wyniki pomiaru częstości ^{35}Cl -NQR w trzech ostatnich związkach zamieszczonych w tabeli 1 (4-6), potwierdzają wnioski otrzymane przez Biedenkappa i Weissa. Pojawienie się w pozycji *orto* drugiego atomu chloru (herbicyd **2,4-D**), który jak wiadomo z wcześniejszych rozważań jest podstawnikiem elektronobiorczym (jako podstawnik dezaktywujący pierwszego rodzaju powoduje większe skupienie efektywnego ładunku dodatniego w pozycji *meta* niż w *orto* i *para*), wywiera silny ujemny efekt indukcyjny ($-I$) na atom chloru w pozycji *para* (stała Hammetta dla *m*-Cl jest równa $+0.373$) co przejawia się wzrostem częstości ν_1 , w stosunku do kwasu *p*-chlorofenoksyoctowego. Ponadto oddziaływanie steryczne atomu chloru sprawia, że maleje wpływ efektu sprzężeniowego podstawnika OCH_2COOH . Większą z dwóch zmierzonych częstości, a mianowicie ν_2 , przypisano do jądra atomu Cl w pozycji *orto*. Duże zmniejszenie gęstości elektronowej w tej pozycji wynika z nałożenia silnego efektu indukcyjnego ($-I$) podstawnika OCH_2COOH oraz efektu ($-I$) wywieranego przez drugi atom chloru. Dowodem na to, że dodatni efekt sprzężeniowy ($+C$) odgrywa w **2,4-D** rolę drugoplanową w zmianie częstości ^{35}Cl -NQR, jest niewielki stopień podwójności ρ_s wiązań C-Cl w molekułe tego herbicydu [6].

W herbicydzie **2,4,5-T** ((5) w tabeli 1) chlor dołączony w pozycji *meta* powoduje dalszy przyrost częstości ^{35}Cl -NQR obserwowanych na pozostałych jądrach. W tabeli 1 przypisano częstości do poszczególnych atomów chloru ($\nu_1(\text{para}) < \nu_2(\text{meta}) < \nu_3(\text{orto})$) opierając się na założeniu, że wywierany przez niego ujemny efekt indukcyjny ($-I$) jest większy dla pozycji *orto* niż dla *para* (licząc oczywiście od dołączonego atomu Cl). Stała Hammetta dla *o*-Cl wynosi $\sigma_o = +1.26$, a dla *p*-Cl jest równa $\sigma_p = +0.227$. Na podstawie zmierzonych częstości wyznaczono stałe Hammetta z równania (1) dla podstawnika OCH_2COOH , a mianowicie $\sigma_m = +0.232$ i $\sigma_p = +0.026$.

Efekty elektronowe zachodzące w herbicydzie **2,4-DP** ((6) w tabeli 1) pod wpływem podstawnika $\text{OCHCH}_3\text{COOH}$ przebiegają analogicznie do tych jakie zachodzą w **2,4-D** pod wpływem podstawnika OCH_2COOH . Wyznaczona wartość stałej Hammetta dla podstawnika $\text{OCHCH}_3\text{COOH}$ w pozycji *para* wynosi $\sigma_p = -0.018$.

LITERATURA

1. P. J. Bray, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.* **27**, 551 (1957).
2. B. Biedenkapp, A. Weiss, *J. Chem. Phys.* **49**, 3933 (1968).
3. D. Nogaj, P. Pruszyński, *Magn. Reson. Chem.* **25**, 301 (1987).
4. R. Livingston, *J. Phys. Chem.* **57**, 496 (1953).
5. L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 96 (1937).
6. Publikacja w przygotowaniu do druku.

BADANIE STRUKTURY ELEKTRONOWEJ WYBRANYCH ARYLOCYTOZYN I ARYLOIZOCYTOZYN ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII NQR.

B. Nogaj, A. Glaser

Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań



PL9801056

J. Spychała

Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Wstęp

W niniejszej pracy zaprezentowano kolejne wyniki badań pochodnych cytozyny i izocytozyny. Do tej pory [1] uzyskano informacje na temat czterech związków (rys. 1, tabela 1): N^4 -(3'-chlorofenyl)cytozyny, N^4 -(4'-chlorofenyl)cytozyny oraz N^2 -(3'-chlorofenyl)izocytozyny i N^2 -(4'-chlorofenyl)izocytozyny. Znaleziono częstości rezonansu kwadrupolowego na jądрах chloru (^{35}Cl -NQR) pozwoliły oszacować stałe Hammetta dla podstawników w położeniu *meta* (σ_m) i *para* (σ_p). Wyznaczone wartości (tabela 2) sugerowały, iż cytozyna jest prawie neutralnym podstawnikiem natomiast izocytozyna wykazuje słabe właściwości elektrodawcze.

W celu dokładniejszego poznania struktury elektronowej omawianej grupy związków przeprowadzono dodatkowe pomiary częstości ^{35}Cl -NQR dla N^4 -(2'-chlorofenyl)cytozyny oraz N^2 -(2'-chlorofenyl)izocytozyny (rys. 1, tabela 1). Ponadto wyznaczono wartości kolejnych wielkości charakteryzujących własności chemiczne badanej grupy związków.

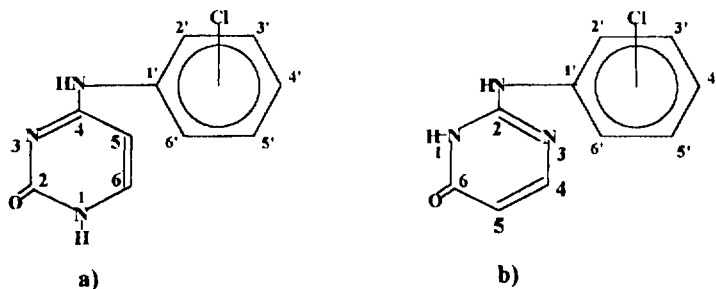
Część doświadczalna

Opis syntezy badanych związków można znaleźć w pracy [2]. Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru NQR typ NQS 300 pracującego w zakresie częstości od 0,5 do 300 MHz. Urządzenie to zostało skonstruowane w firmie MBC ELECTRONICS (Warszawa) we współpracy z Zakładem Spektroskopii Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego Instytutu Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu. Pomiary częstości wykonano w temperaturze 77K z dokładnością $\pm 1\text{kHz}$.

Wyniki pomiarów i ich dyskusja

Dodatkowo przeprowadzone pomiary umożliwiły skompletowanie wyników dotyczących badanej grupy związków. W tabeli 1 zamieszczono wartości częstości ^{35}Cl -NQR w temperaturze 77K dla wszystkich związków z rys. 1.

Rys. 2 przedstawia częstości ^{35}Cl -NQR dla atomu chloru w pozycjach *orto*, *meta* i *para* względem podłączonych do pierścienia benzenowego molekuł cytozyny i izocytozyny. Dla porównania, pokazano także analogiczne zależności dla podstawników NH_2 (typowo aktywującego) i F (typowo dezaktywującego) oraz dla samego chlorobenzenu. Jak widać z rys. 2., przejście z pozycji *para* do *meta* w przypadku cytozyny związane jest z podwyższeniem częstości, natomiast w przypadku izocytozyny - z jej obniżeniem. Można więc przypuszczać, że cytozyna posiada właściwości aktywujące (podobnie jak NH_2), jednak porównanie z częstością ^{35}Cl -NQR dla samego chlorobenzenu wskazuje na to, iż właściwości te są bardzo słabe. Z drugiej strony, zależność częstości rezonansowej od wzajemnego położenia podstawników w przypadku izocytozyny (podobna dla odpowiedniej zależności dla fluoru) świadczy o jej słabych właściwościach dezaktywujących.



Rys.1. Wzory strukturalne badanych związków: a) arylocytozyny
b) aryloizocytozyny.

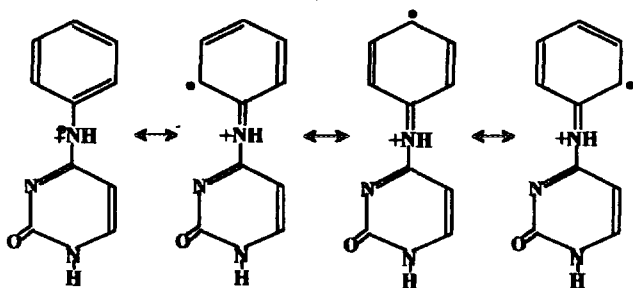
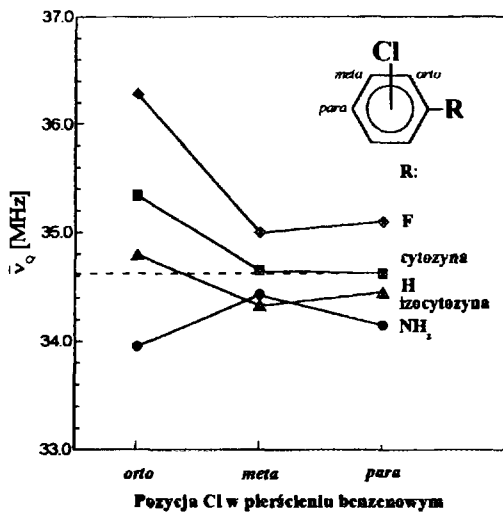
Tabela 1. Zmierzone częstotliwości $^{35}\text{Cl-NQR}$ (ν_Q) w arylocytozynach i aryloizocytozynach w temp. 77K.

Grupa związków	Nr	Nazwa związku	ν_Q /MHz/
Arylocytozyny	I	N ⁴ - (2'-chlorofenylo)cytozyna	35.343
	II	N ⁴ - (3'-chlorofenylo)cytozyna	34.650
	III	N ⁴ - (4'-chlorofenylo)cytozyna	34.622
Aryloizocytozyny	IV	N ² - (2'-chlorofenylo)izocytozyna	34.796
	V	N ² - (3'-chlorofenylo)izocytozyna	34.330
	VI	N ² - (4'-chlorofenylo)izocytozyna	34.447

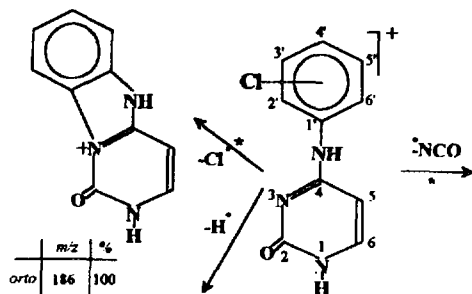
Szczególne zainteresowanie budzą wysokie częstotliwości rezonansowe dla obydwu podstawników w pozycji *orto*. Badania za pomocą spektroskopii masowej [3] oraz jądrowego rezonansu magnetycznego na protonach [4] potwierdzają występowanie tej osobliwości. Ze struktury rezonansowych amin aromatycznych wynika, że gęstość elektronowa w pozycji *orto* powinna być duża (rys.3). Z kolei schemat fragmentacji świadczy o występowaniu tzw. *efektu orto* [3, 5] (rys.4). Oderwanie jądra chloru od pierścienia aromatycznego występuje jedynie wtedy, gdy pierwotnie jest on umiejscowiony w pozycji *orto*. Można więc wyciągnąć wniosek [3], że w arylocytozynie występuje silny *efekt orto* między węglami C(2') i C(6') pierścienia aromatycznego a azotem N(3) pierścienia pirymidynowego. Ze względu na duże podobieństwo w budowie, należy spodziewać się istnienia podobnego mechanizmu w pochodnych aryloizocytozyny. Na podstawie zebranych danych można sądzić, że wysokie częstotliwości rezonansowe w pozycji *orto* wynikają z oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy węglami C(2') i C(6') a azotem N(3). Oddziaływanie to modyfikuje składowe tensora gradientu pola elektrycznego,

co ma wyraz w dużej wartości składowej q_z zorientowanej wzdłuż wiązania Cl-C(2') (rys 4). Duża wartość q_z oznacza wysoką częstość $^{35}\text{Cl-NQR}$ ($\nu_Q \sim q_z$).

Rys. 2. Zależność częstości NQR od położenia podstawnika



Rys. 3. Struktury rezonansowe aryloizocytozyny.



Rys. 4. Wybrana część schematu fragmentacji aryloizocytozyny [6].

Tabela 2. Wartości stałych Hammetta dla podstawników w położeniu meta (σ_m) i para (σ_p)

Podstawnik	$\nu_Q(\text{meta})$ [MHz]	$\nu_Q(\text{para})$ [MHz]	σ_m	σ_p
cytozyna	34,650	34,622	0,10	-0,02
izocytozyna	34,330	34,447	-0,16	-0,35

Na podstawie znanych z literatury [7, 8, 9, 10] korelacji częstości ^{35}Cl -NQR ze stałymi chemicznymi, oszacowano wartości tych stałych (tabela 3).

Tabela 3. Stałe charakteryzujące wielkość efektów elektronowych.

Podstawnik	σ_R^1	σ_I^2
cytozyna	-0,35	0,20
izocytozyna	-0,54	0
¹ Stała podstawnika reprezentująca wkład wywołany oddziaływaniami rezonansowymi elektronów wiązania π z elektronami na orbitalach π benzenu [11].		
² Stała oznaczająca wpływ mechanizmu indukcyjnego wywołanego podstawnikiem [11].		

Przeprowadzone obliczenia wskazują na to, że cytozyna wyciąga elektrony z pierścienia benzenowego na sposób indukcyjny (-I), a uwalnia elektrony sprzężeniowo (+C). Ponieważ drugi mechanizm jest silniejszy, więc możemy uważać, że cytozyna ujawnia słabe właściwości aktywujące. Spostrzeżenie to wydaje się potwierdzać rys.2. Analiza wartości analogicznych stałych dla izocytozyny nie znajduje natomiast takiego potwierdzenia. Obliczenia wskazują bowiem na występowanie dodatniego efektu sprzężeniowego i brak mechanizmu indukcyjnego, podczas gdy rys.2 świadczy o słabych właściwościach dezaktywujących izocytozyny. Rozwiązanie tej niejednoznaczności tkwi z pewnością w dokładnym rozpoznaniu konformacji omawianej grupy związków. Szczegółowa analiza rentgenostrukturalna powinna dostarczyć niezbędnych informacji o wzajemnym położeniu cytozyny czy izocytozyny i pierścienia benzenowego. Z drugiej strony wykonywane pomiary NQR na izotopie ^{14}N pozwolą określić rozkład gęstości elektronowej w pobliżu jąder azotu.

Literatura

- [1] A. Glaser, J. Kasprzak, B. Nogaj, J. Spychała, Materiały XXVI Ogólnopolskiego Semin. na temat MRJ i Jego Zastosowań, Kraków 1993, s. 202
- [2] J. K. Podlewski, A. Chwaliłowska-Podlewska, *Leki współczesnej terapii*, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1989, s. 564.
- [3] A. S. Płaziak, J. Spychała, K. Golankiewicz, *Org. Mass Spectr.* **24**, 1045 (1989).
- [4] A. S. Płaziak, *Polish J. Chem.* **67**, 849 (1993).
- [5] B. Nogaj, *J. Phys. Chem.* **91**, 1241 (1987).
- [6] P. N. Rylander, S. Meyerson, E. L. Elial, J. D. McCollum, *Am. Chem. Soc.* **85**, 2723 (1963).
- [7] P. J. Bray, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.* **27**, 551 (1957).
- [8] E. N. Tsvetkov, G. K. Semin, D. I. Lobanov, M. I. Kabatchkin, *Tetrahedron Letters*, 2521 (1965).
- [9] B. Nogaj, P. Pruszyński, *Magn. Reson. Chem.* **25**, 301 (1987).
- [10] B. Nogaj, P. Pruszyński, M. Maćkowiak, *Proc. Conf. RAMIS 85 Poznań*, 605 (1985).

A. Glaser, B. Nogaj, M. Ostafin

*Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Umultowska 85, 61-614 Poznań*



PL9801057

Wstęp

W prezentowanej pracy przedstawione są wyniki badań dynamiki molekularnej chloramfenikolu (*chloramphenicolum*), popularnej detreomycyny, antybiotyku stosowanego powszechnie przy leczeniu schorzeń wywołanych przez bakterie Gram-dodatnie i Gram-ujemne, prątki kwasooporne, riketsje i duże wirusy [1]. Badanie ruchów molekularnych w ciałach stałych stanowi jeden z aktualnych problemów radiospektroskopii ciała stałego. We współczesnych tendencjach rozwojowych tej dziedziny szczególny nacisk kładzie się na badanie dynamicznych właściwości molekuł i sieci krystalicznej, a nie tylko badania strukturalne [2]. Termiczne ruchy molekularne powodują fluktuacje gradientu pola elektrycznego określającego częstość jądrowego rezonansu kwadropolowego (NQR) i czas relaksacji kwadropolowej spin-sieć (T_1). Zatem, badania zależności częstości rezonansowych i czasów relaksacji dostarczają informacji o rodzaju występujących ruchów molekularnych i ich właściwościach

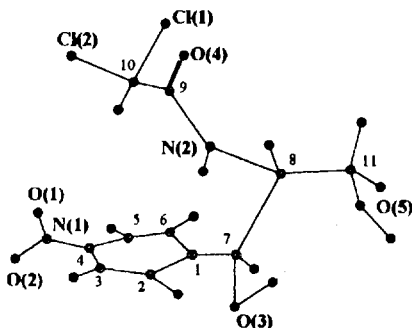
Część doświadczalna

Wykorzystaną w badaniach detreomycynę zakupiono w firmie Sigma (związek ten figurował w katalogu *"Biochemicals Organic Compounds for Research and Diagnostic Reagents"* firmy Sigma). Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru NQR typ NQS 300 pracującego w zakresie częstości od 0,5 do 300 MHz. Wartości częstości NQR w funkcji temperatury zmierzono z dokładnością ± 1 kHz przy dokładności wyznaczenia temperatury $\pm 0,5$ K. Do pomiaru czasów relaksacji zastosowano sekwencję impulsów π - $\pi/2$ - π .

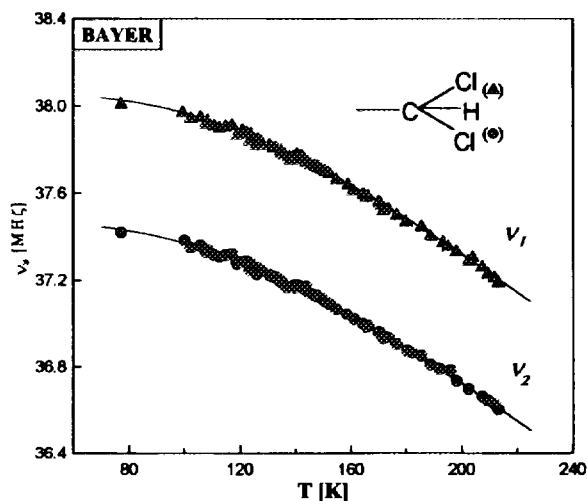
Wyniki pomiarów i ich dyskusja

Badania oparte o bezpośrednią metodę dyfrakcji rentgenowskiej [3] pozwoliły określić strukturę molekularną detreomycyny (rys.1). Występuje ona w formie alicyklicznej i jest stabilizowana wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym między tlenami O(3) i O(5).

Rys.1. Molekuła detreomycyny widziana wzdłuż osi c [3].



W trakcie badań częstości ^{35}Cl -NQR w zależności od temperatury próbki zaobserwowano dwie linie rezonansowe. Wykonane pomiary polegały na znalezieniu częstości rezonansowych tych linii od temperatury ciekłego azotu (77K) do temperatury, w której nastąpił zanik sygnałów NQR w szumach (~214K). Stopniowo, w miarę ogrzewania próbki zwiększała się szerokość linii natomiast malała ich intensywność. Otrzymaną zależność częstości NQR od temperatury przedstawiono na rys. 2. W miarę wzrostu temperatury częstości obydwu linii stopniowo malały. Przy czym średnie wartości współczynników temperaturowych wynoszą odpowiednio $-1,4 \times 10^{-4}\text{K}$ dla linii o wyższej częstości (ν_1) i $-1,1 \times 10^{-4}\text{K}$ dla linii o niższej częstości (ν_2).



Rys. 2. Zależność częstości ^{35}Cl -NQR od temperatury w detremocynie.

Do punktów pomiarowych metodą najmniejszych kwadratów zostały dopasowane funkcje $\nu_Q(T)$ wyprowadzone na podstawie rozważań teoretycznych [4] (tabela 1 i 2). Najlepszym do-

Tabela 1. Parametry dopasowujące teoretyczne zależności $\nu_Q(T)$ do wyników eksperymentalnych (ν)

Wzór $\nu_Q(T)$	a_0 (a) [MHz]	a_1 [10^{-3} MHz K ⁻¹]	a_2 [10^{-4} MHz K ⁻¹]	d [MHz K]	b [MHz]	c [K]	odch. stan. [kHz]
BAYER ¹	38,051	—	—	—	4,892	408,46	5,42
KBB ²	39,757	-10,246	—	-77,234	—	—	7,30
FUNI ³	39,281	-7,029	-7,051	-54,407	—	—	7,63
¹ $\nu_Q(T) = a - b \cdot (\exp(c/T) - 1)$;							
² $\nu_Q(T) = a_0 + a_1 T + d T^{-1}$;							
³ $\nu_Q(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + d T^{-1}$.							

Tabela 2. Parametry dopasowujące teoretyczne zależności $\nu_Q(T)$ do wyników eksperymentalnych (ν_2).

Wzór $\nu_Q(T)$	a_0 (a) [MHz]	a_1 [10 ³ MHz K ⁻¹]	a_2 [10 ⁴ MHz K ⁻¹]	d [MHz K]	b [MHz]	c [K]	odch. stan. [kHz]
BAYER ¹	37,458	-----	-----	-----	4,583	396,19	6,32
KBB ²	39,105	-10,007	-----	-73,584	-----	-----	6,53
FUN1 ³	38,673	-7,18	-6,257	-52,566	-----	-----	7,79
¹ $\nu_Q(T) = a \cdot b \cdot (\exp(c/T) - 1)$;							
² $\nu_Q(T) = a_0 - a_1/T - dT^{-1}$;							
³ $\nu_Q(T) = a_0 - a_1/T - a_2/T^2 - dT^{-1}$;							

pasowaniem w przypadku obydwu zależności charakteryzuje się funkcja Bayera oznaczona w tabelach jako BAYER. Na rys.2. przedstawiono wykres tej funkcji na tle punktów pomiarowych. Na podstawie analizy otrzymanych parametrów oszacowano częstotliwości rezonansowe w temperaturze 0K, częstotliwości drgań libracyjnych, średnie momenty bezwładności oraz energie aktywacji dla rotacji hamowanej (tabela 3.). Podczas obliczeń zakładano, że najbardziej efektywnym ruchem występującym w molekuale jest drganie libracyjne grupy -CHCl₂ wokół osi C(9)-C(10) (rys.1.).

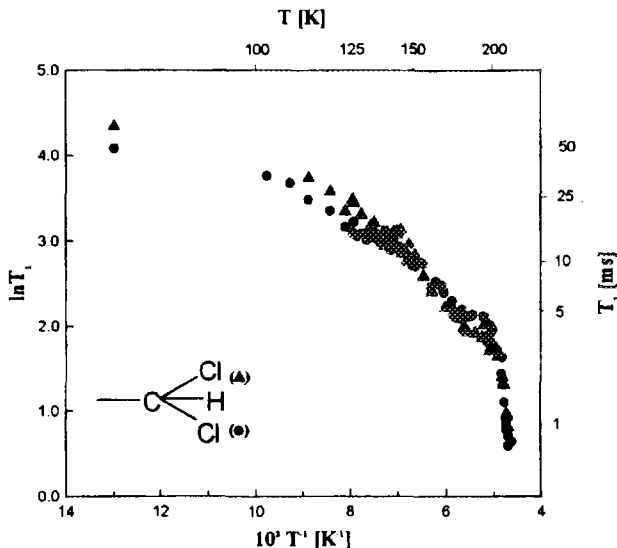
Tabela 3. Wielkości charakteryzujące dynamikę molekuly detreomycyny.

linia JRK	$\nu_Q(0)$ [MHz]	ν_l		I [10 ⁻⁴⁷ kgm ²]		V_0	
		[10 ¹² Hz]	[cm ⁻¹]	BAYER	OBL.	[kJ/mol]	[kcal/mol]
ν_1	37,461	8,2	272	2,7	170,1 ¹	43,2	10,3
ν_2	38,052	8,5	282	2,5	162,0 ²	42,5	10,1
¹ Wartość obliczona dla chloru Cl(1) (rys.1.)							
² Wartość obliczona dla chloru Cl(2) (rys.1.)							

Wyznaczone średnie częstotliwości drgań libracyjnych leżą w dalekiej podczerwieni. W oparciu o dopasowanie funkcją FUN1 określono współczynnik temperaturowy (g) określający zależność częstotliwości tych drgań od temperatury [4]. Bardzo małe wartości wspomnianego współczynnika dla obydwu linii ($\sim 5 \times 10^{-7}$ K) świadczą o słabej wrażliwości częstotliwości libracyjnych na zmiany temperatury. Fakt ten wyjaśnia, dlaczego teoria Bayera znalazła w przeprowadzonych badaniach największe zastosowanie. Spełnione jest bowiem jedno z założeń tej teorii mówiące o stałości drgań libracyjnych.

W drugiej części badań skupiono się na pomiarach i analizie zależności czasów relaksacji T_1 od temperatury. Pomiary wykonano w tym samym przedziale temperatur co w przypadku pomiarów częstotliwości NQR, czyli od 77 do 214 K. Ostatecznie, po niezbędnych obliczeniach uzyskano zależności przedstawione graficznie na rys.3. W niskich temperaturach, począwszy od 77K każdej z dwóch badanych linii odpowiadały różne wartości czasów relaksacji. Wraz ze wzrostem temperatury czasy relaksacji stopniowo malały. Przy czym zauważono, że czas T_1 odpowiadający na rys.3 wypełnionym trójkątom maleje szybciej. Z uwagi na łagodny przebieg obydwu zależności oraz małe wartości temperatury należy sądzić, że w omawianym zakresie zmian wartości T_1 występuje mechanizm libracyjny [5]. Przechodząc w dalszej części

pomiarów do wyższych temperatur zaobserwowano znaczne obniżenie wartości czasów relaksacji a następnie niewielki ich wzrost. Tego typu zależności charakterystyczne są dla efektów modulacyjnych [6]. Z kolei przy jeszcze wyższych temperaturach znikła różnica w czasach relaksacji obydwu linii. Wartości zaczęły gwałtownie maleć aż do momentu zaniku linii rezonansowych. Na podstawie licznych doniesień literaturowych [np. 6, 7] należy sądzić, że tego typu mechanizm wynika z występowania rotacji hamowanej grupy zawierającej badane jądra chloru, czyli grupy $-\text{CHCl}_2$.



Rys. 3. Temperaturowa zależność czasów jądrowej relaksacji kwadrupolowej spinieć w deuteriumie.

Fakt ten wyjaśnia przyczynę zaniku linii rezonansowych w temperaturze około 214 K. Rotacja hamowana grupy $-\text{CHCl}_2$ wywołuje bowiem uśrednienie gradientu pola elektrycznego w otoczeniu badanych jąder kwadrupolowych.

W przyszłości planuje się dokonanie analizy ilościowej otrzymanych zależności czasów relaksacji, co umożliwi zweryfikowanie wyników otrzymanych w pierwszej części pracy.

Literatura

- [1] R. Korzybski, T. Formański, *Chemia farmaceutyczna*, PZWL, Warszawa 1985, s. 129.
- [2] M. Maćkowiak, *Post. Fiz. Mol.* **1**, 17 (1994).
- [3] K. Ravindra Acharaya, D. S. Sake Gowda, *Acta Cryst.* **B35**, 1360 (1979).
- [4] B. Nogaj, *J. Phys. Chem.* **91**, 1236-1241 (1987).
- [5] B. Nogaj, *J. Phys. Chem.* **91**, 1241-1246 (1987).
- [6] H. Chihara, N. Nakamura, *Study of Molecular Motion by Quadrupole Resonance and Relaxation*.
- [7] H. Chihara, N. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jap.* **37**, s. 1 (1974).

EFEKTY MODULACYJNE W WIDMACH NQR JĄDER ^{35}Cl I RELAKSACJI KWADRUPOŁOWEJ W $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$

Maria Zdanowska-Frączek

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, 60-179 Poznań, Smoluchowskiego 17

$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$ należy do rodziny kwaśnych soli kwasów karboksylowych. Kryształ zbudowany jest z kationów tetrametyloamoniowych $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ i dimerowych anionów typu $[\text{RCOOH}\dots\text{OOCR}]^-$, w których dwie reszty kwasu chlorodifluorooctowego połączone są krótkim wiązaniem wodorowym. W poprzedniej pracy zastosowaliśmy technikę NQR do badania symetrii dimerowego wiązania wodorowego oraz wpływu deuteracji kryształu na tę symetrię[1].

Celem zbadania dynamiki molekularnej w tym kryształach wykonano badania temperaturowych zależności widm NQR jąder ^{35}Cl oraz czasów relaksacji kwadrupolowej spin-siatka T_{10} . Wyniki pomiarów zinterpretowano w oparciu o dostępne modele teoretyczne.

Eksperyment

Badania częstości NQR jąder ^{35}Cl wykonano przy użyciu spektrometru FTNQS-150 z transformatą Fouriera. Częstość rezonansową wyznaczono z dokładnością do 1 kHz. Czasy relaksacji kwadrupolowej spin-sieci T_{10} wyznaczono stosując sekwencje impulsów $(\pi-\tau-\pi/2)$. Błąd pomiaru T_{10} nie przekraczał 10 %.

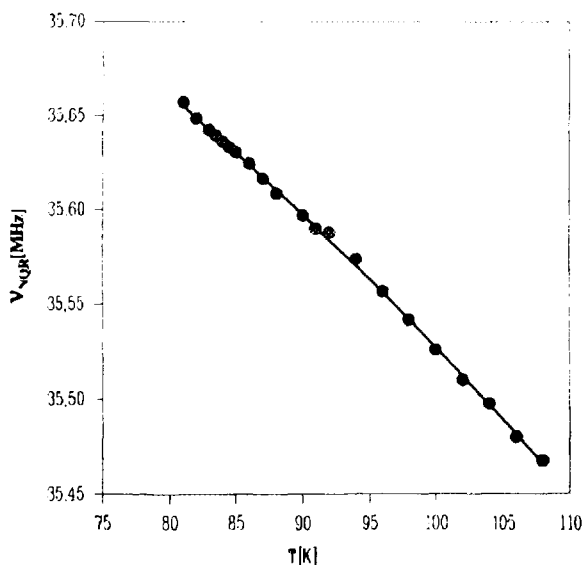
Temperaturę próbki stabilizowano z dokładnością do 0.1 K w kriostacie przepływowym firmy Oxford Instruments.

Wyniki i dyskusja

Zależność częstości NQR jąder ^{35}Cl od temperatury przedstawiono na rys. 1. Częstotliwość sygnału maleje ze wzrostem temperatury. Widmo zanika w temperaturze ca 110 K, tj. z dala od temperatury topienia kryształu. Zgodnie z teorią Browna [2] malenie częstości NQR w funkcji temperatury można wytłumaczyć



uśrednianiem gradientu pola krystalicznego spowodowanym anharmonicznymi libracjami grup ClF_2C . Krzywą ciągłą na rys. 1 przedstawiono najlepsze dopasowanie wyników doświadczalnych do teorii Browna.

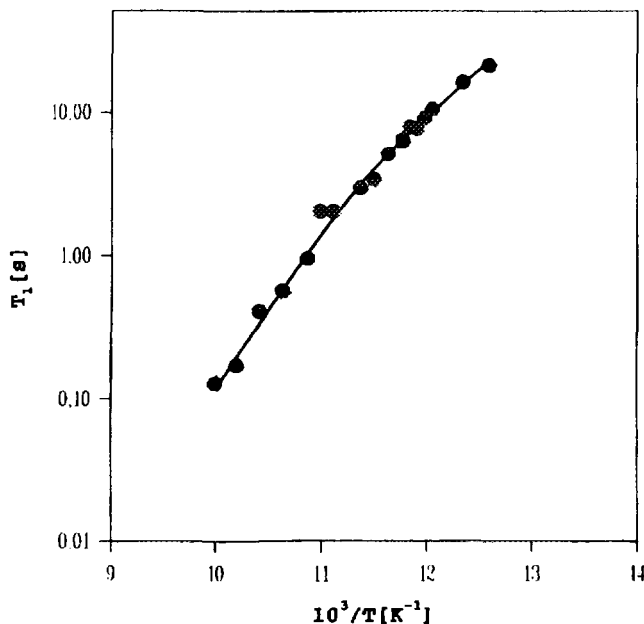


Rys. 1. Częstość NQR jąder ^{35}Cl w funkcji temperatury w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$.

Krzywą ciągłą zobrazowano dopasowanie danych doświadczalnych do teorii Browna.

Zależność czasu relaksacji kwadrupolowej T_{1Q} od temperatury przedstawiona jest na rys. 2. T_{1Q} gwałtownie maleje ze wzrostem temperatury. Powyżej 100K sygnały indukcji swobodnej są tak słabe, że nie pozwalają na precyzyjne określenie czasu relaksacji kwadrupolowej poniżej ca 200 μs . Przebieg T_{1Q} w funkcji temperatury jest

dwueksponencjalny, co sugeruje, że dwa procesy aktywacyjne o różnych czasach korelacji mogą prowadzić do fluktuacji gradientu pola elektrycznego w położeniu jąder chloru [3].



Rys.2 Zależność temperaturowa czasu relaksacji kwadrupolowej spin-sieć T_{1Q} w $N(CH_3)_4H(ClF_2CCOO)_2$. Linią ciągłą zobrazowano dopasowanie danych doświadczalnych do wzoru (1) dla następujących parametrów:
 $E_a = 21 [kJ/mol]$, $\tau_a = 3.7 \cdot 10^{-13} [s]$, $E_{mod} = 11 [kJ/mol]$, $\tau_{mod} = 5.8 \cdot 10^{-14} [s]$,
 $\omega_Q = 35.59 [MHz]$

Czas relaksacji kwadrupolowej może być zapisany jako suma dwóch przyczynków:

$$T_{1Q}^{-1} = (T_{1Q}^{-1})_{\text{reor}} + (T_{1Q}^{-1})_{\text{mod}}$$

We wzorze (1), przez $(T_{1Q}^{-1})_{\text{reor}}$ oznaczono przyczynę do relaksacji związany z reorientacją grup ClF_2C zawierających badane jądra.

$$(T_{1Q}^{-1}) = (8/3)K\exp(-E_a/RT)$$

E_a – energia aktywacji dla reorientacji tych grup.

$(T_{1Q}^{-1})_{\text{mod}}$ to przyczynę związany z dynamiką kationów $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$:

$$(T_{1Q}^{-1})_{\text{mod}} = (1/3)\omega_Q^2(q/q)^{-2}\{\tau_{\text{mod}}/(1+\omega_Q^2\tau_{\text{mod}}^2)\}$$

E_{mod} – energia aktywacji dla reorientacji grup odpowiedzialnych za fluktuacje gradientu pola (q/q) w położeniu badanych jąder.

Najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych do wzoru (1) przedstawiono za pomocą linii ciągłej na rys. 2

Literatura

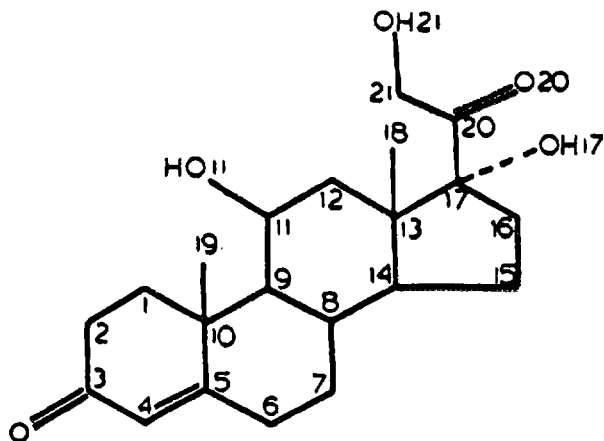
1. M.Zdanowska-Frączek, J.Mol.Struct. **53**, 321 (1994)
2. R.J.C. Brown, J.Chem.Phys. **13**, 116 (1994)
3. D.E.Woessner, H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys. **39**, 440 (1963)

E.R.Andrew and M.Kempa¹Departments of Physics and Radiology, University of
Florida, Gainesville, FL 32611, USA**Wstęp**

Cortisol jest hormonem z rodziny steroidów i należy do grupy ważnych, biologicznie aktywnych substancji wydzielanych w organizmie przez korę nadnerczy. Charakterystycznym elementem w budowie molekularnej steroidów jest układ czterech pierścieni węglowych w którym trzy sześciowęglowe połączone są z jednym, pięciowęglowym. Aktywność biologiczna tak zbudowanych hormonów jest funkcją podstawników w pierścieniach i/lub jego konformacjom. Cortisol w temperaturze pokojowej jest białym proszkiem a jego punkt topnienia wynosi 488-493 K. Na rys.1 przedstawiono budowę molekularną cortisolu.

Wyniki

W pracy przedstawiono wyniki badań dynamiki molekularnej cortisolu przeprowadzonych metodą MRJ. Temperaturową zależność M_2 dla cortisolu przedstawia rys.2. Wartość $M_2 = 17.4 \text{ G}^2$, zmierzona w 90 K, nie ulega zmianie w badanym zakresie temperatur. W sąsiedztwie 380 K wartość M_2 zmniejsza się monotonicznie.



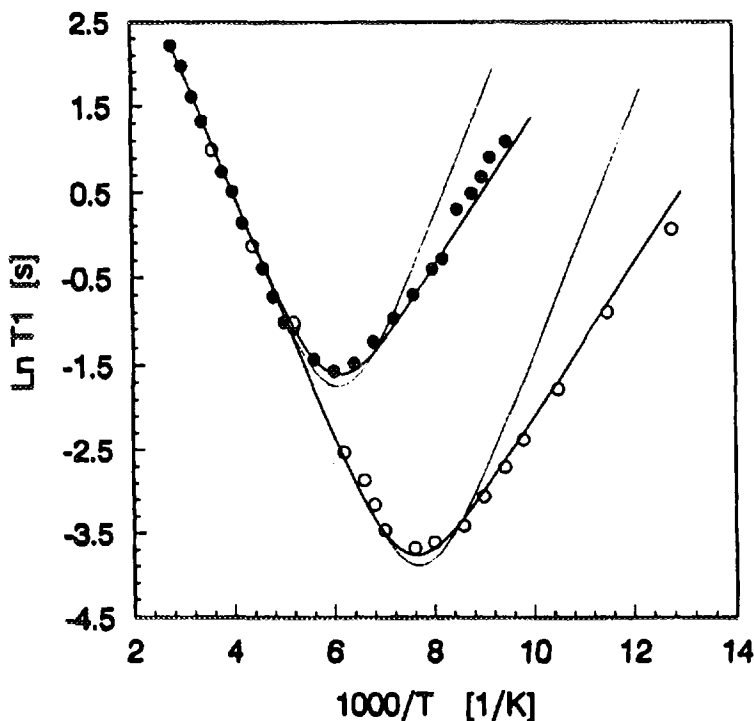
Rys.1. Struktura molekularna cortisolu

¹ Adres: Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań 60-780.



PL9801059

Przy interpretacji uzyskanych wyników relaksacyjnych korzystano ze zmodyfikowanego przez Cole-Davidsona [4] wyrażenia Kubo-Tomity [5] dla czasu T_1 . Przeprowadzone obliczenia i dopasowania komputerowe, prezentowane na rys.3, wykazują wysoką zgodność zaproponowanego mechanizmu relaksacji z danymi doświadczalnymi. Mechanizmem tym w molekuie cortisolu są reorientacje grup metylowych wokół ich osi C_3 . Reorientacje



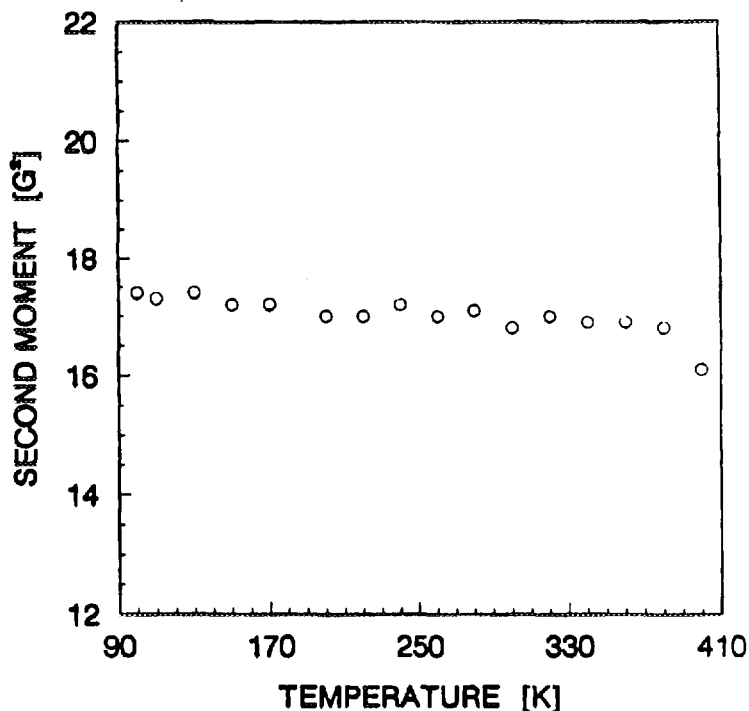
Rys.3. Zależność temperaturowa czasu relaksacji T_1 dla cortisolu zmierzona przy częstotliwości 7 MHz -- $\circ$ i 60 MHz -- $\bullet$. Linia ciągła -- rozkład Cole-Davidsona, linia kropkowana -- teoria Kubo-Tomity.

te charakteryzują się ciągłym rozkładem czasu korelacji τ_c , zaproponowanym przez Cole-Davidsona. Pozostałe protony w molekuie cortisolu relaksują poprzez oddziaływanie z protonami grup metylowych na skutek szybkiej dyfuzji spinowej.

W Tabeli 1 zamieszczono wartości parametrów aktywacyjnych dla ruchu grup metylowych, otrzymane z obliczeń.

Temperaturowa zależność czasu relaksacji spinowo-sieciowej T_1 , zmierzona przy 7 i 60 MHz przedstawia asymetryczne minimum, dla każdej częstotliwości pomiarowej, rys.3.

Z rezultatów badań M_2 dla cortisonu [1] i testosteronu [2], hormonów o bardzo podobnej budowie molekularnej, przyjęto średnią wartość M_2 dla struktury sztywnej cortisolu, równą 20.2 G^2 . Molekuła cortisolu ma dwie grupy metylowe, przyłączone do szkieletu steroidowego w pozycjach C10 i C13. Przeprowadzone obliczenia pokazują, że w przypadku szybkiej reorientacji grup metylowych wokół ich osi C_3 , redukcja M_2 wynosi 3.4 G^2 a zredukowana wartość $M_2 = 16.8 \text{ G}^2$. Porównanie tej wartości z wynikami doświadczalnymi M_2 prowadzi do wniosku, że w temperaturze 90 K obie grupy metylowe rotują wystarczająco szybko i redukują oddziaływania dipolowe.



Rys.2. Zależność temperaturowa M_2 dla cortisolu.

Korzystając z zależności Fedina-Waugh [3] obliczono, że struktura sztywna dla cortisolu może być osiągnięta poniżej temperatury 60 K.

Tabela 1.

Wartości parametrów charakteryzujących ruch grup metylowych w cortisolu wyznaczone z:

	dopasowania	minimów $T_{\min}$
Ea (kJ/mol)	11.8 ± 0.1	11.74
C (10^9 s^{-2})	1.36 ± 0.1	1.35
τ_0 (10^{-13} s)	4.8 ± 0.4	4.8
δ	0.62 ± 0.02	0.59

Praca finansowana przez NIH w ramach grantu RP02278.

Literatura

1. E.R.Andrew and M.Kempka, Solid State Nucl.Magn.Reson.,2 (1993) 261.
2. E.R.Andrew and J.M.Radomski, Solid State Nucl.Magn.Reson.,2 (1993) 57.
3. J.S.Waugh and E.I.Fedin, Sov.Phys.Solid State, 4 (1963) 1633.
4. D.W.Davidson and R.H.Cole, J.Chem.Phys., 19 (1951) 1484.
5. R.Kubo and K.Tomita, J.Phys.Soc.Jpn., 9 (1954) 888.

E.R.Andrew and M.Kempka¹

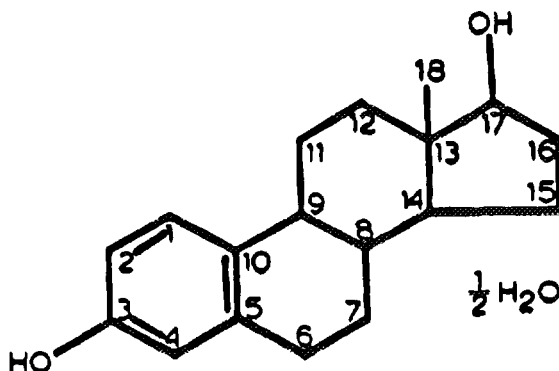
Departments of Physics and Radiology, University of Florida,

Gainesville, FL 32611, USA

Wstęp

Hormonami kontrolującymi aktywność płciową w organizmach są: estradiol, testosteron i progesteron. Wszystkie trzy mają charakterystyczną budowę steroidów a estradiol należy do grupy estrogenów, które po raz pierwszy wyizolowano w latach 30-tych. Estradiol jest hormonem dominującym w żeńskim układzie płciowym. Estrogeny są szeroko stosowane w terapii klinicznej w okresie menopauzy, w czasie której wydzielanie naturalnych estrogenów w organizmie jest obniżone. Są one również stosowane w terapii antynowotworowej prostaty w organizmach męskich.

Ponieważ w literaturze można znaleźć tylko dane strukturalne β -estradiolu hemihydrate, wszystkie wyniki badań odnoszą się do tego związku. Mamy jednak nadzieję, że obecność jednego protonu wody, w sąsiedztwie molekuly estradiolu nie wpływa zasadniczo na jej dynamikę molekularną w fazie niskotemperaturowej. β -estradiol poniżej temperatury topnienia

Rys.1. Struktura molekularna β -estradiolu.

¹ Adres: Instytut Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań 60-780.

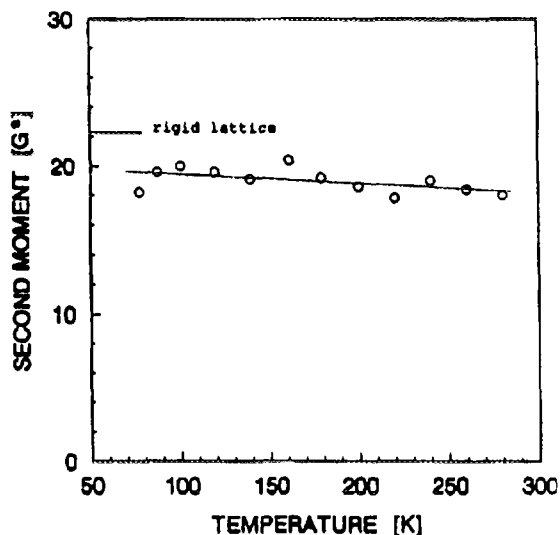


449-453 K, jest białym proszkiem. Jego struktura molekularna, przedstawiona na rys.1, jest bardzo podobna do struktur: cholesterolu [1], progesteronu [2], testosteronu [3], i cortisonu [4], hormonów niedawno badanych metodą MRJ. Estradiol ma jednak tylko jedną grupę metylową przyłączoną do szkieletu steroidowego i ta nieznaczna różnica w budowie wewnętrznej molekuly może być bardzo pożyteczna w badaniu dynamiki molekularnej hormonów.

Badania ruchów molekularnych w estradiolu przeprowadzono metodami MRJ: pomiaru czasu magnetycznej relaksacji jądrowej spin-siatka T_1 przy częstotliwościach 14 i 25 MHz i drugiego momentu linii rezonansowej M_2 techniką echa magicznego.

Wyniki

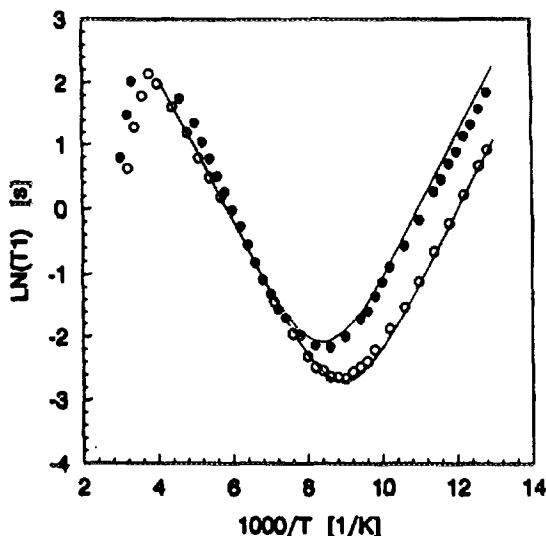
Temperaturową zależność drugiego momentu linii rezonansowej M_2 przedstawia rys.2. Prawie stała wartość $M_2 = 19.6 \text{ G}^2$ utrzymuje się badanym zakresie temperatur. W 298 K zaobserwowano nie-gaussowski kształt linii rezonansowej i zakończono pomiary drugiego momentu.



Rys.2. Zależność temperaturową drugiego momentu linii rezonansowej dla β -estradiolu. Linia ciągłą zaznaczono wartość M_2 dla struktury sztywnej.

Temperaturową zależność czasu relaksacji spin-siatka T_1 , zmierzoną przy częstotliwościach 14 i 25 MHz przedstawiono na rys.3. W temperaturach: 118 K i 114 K, zaobserwowano jedno, symetryczne minimum czasu relaksacji T_1 dla każdej częstotliwości pomiarowej. Z rys.3 wynika, że T_1 jest niezależne od częstotliwości pomiarowej po

wysokotemperaturowej stronie minimum i jest funkcją częstotliwości pomiarowej po stronie niskotemperaturowej. W minimum, wartość T_1 wynosi 105 ms dla 25 MHz i 72 ms dla 14 MHz. Powyżej 260 K czas relaksacji skraca się w miarę wzrostu temperatury nie osiągając jednak minimum przed stopieniem.



Rys.3. Zależność temperaturowa czasu relaksacji spin-siatka dla β -estradiolu zmierzona przy częstotliwości 14 MHz - $\circ$ i 25 MHz -- $\bullet$. Linia przerywana zaznaczono zależność teoretyczną Cole-Davidsona.

Ponieważ struktura krystalograficzna estradiolu jest znana [5] korzystając z teorii Van Vlecka [6] obliczono wartość drugiego momentu dla struktury sztywnej uwzględniając protony z 27 najbliższych komórek elementarnych. W obliczeniach tych uwzględniono również protony należące do molekuł wody. Wewnątrzcząsteczkowy wkład do wartości drugiego momentu wynosi 17.4 G² podczas gdy całkowita wartość M_2 dla struktury sztywnej równa się 22.3 G². Doświadczalna wartość drugiego momentu, zmierzona w 77 K wynosi 19.6 G².

Estradiol ma jedną grupę metylową w pozycji C13 szkieletu steroidowego. Obliczono, że jej reorientacja wokół osi C_3 , redukuje wartość M_2 o 2.0 G², tak że zredukowana wartość drugiego momentu równa się 20.3 G². Jest to w zadowalającej zgodzie z wynikami doświadczalnymi. W temperaturze 77 K grupa metylowa estradiolu wykonuje już szybką rotację i redukuje wartość M_2 . Podobne zachowanie się grup CH_3 obserwowano w badanych wcześniej hormonach [1-4].

Temperaturowa zależność czasu relaksacji spin-siatka z rys.3 przedstawia klasyczne minimum czasu T_1 po raz pierwszy analizowane przez Bloembergena, Purcella i Pounda [7] i

później przez Kubo i Tomite [8]. Zakładając jeden typ ruchu molekularnego - reorientację grupy metylowej, scharakteryzowaną przez stałą relaksacyjną C , czas korelacji τ_c i energię aktywacji E_a , wykonano obliczenia i dopasowano dane doświadczalne do zależności teoretycznej T_1 wynikającej z modelu Kubo-Tomity. W obliczeniach tych uwzględniono wyniki z przedziału temperatur od 77 do 250 K dla dwóch częstotliwości pomiarowych. Tabela 1 zawiera parametry aktywacyjne ruchu grupy metylowej uzyskane z dopasowania. Rezultaty obliczeń prezentowane na rys.3 wykazują wysoką zgodność z doswiadczeniem i potwierdzają trafność wyboru grup metylowej jako mechanizmu relaksacji w tym zakresie temperatur. Korzystając z wartości stałej relaksacyjnej C z Tabeli 1 obliczono odległości międzyprotonowe w grupie metylowej, uzyskując wartość 1.80 Å co niezależnie potwierdza poprawność interpretacji wyników relaksacyjnych estradiolu.

Tabela 1.

Wartości parametrów aktywacyjnych charakteryzujących ruch grupy metylowej w β -estradiolu poniżej 260 K.

Energia aktywacji	E_a (kJ/mol)	9.4 ± 0.1
Stała relaksacyjna	C (10^4 s ⁻²)	9.2 ± 0.3
Czynnik przedeksponencjalny	τ_c (10^{-13} s)	2.9 ± 0.25

Powyżej temperatury 260 K, pojawia się inny mechanizm dominujący relaksację. Z wielkości energii aktywacji $E_a = 22.5$ kJ/mol oszacowanej z rys.3 można wnioskować, że mechanizmem tym jest ruch translacyjny molekuł wody dla których energie wiązań wodorowych mieszczą się w przedziale 20-22 kJ/mol [9].

Praca finansowana przez NIH w ramach grantu RP02278

Literatura

1. E.R.Andrew and B.Peplińska, Mol.Phys., 70 (1990) 505.
2. E.R.Andrew, K.Jurga, J.M.Radomski, and E.C.Reynhardt, Solid State Nucl.Reson., 1 (1992) 121.
3. E.R.Andrew and J.M.Radomski, Solid State Nucl.Reson., 2 (1993) 57.
4. E.R.Andrew and M.Kempka, Solid State Nucl.Reson., 2 (1993) 261.
5. P.B.Busetta et M.Hospital, Acta Cryst., B28 (1972) 560.
6. J.H.Van Vleck, Phys.Rev., 74 (1948) 1168.
7. N.Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound, Phys.Rev., 73 (1948) 679.
8. R.Kubo and K.Tomita, J.Phys.Soc.Jpn., 9 (1954) 888.
9. G.C.Pimentel, A.L.McClellan, The Hydrogen Bond, W.H.Freeman and Company, San Francisco and London, 1960.

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

*Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Celem pracy był pomiar czasu relaksacji T_1 i drugiego momentu linii dla soli $[(CH_3)_2NH_2]_3Sb_2Cl_9$ w szerokim zakresie temperatur 4.2 K - 290 K. Badany polikryształ posiada w temperaturze 242 K przejście fazowe ferroelektryk-ferroelastyk II rodzaju. Zależność temperaturowa drugiego momentu linii jest przedstawiona na rys.1.

Tabela 1

Obliczone wartości drugiego momentu M_2 na podstawie danych strukturalnych $[(CH_3)_2NH_2]_3Sb_2Cl_9$

Rodzaj ruchu	M_2 [G ²]
Sztynna molekula	29.91
Trzy grupy metylowe	16.14
Wszystkie metylowe	13.44
Wszystkie grupy metylowe i reorientacja wokół osi łączącej atomy węgla (i przechodzącej przez środek ciężkości molekuly)	11.96
Wszystkie grupy metylowe i reorientacja kationu wokół osi C_2 molekuly	8.70
Wszystkie grupy metylowe i reorientacja kationu wokół osi C_2 i reorientacja wokół osi łączącej atomy węgla (i przechodzącej przez środek ciężkości molekuly)	8.46
Tumbling kationu	0.5

W temperaturze 4.2 K wartość M_2 nie osiąga wartości wyznaczonej dla molekuly sztywnej. Oznacza to, że nie wystąpiło całkowite zatrzymanie ruchów protonów. Przyczyną tego może być, na przykład, proces tunelowania. Wraz ze wzrostem temperatury występują kolejne spadki wartości M_2 . W temperaturze pokojowej wartość M_2 nie osiąga wartości odpowiadającej wartości znalezionej dla tumblingu molekuly. Przypuszczalnie ma miejsce ruch osiowy kationu. Nie jest też możliwe wykluczenie tezy, że może być to rezultatem złożenia tumblingu jednego z nierównoważnych kationów i ruchu wokół osi C_2 drugiego kationu.

Zależność czasu relaksacji spin - sieć od odwrotności temperatury jest przedstawiona na rys.2. Czasy relaksacji w temperaturach pomiędzy około 77 K i 242 K są, naszym zdaniem, związane z rotacją grup metylowych kationu dwumetyloamoniowego. Zakładamy, że z procesem relaksacji spin - sieć są związane protony należące do grup CH_3 . Protony grup NH_2 osiągają swą temperaturę spinową przez mechanizm szybkiej dyfuzji spinowej.

Kation dwumetylamoniowy posiada 6 protonów grup metylowych (CH_3) i 2 protony grup NH_2 (36 protonów CH_3 i 12 protonów NH_2 w komórce elementarnej). W sieci krystalicznej istnieją dwa krystalograficznie nierównoważne kationy dwumetylamoniowe. Dla obliczenia czasu T_1 założyliśmy, że całkowity czas relaksacji jest opisany przez:



$$1/T_1 = (18/48)(1/T_1)^{\text{CH}_3^{\text{A}}} + (12/48)(1/T_1)^{\text{CH}_3^{\text{B}}}$$

gdzie $(1/T_1)^{\text{CH}_3^{\text{A}}}$ and $(1/T_1)^{\text{CH}_3^{\text{B}}}$ są szybkościami relaksacji grup metylowych w dwóch krystalograficznie nierównoważnych kationach.

Szybkość relaksacji rotujących grup trójprotonowych może być obliczona stosując równanie:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{20 r^6} \left[\frac{\tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} + \frac{4\tau_i}{1 + 4\omega^2 \tau_i^2} \right]$$

gdzie ω - częstość Larmora, r - odległość proton - proton w grupie i τ_i - czas korelacji.

Zakładając, że reorientacja grup CH_3 jest termicznie aktywowana zgodnie z prawem Arrheniusa otrzymaliśmy parametry dopasowania, które są zebrane w Tabeli 2. Krzywa dopasowania jest przedstawiona na rys.3. Uzyskane odległości proton - proton są trochę większe niż te, przyjmowane za standardowe (1.79 Å). Niższa energia aktywacji dla grup CH_3 kationu B oznacza, że ten typ kationu jest słabiej związany w sieci krystalicznej.

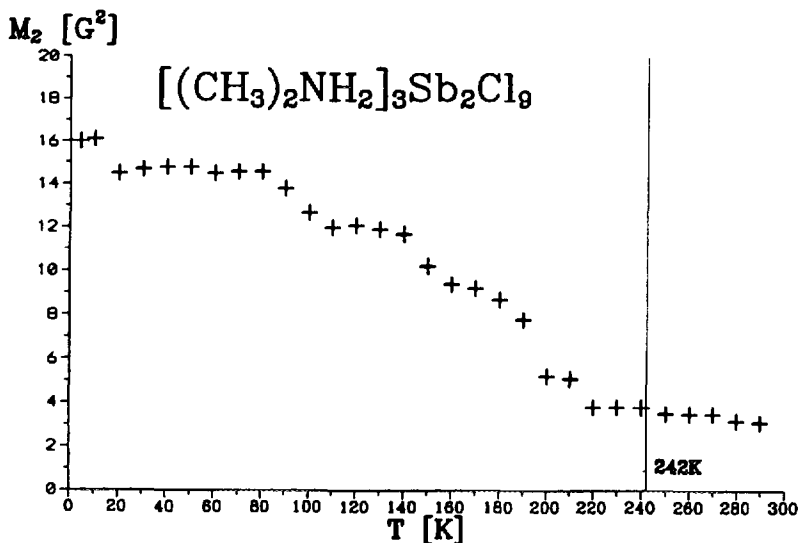
Tabela 2

Kation	$T_{\min}$ [K]	E_a [kcal/mole]	$\tau_0 \cdot 10^{12}$ [s]	r [Å]
A	142	2.6	0.16	1.82
B	115	1.4	2.7	1.83

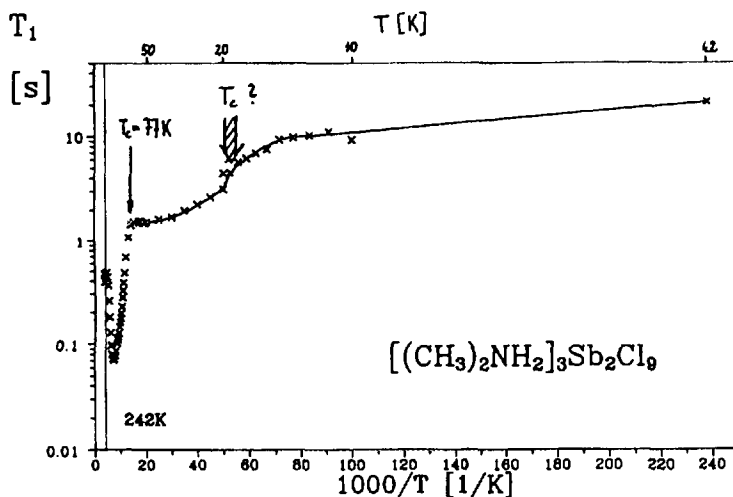
Zależność temperaturowa czasów relaksacji T_1 (rys.2) w zakresie temperatur pomiędzy 77 K i 4.2 K ma dwojaki charakter. Między 4.2 K a ok.20 K przebieg zależności jest w przybliżeniu liniowy o niewielkim nachyleniu, natomiast między ok. 20 K a 77 K zależność jest krzywą z częściowym, nieregularnym minimum. Jeżeli można sądzić, że w obszarze niższych temperatur zależność czasów relaksacji jest związana z procesem tunelowania grup CH_3 , bądź z zanieczyszczeniem próbki jonami paramagnetycznymi, to trudno obecnie coś bliższego powiedzieć o mechanizmie relaksacji w zakresie wyższych temperatur (między ok. 20 K a ok. 77 K). Zwraca uwagę też fakt, że w temperaturze ok. 20K również wartość M_2 ulega skokowej zmianie. Może świadczyć to o możliwości istnienia w tej temperaturze przejścia fazowego.

Podziękowanie

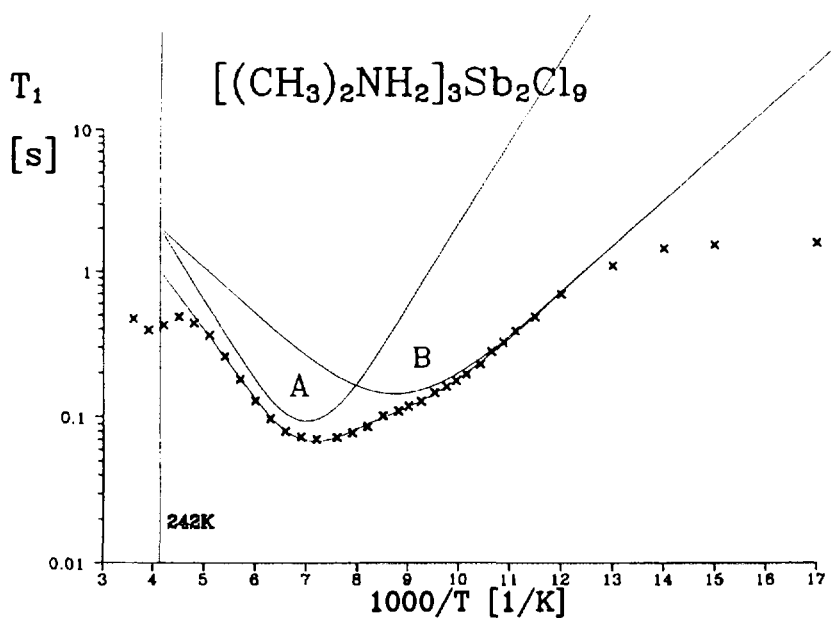
Ta praca jest wykonana w ramach grantu KBN - 2P 302 197 04.



Rys. 1. Temperaturowa zależność drugiego momentu M_2 linii ^1H NMR (55.2 MHz) dla $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.



Rys. 2. Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 od odwrotności temperatury dla $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$.



Rys.3. Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 od odwrotności temperatury i krzywa dopasowania dla $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ w zakresie powyżej 77 K.

W.MEDYCKI, J.ZALESKI[#], N.PIŚLEWSKI, R.JAKUBAS^{*}

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

[#]Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, Oleska 48, 45-951

^{*}Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Na rysunkach przedstawiono temperaturowe zależności drugiego momentu linii ^1H NMR i czasy relaksacji podłużnej T_1 od odwrotności temperatury dla trzech badanych związków: $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbCl}_4$, $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ i $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{SbCl}_5$. W związkach tych występują te same atomy. Posiadają one te same kationy a różnią się strukturą anionów. Różne są też ich przejścia fazowe, zaznaczone pionowymi liniami ciągłymi.

Eksperyment

Kryształy z kationami czteroetyloamoniowymi zostały sproszkowane i zamknięte pod próżnią w szklanych probówkach. Czasy relaksacji T_1 zostały zmierzone sekwencją impulsów $\pi - \tau - \pi/2$ albo metodą nasyceniową (w przypadku czasów powyżej 1s). Wartości drugiego momentu linii ^1H NMR były wyznaczone z analizy kształtu solid echa. Pomiary wykonano przy pomocy impulsowego spektrometru SXP 4/100 Bruker pracującego na częstotliwości 55.2 MHz. Temperatura była stabilizowana z dokładnością 0.1K w kriostacie Oxford CF1200. W całym badanym przedziale temperatur były obserwowane jednoeksponencjalne odrosty magnetyzacji.

Drugi moment

Wyniki obliczeń drugiego momentu kationu $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ z danych krystalograficznych soli $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbCl}_4$ są przedstawione w poniższej Tabeli.

Rodzaj ruchu	$M_2 [\text{G}^2]$
Sztywna molekułą	29.4
Reorientacja trzech grup metylowych	17.2
Reorientacja czterech grup metylowych	15.5
Reorientacja czterech grup etylenowych wokół osi N - C (H_3)	9.0

Tylko w przypadku $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{SbCl}_5$ osiągnięto wartość drugiego momentu odpowiadającą sztywnej molekułą. Dla wszystkich trzech badanych związków występują zakresy temperatur, dla których wartość drugiego momentu monotonicznie maleje.

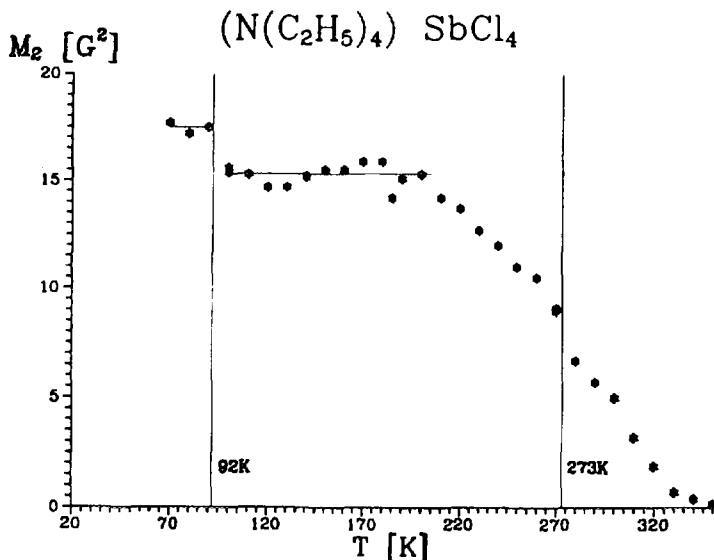
Czasy relaksacji

Przedstawione zależności temperaturowe czasów relaksacji T_1 charakteryzują się występowaniem dwóch minimów. Pierwsze, niskotemperaturowe (temperaturach od ok. 50 K do ok. 270 K), wiążemy z procesami relaksacji będących rezultatem reorientacji grup CH_3 i grup etylenowych, drugie, wysokotemperaturowe (w temperaturach powyżej ok. 270 K) związane jest tumblingiem całego kationu czteroetyloamoniowego. W przypadku minimów niskotemperaturowych dla poszczególnych związków, w zależności od struktury, można określić występowanie, lub nie, nierównowaznych kationów czteroetyloamoniowych i ich wzajemny stosunek ilościowy.

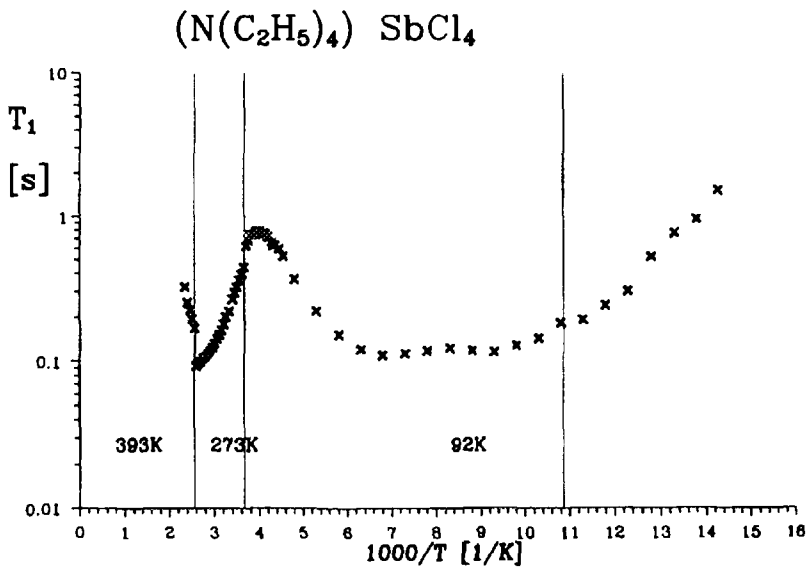
Podziękowanie

Praca jest wykonana w ramach grantu KBN - 2P 302 197 04.

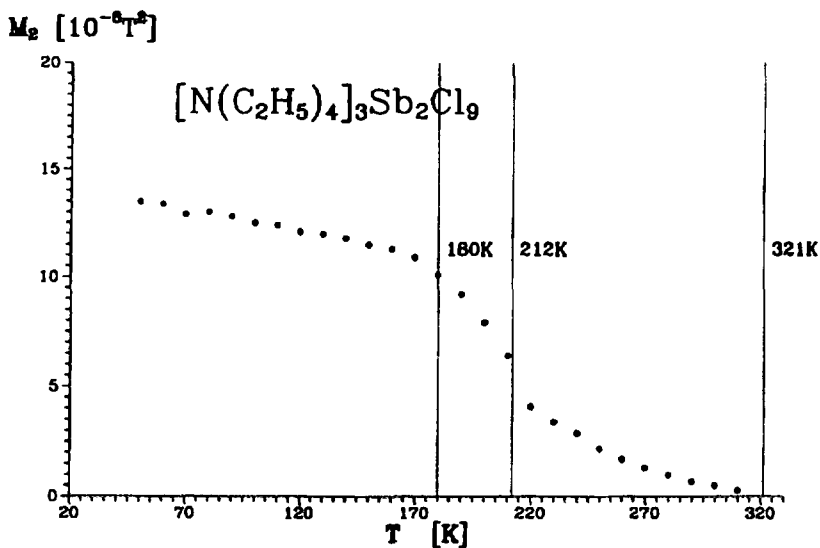




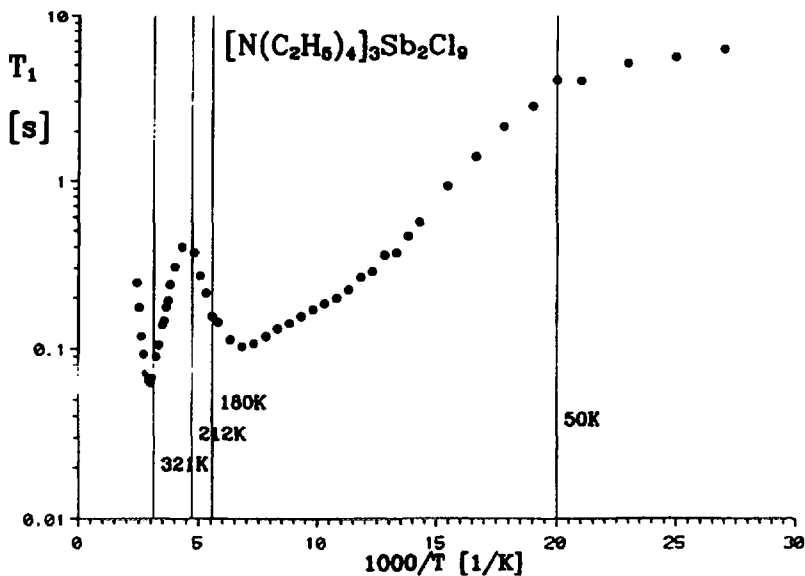
Temperaturowa zależność drugiego momentu M_2 linii ^1H NMR (55.2 MHz) dla $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbCl}_4$.



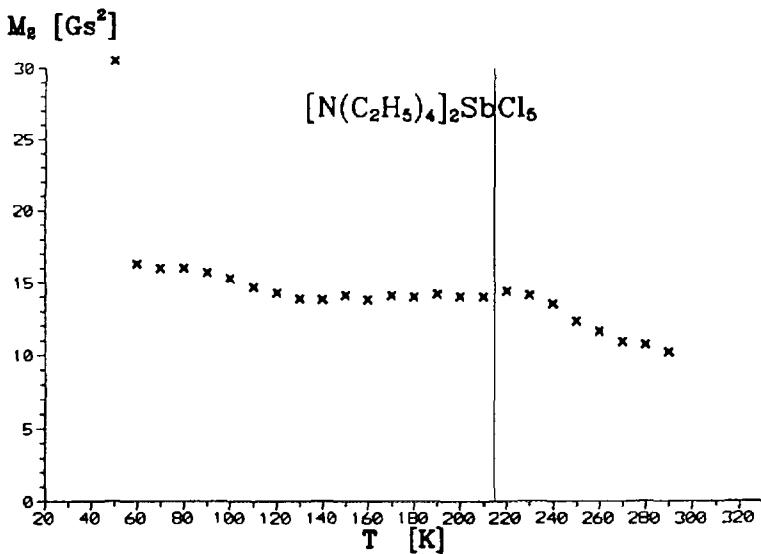
Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 od odwrotności temperatury dla $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{SbCl}_4$.



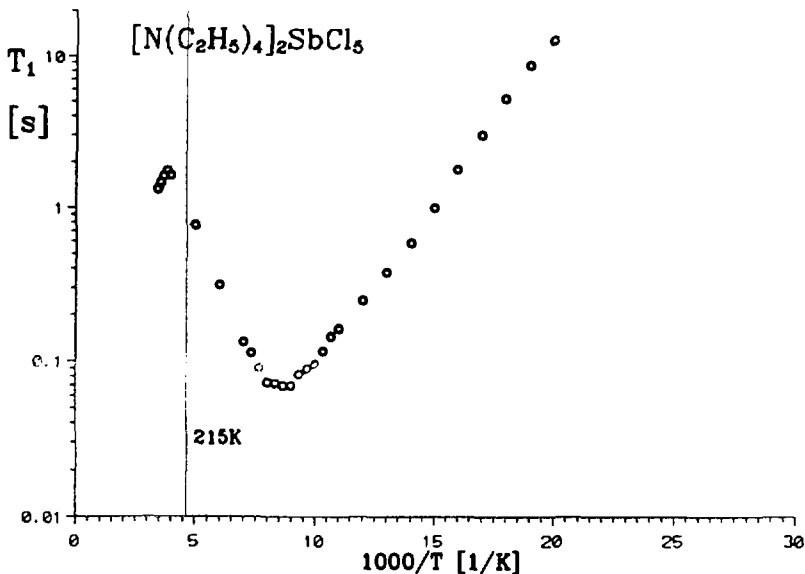
Temperaturowa zależność drugiego momentu M_2 linii 1H NMR (55.2 MHz) dla $[N(C_2H_5)_4]_3Sb_2Cl_9$.



Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 od odwrotności temperatury dla $[N(C_2H_5)_4]_3Sb_2Cl_9$.



Temperaturowa zależność drugiego momentu M_2 linii 1H NMR (55.2 MHz) dla $[N(C_2H_5)_4]_2SbCl_5$.



Zależność czasu relaksacji spin-sieć T_1 od odwrotności temperatury dla $[N(C_2H_5)_4]_2SbCl_5$.

It is known that in cyclic dimers of some carboxylic acids the two hydrogen bond protons undergo simultaneous jumps along the hydrogen bonds. In solids the two different configurations (1) and (2) differs in general by energy. Therefore, the potential curve for proton transfer in cyclic dimer is asymmetric with asymmetry A and potential barrier V [1-5].

The crystal structure of 3,5-dinitrobenzoic acid (3,5-DNBA) has been solved by Kanters *et al.* [6]. They found that at room temperature the cyclic dimers are partially disordered with occupancy factors of hydrogens of 0.63 (H6) and 0.37 (H5) in the O...O hydrogen bond. At liquid nitrogen temperature the cyclic dimers are ordered with only H6 position to be occupied. From the occupancy factor at room temperature assuming the Boltzmann distribution of (1) and (2) configuration one can estimate A to be 0.31 kcal/mole.

The crystal structure of 2,5-dinitrobenzoic acid (2,5-DNBA) has been solved by Grabowski *et al.* [8].

The results of proton T_1 at 55 MHz shows that low temperature slope of T_1 vs. $1/T$ plot is smaller than the high temperature one. This suggests that the proton translational tunnelling through the potential barrier takes place [1-4]. The model of hydrogen dynamics in cyclic dimer in which the low temperature dynamics are dominated by phonon-assisted tunnelling while that at high temperature follows an Arrhenius rate law has been presented by Skinner and Trommsdorff [6]. In terms of this model

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{4} \frac{a}{(1+a)^2} C \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right] \quad (1)$$



where $a = \exp(A/RT)$ and transfer rate $k = 1/\tau = k^H + k^L$ is a sum of low and high temperature transfer rates, with

$$k^H = k_{1 \rightarrow 2}^H + k_{2 \rightarrow 1}^H = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{V}{RT}} + \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{(V-A)}{RT}} \quad (2)$$

$$k^L = k_{1 \rightarrow 2}^L + k_{2 \rightarrow 1}^L = k_0 [n(\omega_{21}) + 1] + k_0 n(\omega_{21}) = \\ = k_0 \frac{a+1}{a-1} \quad (3)$$

where $n(\omega_{21})$ stands for Debey density of states

$$n(\omega_{21}) = \frac{1}{\frac{\hbar\omega_{21}}{RT} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{A}{RT}} - 1} = \frac{1}{a-1}$$

C depends on the cyclic dimer geometry

$$C = \frac{1}{R_I^6} + \frac{1}{R_{II}^6} + (1 - 3 \cos^2 \theta) R_I^{-3} R_{II}^{-3}$$

In the case of 3,5-DNBA $R_I = 2.44 \text{ \AA}$, $R_{II} = 2.43 \text{ \AA}$, $\theta = 47.53^\circ$ [6]. The factor C is thus $1.34 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. In the case of 2,5-DNBA the factor C is $3.35 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

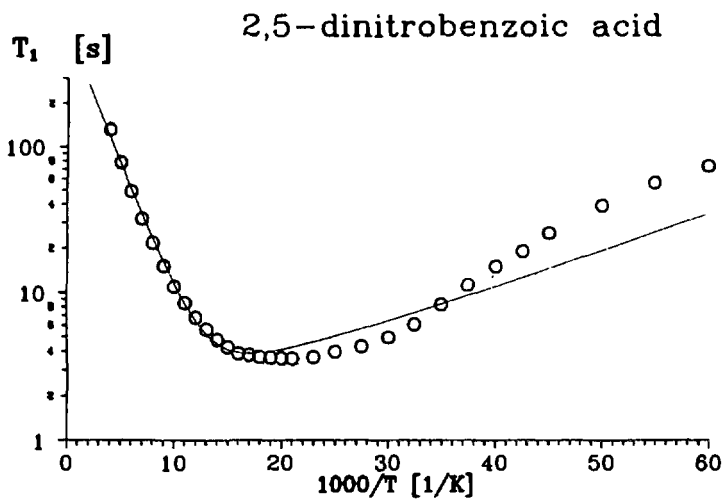
The fit of the T_1 data to the Skinner-Trommsdorff theory (eq. (1)-(3)) gives the following parameters for 3,5-DNBA: $A = 0.67 \text{ kcal/mole}$, $V = 6.66 \text{ kcal/mole}$, $k_0 = 6.40 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $\tau_0 = 6.38 \cdot 10^{-15} \text{ s}$. In the case 2,5-DNBA: $A = 0.12 \text{ kcal/mole}$, $V = 0.94 \text{ kcal/mole}$, $k_0 = 2.71 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\tau_0 = 7.51 \cdot 10^{-12} \text{ s}$.

Acknowledgements

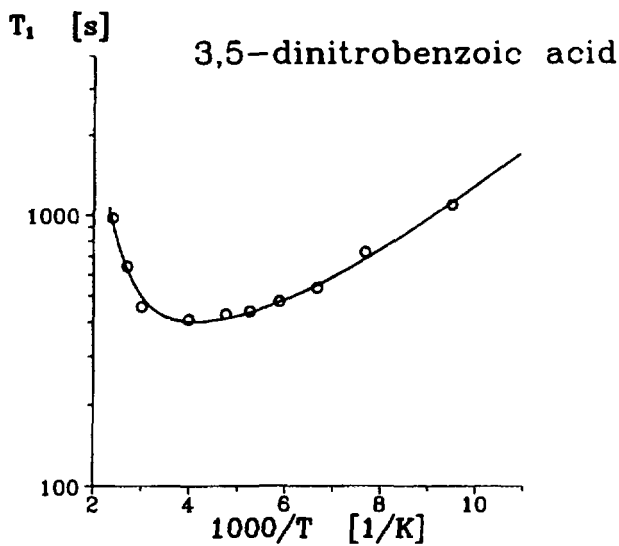
This work has been supported by Grant 2 P302 093 04. The authors are indebted to Narcyz Piślewski for stimulated discussions.

References

- [1] Meier, B.H., Graf, F., and Ernst, R.R., 1982, *J. Chem. Phys.*, **76**, 767
- [2] Nagaoka, S., Terao, T., Imashiro, F., Saika, A., Hirota, N., and Hayashi, S., 1983, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4694.
- [3] Idziak, S., and Piślewski, N., 1987, *Chem. Phys.*, **111**, 439.
- [4] Horsewill, A.J., and Albout, A., 1989, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 9609.
- [5] Scheubel, W., Zimmermann, H., and Haeberlen, U., 1988, *J. Magn. Reson.*, **80**, 401.
- [6] Kanthers, J. A. et al., 1991, *Croatica Chemica Acta*, **64**, 353.
- [7] Skinner, J. L., and Trommsdorff, H. P., 1988, *J. Chem. Phys.*, **89**, 897.
- [8] Grabowski, S. J., and Krygowski, T. M., 1985, *Acta Cryst.*, **CC41**, 1224.



The temperature dependence of T_1 relaxation times for 2,5-DNBA



The temperature dependence of T_1 relaxation times for 3,5-DNBA

Kryształ $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$ zbudowany jest z kationów tetrametyloamoniowych $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ i dimerowych anionów $[\text{ClF}_2\text{CCOOH}\dots\text{OOC}\text{CF}_2\text{Cl}]^-$, w których dwie reszty kwasowe połączone są krótkim, symetrycznym wiązaniem wodorowym. Badania NQR jąder ^{35}Cl , wykonane dla tego kryształu, ujawniły istnienie efektów modulacyjnych w widmach NQR i relaksacji kwadrupolowej[1]. Celem uzyskania dodatkowych informacji dotyczących dynamiki molekularnej w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$ podjęto badania NMR jąder ^1H i ^{19}F . Struktura badanego kryształu nie jest znana co uniemożliwia numeryczne opracowanie uzyskanych rezultatów w oparciu o model teoretyczny. Dynamika kationów tetrametyloamoniowych jest od wielu lat przedmiotem systematycznych badań NMR, a obszerna literatura pozwoliła na interpretację uzyskanych rezultatów.

Eksperyment

Badania relaksacji jądrowej T_1 i drugiego momentu linii wykonano przy użyciu spektrometru Bruker SXP-4/100.

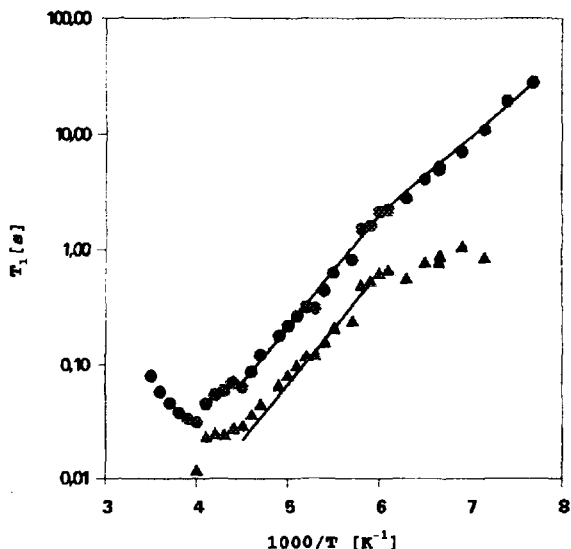
Czasy relaksacji T_1 wyznaczono stosując sekwencję impulsów $(\pi - \tau - \pi/2)$ dla czasów krótszych niż 1s oraz metodę nasyceniową dla czasów dłuższych niż 1s. Drugi moment linii dla protonów otrzymano z analizy kształtu "solid echa".

Pomiary dla protonów zostały wykonane przy częstotliwości 55.2 MHz. Temperaturę próbki stabilizowano przy użyciu układu temperaturowego Oxford CF - 1200.

Pomiary dla jąder ^{19}F wykonano przy częstotliwości 84.6MHz. Temperaturę próbki stabilizowano przy pomocy standardowego kontrolera temperatury firmy Bruker.



Zależność czasów relaksacji jądrowej dla ^1H w funkcji temperatury przedstawiona jest na rys.1. W zakresie temperatur 235K do 143K odrosty magnetyzacji dla protonów kationu $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ są dwueksponencjalne, co świadczy o silnym oddziaływaniu

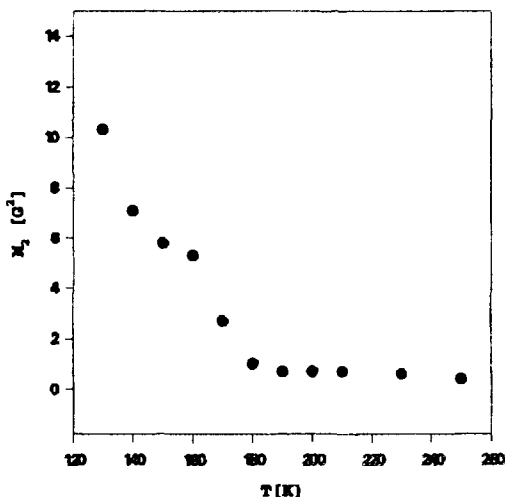


Rys. 1. Zależność czasów relaksacji spin-siatka T_1 dla protonów od odwrotności temperatury dla $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{CF}_2\text{CCOO})_2$. Częstość pracy spektrometru 55.2 MHz.

dipol-dipolowym protonów z fluorami grupy CF_2C prowadzącym do cross-relaksacji[2]. Protonowe czasy relaksacji spin-siatka wykazują istnienie głębokiego minimum w temperaturze 235K. Powyżej minimum odrosty magnetyzacji są eksponencjalne i układ protonów relaksuje indywidualnie. Badania drugiego momentu linii dla protonów (rys.2) pokazały, że dla temperatur wyższych od 170K wartość drugiego momentu jest bardzo mała (0.4G^2) i nie ulega zmianie. Tak małe wartości drugiego momentu linii oraz występowanie minimum czasów T_1 można

wiązać z reorientacją grup CH_3 wokół osi C_3 i jednoczesną izotropową rotacją całego kationu [3].

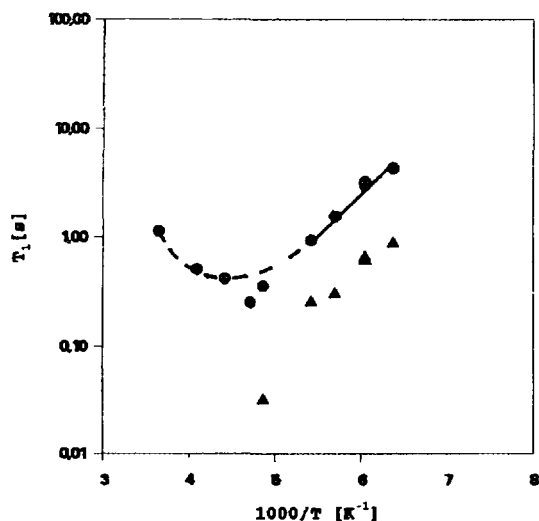
Poniżej 160K krzywa $T_1(1000/T)$ zmienia nachylenie. Z nachylenia krzywej oszacowano energię aktywacji $E_a = 12.3 \text{ kJ/mol}$ modu drgań kationu $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ prowadzącego do temperaturowej zależności czasów relaksacji. Energia ta zbliżona jest do energii ($E_a = 10.7 \text{ kJ/mol}$) drgania powodującego modulację szerokości linii NQR jąder ^{35}Cl oraz czasów relaksacji kwadrupolowej w niskich temperaturach. Przypuszcza się, że drganie to polega na przeskokach grup CH_3 o mały kąt [4].



Rys.2. Zależność temperaturowa drugiego momentu linii NMR jąder ^1H w $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$. Częstość pracy spektrometru: 55.2MHz.
Wartość M_2 dla sztywnej molekuly $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$: 21.3 G²,
 M_2 dla reorientacji grup metylowych : 5.3 G².

Wykonano badania zależności temperaturowej czasów relaksacji T_1 jąder ^{19}F grupy ClF_2C . Wyniki pomiarów przedstawione są na Rys. 3. Poniżej 220K odrosty magnetyzacji dla fluorów są dwueksponencjalne, co potwierdza istnienie silnych

aktywacji $E_a^F = 12.1 \text{ kJ/mol}$, oszacowana z nachylenia temperaturowej zależności czasów relaksacji dla fluorów w zakresie niskich temperatur, jest również taka sama, jak ta oszacowana z badań dla protonów. Przypuszcza się, że czasy relaksacji dla fluorów wskutek silnego sprzężenia H-F odzwierciedlają dynamikę kationu tetrametyloamoniowego.



Rys.3. Zależność temperaturowa czasów relaksacji jąder ^{19}F dla $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{H}(\text{ClF}_2\text{CCOO})_2$. Częstość pracy spektrometru: 84.6 MHz.

Literatura

1. M.Zdanowska-Frączek, J.Mol.Struct. (wysłane do druku)
2. A.Abragam, Principles of Nuclear Magnetism (Oxford U.P., New York, 1961)
3. L.S.Prabhumirashi, R.Ikeda, D.Nakamura,
Ber. Bunsenges.Phys.Chem. **85**,1442 (1981)
4. R.W.Berg, J.Chem.Phys. **71**, 2531 (1979)

Badanie ruchów wewnątrzcząsteczkowych w polikrystalicznych neurotransmiterach

T. Grabias, N. Piślewski

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

W ostatnich latach obserwuje się coraz szersze wykorzystywanie metod jądrowego rezonansu magnetycznego do badania układów biologicznych. Celem tej pracy było zbadanie dynamiki wewnątrzcząsteczkowej protonów trzech, wybranych, polikrystalicznych neurotransmiterów czyli substancji chemicznych odgrywających bardzo ważną rolę w transporcie informacji w układzie nerwowym człowieka. Są to związki chemiczne pośredniczące w przekazaniu informacji między dwoma komórkami nerwowymi. Do badań wybrano: chlorowoderek dopaminy $[(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$, noradrenalinę $[(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]\text{Cl}$ oraz adrenalinę $[(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_3]\text{Cl}$

Dynamikę wewnątrzcząsteczkową protonów w odpowiednich chlorowodorkach neurotransmiterów wyznaczono badając czas relaksacji spin-sieci protonów w funkcji temperatury. Wszystkie pomiary prezentowane w tej pracy wykonano za pomocą spektrometru impulsowego SXP 4/100 Bruker, pracującego na częstotliwości 90 i 55,2 MHz. Czas relaksacji spin-sieci protonów mierzono w polikrystalicznych próbkach chlorowodoru dopaminy, noradrenaliny i adrenaliny zakupionych w Sigma Chemical Co. Badane substancje były umieszczone w zatopionych pod próżnią (10^{-1} Pa) próbkach szklanych. Czas relaksacji T_1 był mierzony dwiema metodami: metodą odwrócenia magnetyzacji oraz metodą nasyceniową dla $T_1 > 1$ s.

Na Rys. 1 przedstawiono zależność czasu relaksacji spin-sieci w funkcji temperatury dla chlorowodoru dopaminy (kółka), dla chlorowodoru adrenaliny (kwadraty) oraz chlorowodoru noradrenaliny (gwiazdki 55,2 MHz i romby 90 MHz).

Chlorowoderek dopaminy i chlorowoderek adrenaliny

Obserwowane minima w przebiegu czasu relaksacji T_1 w obu badanych substancjach są wynikiem rotacji grupy trójprotonowej (amionowej dla chlorowodoru dopaminy oraz metylowej dla chlorowodoru adrenaliny) wokół trójkrotnej osi symetrii [1]. Czas relaksacji T_1 w pobliżu minimum wyraża się wzorem [2,3]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{n}{N} \frac{9}{20} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right), \quad (1)$$

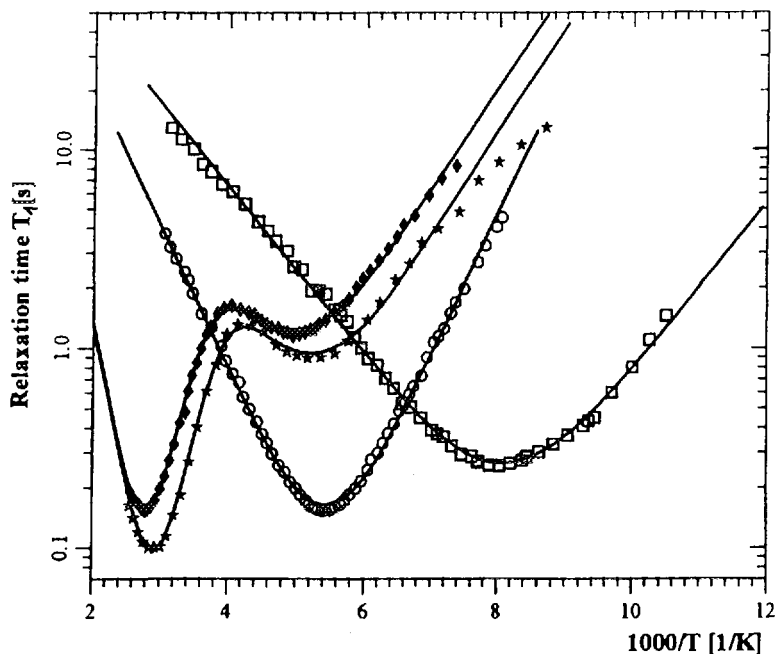
gdzie N jest liczbą protonów w komórce elementarnej natomiast n jest liczbą atomów wodoru grup trójprotonowych. Dla chlorowodoru dopaminy n/N wynosi 0,25 [4], dla chlorowodoru adrenaliny 0,21 [5]. Linie ciągłe na Rys. 1 przedstawiają wynik dopasowania numerycznego teoretycznie obliczonych wartości czasu relaksacji na podstawie wzoru (1) do punktów eksperymentalnych przy założeniu, że rotacja grup NH_2 i CH_3 jest procesem aktywowanym termicznie, tzn. że zależność temperaturowa czasu korelacji τ_c jest opisana prawem Arrheniusa:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{akt}}}{RT}\right), \quad (2)$$

gdzie R jest stałą gazową, T - temperatura, E_{akt} - energią aktywacji a τ_0 jest czasem korelacji w nieskończenie wysokich temperaturach.

Wartości parametrów charakteryzujących ruch grup amionowych i metylowych przedstawia Tabela 1.





Rys. 1. Zależność czasu relaksacji spin-sieć od temperatury dla chlorowodoru dopaminy (kółka), dla chlorowodoru adrenaliny (kwadraty) oraz chlorowodoru noradrenaliny (gwiazdki 55,2MHz i romby 90MHz). Linia ciągła przedstawia wynik dopasowania punktów doświadczalnych zgodnie z proponowaną teorią.

	NH ₂	CH ₃
E_{akt} [kJ / mol]	13,65	8,08
τ_0 [s]	$1,49 \cdot 10^{-13}$	$4,33 \cdot 10^{-13}$
r_{H-H} [nm]	0,171	0,181

Tabela 1. Parametry ruchu grupy amonowej chlorowodoru dopaminy i metylowej chlorowodoru adrenaliny.

Chlorowodorek noradrenaliny

Przebieg zależności czasu relaksacji spin-sieć od temperatury dla chlorowodoru noradrenaliny wykazuje dwa symetryczne minima. Minimum wysokotemperaturowe można związać z rotacją grup amonowych wokół trójkrotnej osi symetrii. Ponieważ molekuły chlorowodoru dopaminy i chlorowodoru noradrenaliny różnią się od siebie tylko tym, że chlorowodorek noradrenaliny posiada jedną grupę hydroksylową więcej można upatrywać w ruchu dodatkowego protonu tej grupy mechanizmu powodującego powstanie niskotemperaturowego minimum w przebiegu czasu relaksacji spin-sieć. Z danych krystalograficznych wynika, że w kryształ chlorowodoru noradrenaliny tworzy się silne wiązanie wodorowe O-H...O. Ruch protonu w takim mostku wodorowym pomiędzy dwoma nierównoważnymi minimami potencjału może być odpowiedzialny za obserwowane minimum. Przy takim założeniu całkowity czas relaksacji w tym zakresie temperatur jest opisywany następującym wzorem [3,6,7]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{12}{48} \left(\frac{1}{T_1} \right)^{NH} + \frac{4}{48} \left(\frac{1}{T_1} \right)^{O-H \cdots O} \quad (3)$$

gdzie szybkość relaksacji spowodowanej przeskokami protonu $1/T_1$ wyraża się następującym wzorem [8,9]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{48} C \frac{a}{(1+a)^2} \left[\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right], \quad (4)$$

Stałe a i C są opisane wzorami:

$$C = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 \sum_i \left[r_{iA}^{-6} + r_{iB}^{-6} + r_{iA}^{-3} r_{iB}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \Theta_i) \right], \quad (5)$$

$$a = \exp \left(\frac{\Delta E}{kT} \right).$$

Zakładając, że przeskok protonu w mostku wodorowym jest procesem aktywowanym termicznie zależność temperaturową czasu korelacji τ_c opisuje wzór:

$$\tau_c = \tau_0 \frac{\exp \left(\frac{H}{RT} \right)}{1 + \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right)} \quad (6)$$

gdzie τ_0 jest czynnikiem przedeksponencjalnym, ΔE oznacza różnicę między dwoma minimami energii potencjalnej a H jest barierą potencjału. Wynik dopasowania teoretycznych wartości czasu relaksacji otrzymanych na podstawie wzoru (3) do punktów eksperymentalnych przedstawiono linią ciągłą na Rys. 1. Tabela 2 przedstawia parametry obu rodzajów ruchów.

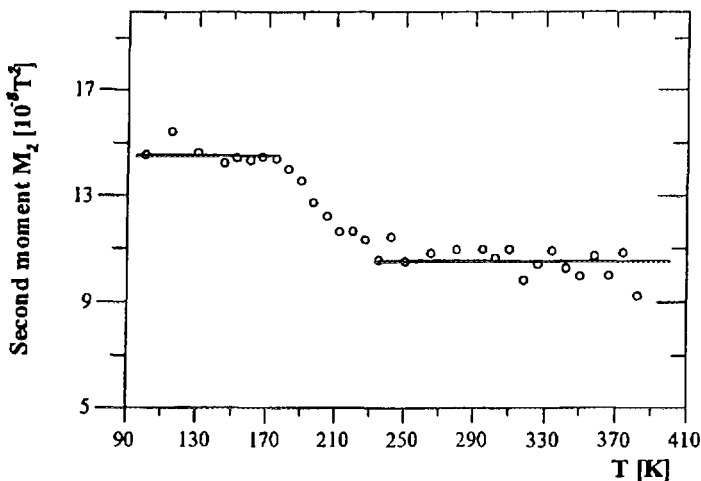
Różnica ΔE między dwoma minimami energii potencjalnej jest bardzo mała oznacza to, że przeskok protonu w mostku wodorowym odbywa się między dwoma równoważnymi położeniami a prawdopodobieństwa znalezienia się protonu w położeniu A lub B są takie same. Wartości współczynnika C obliczone na podstawie danych krystalograficznych i otrzymane z dopasowania są różne. Może to wynikać z faktu, że położenia atomów wodoru w komórce elementarnej są określone jedynie na podstawie obliczeń teoretycznych (ze znanych położen ciężkich atomów wyznaczonych metodami rentgenowskimi) a nie z badań neutronograficznych.

Type of motion	55,2 MHz	90MHz
rotacja grupy NH_3	$E_a=31,5$ kJ/mol $\tau_0=2,9 \times 10^{-14}$ s $R_{H-H}=0,171$ nm	$E_a=31,5$ kJ/mol $\tau_0=2,8 \times 10^{-14}$ s $R_{H-H}=0,171$ nm
przeskoki protonu w mostku wodorowym	$\Delta E=2,2 \times 10^{-12}$ kJ/mol $H=9,9$ kJ/mol $\tau_0=5,87 \times 10^{-12}$ s $C=123 \times 10^8$ s ⁻²	$\Delta E=6,3 \times 10^{-12}$ kJ/mol $H=10,2$ kJ/mol $\tau_0=5,91 \times 10^{-12}$ s $C=153 \times 10^8$ s ⁻²

Tabela 2. Parametry ruchu grupy amonowej oraz ruchu atomu wodoru w mostku wodorowym w kryształ chlorowodoru noradrenaliny

Rys.2 przedstawia temperaturową zależność drugiego momentu linii NMR dla hydrochloru noradrenaliny mierzonego metodą "solid-echo" [10]. Redukcja drugiego momentu od wartości $14,5 \times 10^{-8}$ T² dla temperatur poniżej 175K do $M_2=10,5 \times 10^{-8}$ T² dla temperatur powyżej 235K

odzwierciedla rotację grup amonowych. Zmiana drugiego momentu spowodowana przeskokiem protonu w mostku wodorowym wynosi około $0,5 \times 10^{-8} \text{T}^2$ i dlatego jest niemożliwa do zaobserwowania w przeprowadzonym eksperymencie.



Rys.2 Zależność drugiego momentu linii NMR od temperatury dla chlorowodoru noradrenaliny

Dokładne wyjaśnienie mechanizmu powodującego powstanie minimum niskotemperaturowego w przebiegu czasu relaksacji spin-sieć wymagałoby przeprowadzenia badań neutronograficznych kryształu chlorowodoru noradrenaliny lub wykonania badań NMR deuterów podstawionych w grupie hydroksylowej.

Autorzy dziękują dr W.Medyciemu za pomoc techniczną w trakcie wykonywania eksperymentów.

Praca wykonana w ramach grantu PB 8.1 (Nr 2 P302 197 04)

Literatura

- [1] T.Grabias, N.Pislewski *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 3 299(1994)
- [2] O.E.O'Reilly, T.Tsang *Phys. Rev.* **157**, 417 (1967)
- [3] D.E.Woessner *J. Chem. Phys.* **36**, 1 (1962)
- [4] R.Bergin, D.Carlstrom *Acta Cryst.* **B24**, 1506 (1968)
- [5] A.M.Andersen *Acta Chem. Scand.* **B29** 239 (1975)
- [6] R.Bergin, D.Carlstrom *Acta Cryst.*, **23** (1967) 313
- [7] T.Grabias, N.Pislewski (wysłana do druku)
- [8] E.R.Andrew, L.Latanowicz *J. Mag. Res.* **68**, 232 (1986)
- [9] D.C.Look, I.J.Lowe *J. Chem. Phys.* **44**, 3437 (1966)
- [10] P.Mansfield "Progr. Nuclear Magnetic Spectroscopy", 8 (1971) 41

BADANIE DYNAMIKI MOLEKULARNEJ W SOLACH CZTEROALKILOAMONIOWYCH

B. Szafrńska, Z. Pająk

Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Dla polikrystalicznych soli czteroalkiloamoniowych $(C_nH_{2n+1})_4N^+X^-$ zbadano temperaturowe zależności drugich momentów linii JRP oraz czasów relaksacji spin-sieć w szerokim zakresie temperatur. Symetryczny kation czteroalkiloamoniowy umieszczony był w różnych podsieciach anionowych:

dla $n=2$ $X^- = F, Cl, Br, J[1], ClO_4[2], BF_4,$

$n=3$ $X^- = Br, J[3], BF_4,$

$n=4$ $X^- = Br[4], J[5], ClO_4[2], BF_4[6].$

W niskich temperaturach we wszystkich badanych substancjach stwierdzono występowanie reorientacji C_3 czterech grup metylowych.

W jodku czteropropyloamoniowym oraz w nadchloranie czterobutyloamoniowym wykryto dynamiczną nierównoważność jednej z grup metylowych. Sugerowano również występowanie reorientacji kolejnych grup CH_2 w łańcuchach alkilowych, chociaż, ze względów sterycznych, ruchy te musiałyby być skorelowane.

W wysokich temperaturach we wszystkich badanych substancjach stwierdzono istnienie izotropowej reorientacji kationów wokół ich środków ciężkości. Wykryto również przejścia fazowe ciało stałe-ciało stałe potwierdzone metodą DSC, a wywołujące tę izotropową reorientację kationów.

W bromku czterobutyloamoniowym wykryto fazę plastyczną oraz stwierdzono współistnienie dwu rodzajów kationów w kryształach: "solid-like" i "plastic-like". Liczba kationów typu "plastic-like" wzrastała począwszy od temperatury pokojowej.



Dla reorientacji występujących we wszystkich badanych substancjach określono parametry aktywacyjne.

LITERATURA

- [1] B. Szafrńska, Z. Pająk, J. Mol. Struct. 99, 147, 1983
- [2] B. Szafrńska, Z. Pająk, Z. Naturforsch. 49a, 465, 1994
- [3] S. Lewicki, B. Szafrńska, Z. Pająk, Z. Naturforsch. 47a, 1115, 1992
- [4] Z. Pająk, B. Szafrńska, Phys. Stat. Sol. (a) 136, 371, 1993
- [5] B. Szafrńska, Z. Pająk, Z. Naturforsch. 42a, 253, 1987
- [6] B. Szafrńska, Z. Pająk, A. Kozak, Z. Naturforsch. 46a, 545, 1991.

SPRZĘŻENIE MODÓW ROTACYJNYCH W PRZEJŚCIACH FAZOWYCH W WYBRANYCH SOLACH GUANIDYNIOWYCH

M. Grottel, A. Kozak, Z. Pająk

Instytut Fizyki UAM, Poznań,

Katedra Fizyki AR, Poznań.

Do badania natury i własności przejść fazowych stosuje się różnorodne metody badawcze, m.in. dyfrakcji neutronów i promieni rentgena, rozpraszania ramanowskiego oraz magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ). Ta ostatnia z metod dostarcza cennych informacji na temat lokalnych statycznych i dynamicznych zmian związanych z przejściem fazowym. Pomiary i analiza drugiego momentu linii MRJ oraz czasów relaksacji pozwalają dokładnie opisać dynamikę molekuł lub jonów przed i po przejściu fazowym w kryształach molekularnych i jonowych. W literaturze znane są liczne przykłady takich badań. W większości dotyczą one jednak dynamiki tylko jednej podsieci jonowej. Badania dynamiki zarówno kationów jak i anionów są rzadziej spotykane. Przeprowadzone w naszym laboratorium badania reorientacji dwu podsieci jonowych w kilku solach guanidyniowych, pirydyniowych oraz alkiloamoniiowych rzuciły nowe światło na mechanizm przejść fazowych w kryształach molekularno-jonowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dynamiki molekularnej dla trzech wybranych soli guanidyniowych: sześćciofluorofosforanu, sześćciofluoroantymonianu i azotanu. Badania MRJ zarówno dla jąder fluoru jak i protonów przeprowadzono dla próbek polikrystalicznych w szerokim zakresie temperatur. Pomiary drugich momentów linii MRJ przeprowadzono na spektrometrze fali ciągłej, natomiast pomiary czasu relaksacji spin-sieć na wykonanych w Zakładzie Radiospektroskopii IF UAM spektrometrach



impulsowych MRJ, pracujących przy częstościach 25 i 60 MHz.

W wyniku przeprowadzonych badań określono dynamikę molekularną kationów i anionów w trzech wybranych solach. Dzięki wykorzystaniu opracowanej teorii oddziaływań skrośnych w układach wielospinowych możliwe było wyznaczenie parametrów aktywacyjnych dla wykrytych stochastycznych reorientacji jonów. Dla termicznie aktywowanego charakteru tych reorientacji (spełniających prawo Arrheniusa) stało się możliwe wyznaczenie temperaturowych zależności rotacyjnych czasów korelacji. Istotnym było stwierdzenie zbieżności określonych czasów korelacji w temperaturach, które okazały się temperaturami przejść fazowych ciała stałe - ciało stałe bądź ciało stałe - ciecz. Efekt ten opisany przez nas po raz pierwszy w literaturze został wykryty w kilku grupach kryształów molekularno- jonowych [1-6]. Stwierdzono, że efekt ten występuje dla dwu podsieci jonowych: kationowej i anionowej. W azotanie guanidyniowym wykryto go w obrębie tylko jednej podsieci kationowej. Polega on na sprzężeniu modu rotacyjnego całego kationu z modami rotacyjnymi jego fragmentów.

Zmiany dynamiki sieci krystalicznej są decydujące dla przejść strukturalnych I-rodzaju. Ponieważ nie stwierdziliśmy występowania sprzężenia modów rotacyjnych w obrębie jednej fazy można stwierdzić, że wykryty przez nas efekt jest mechanizmem indukującym przejścia fazowe. Fakty te świadczą o korelacji sprzężeń modów rotacyjnych z modami sieci krystalicznej w przejściach fazowych.

Literatura:

1. Z. Pająk, A. Kozak, M. Grottel, Solid State Commun. 65(7) 671 1988.

2. M. Grottel, A. Kozak, A.E. Kozioł, Z. Pająk, J. Phys.:
Condens. Matter I 7069 1989.
3. A. Kozak, M. Grottel, J. Wąsicki, Z. Pająk, Phys. Stat. Sol.
141 345 1994.
4. J. Wąsicki, M. Grottel, A. Kozak, Z. Pająk, J. Phys.:
Condens. Matter 6 2499 1994.
5. Z. Pająk, Solid State Commun. - w druku.
6. M. Grottel, A. Kozak, Z. Pająk - w przygotowaniu do druku.

BADANIE PÓŁ LOKALNYCH W RÓŻNYCH PODSIECIACH FERYTytu BAROWEGO METODĄ JĄDROWEGO REZONANSU MAGNETYCZNEGO



Robert Utrecht, Janusz Hankiewicz

PL9801068

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Instytut Fizyki, Zakład Radiospektroskopii
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań*

Skład chemiczny i budowa krystaliczna ferrytu barowego

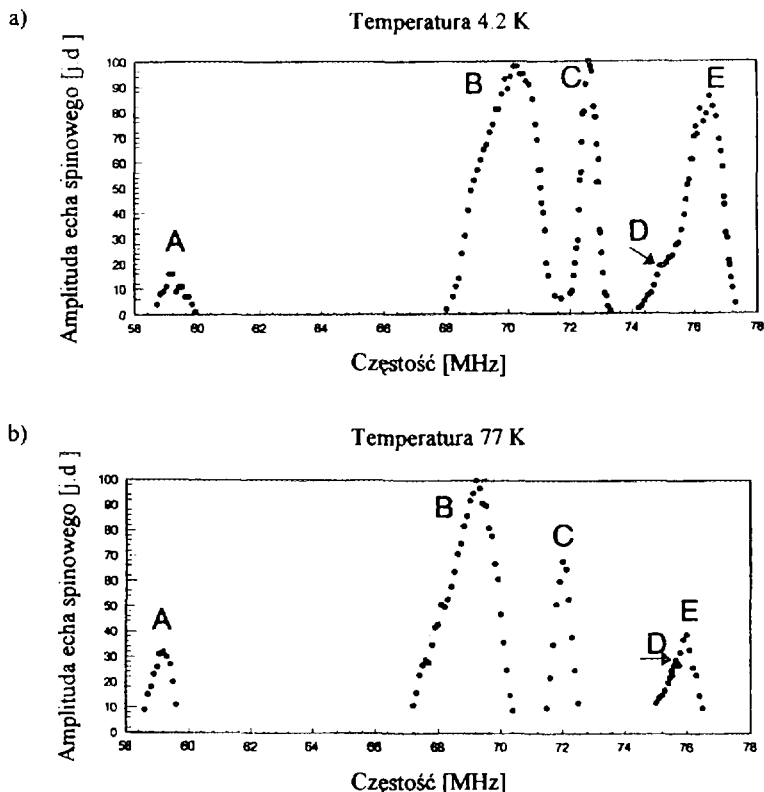
Ferryty (żelaziany) są chemicznymi związkami tlenku żelazowego Fe_2O_3 z tlenkami metali MeO , gdzie $\text{Me}=\text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ lub $\text{Li}^{1+} + \text{Fe}^{3+}$. Ferryt barowy ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) należy do grupy ferrytów o strukturze heksagonalnej (heksaferrytów) złożonych całkowicie lub częściowo z elementów struktury minerału magnetoplumbitu. Na każdą komórkę elementarną przypadają 2 jony Ba^{2+} , 24 jony Fe^{3+} i 38 jonów O^{2-} . Komórkę elementarną ferrytu barowego $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (oznaczanego symbolem M) można podzielić pod względem krystalograficznym na bloki oznaczane symbolami $\text{RSR}'\text{S}'$ (blok S jest blokiem o strukturze minerału spinelu [1], bloki R' i S' powstają przez obrót bloków R i S o 180° wokół osi c) lub $\text{B}_1\text{S}_4\text{B}_1'\text{S}_4'$ lub $\text{M}_x\text{M}_y'$ [1,2].

W komórce elementarnej ferrytu barowego znajduje się 10 płaszczyzn tlenowych. Ułożone w płaszczyznach jony tlenu tworzą wierzchołki tetraedru, oktaedru i bipiramidy trygonalnej. W ich środku znajdują się jony żelaza. Jony tlenu tworzą gęsto upakowaną sieć regularną a jony metalu znajdują się w położeniach międzywęzłowych [3].

Widma rezonansowe ferrytu barowego

W celu zbadania pól lokalnych na jądрах ^{57}Fe wchodzących w skład struktury ferrytu barowego $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ dokonano pomiarów amplitudy echa spinowego w funkcji częstotliwości w temperaturach ciekłego helu (4.2 K) i ciekłego azotu (77 K). Pomiary wykonano przy użyciu impulsowego spektrometru Jądrowego Rezonansu Magnetycznego (JRM) [4], stosując dwuimpulsową sekwencję echa spinowego. Moc i czasy trwania radioimpulsów zostały wyznaczone w próbnym seriach pomiarowych poprzez uzyskanie maksymalnej amplitudy echa spinowego dla jednej z wyznaczonych częstości rezonansowych. W celu poprawienia stosunku sygnału do szumu wielokrotnie akumulowano sygnał echa spinowego. Uzyskane widma rezonansowe normalizowano do maksymalnej amplitudy echa spinowego (wyrażonej w dowolnych jednostkach).

Widma rezonansowe jąder izotopu żelaza ^{57}Fe w ferrycie barowym otrzymano na podstawie pomiarów amplitudy echa spinowego w funkcji częstości w zakresie od 58.0 do 78.0 MHz. Podczas pomiarów dokonywanych dla próbek zanurzonej w ciekłym helu (4.2 K) stosowano następującą sekwencję radioimpulsów : $T1=1.4 \mu\text{s}$, $TD=25.0 \mu\text{s}$, $T2=1.6 \mu\text{s}$, $TR=4.0 \mu\text{s}$, liczba akumulacji $N=100$. W temperaturze ciekłego azotu (77 K) parametry sekwencji impulsów pola w.c.z. były następujące : $T1=1.2 \mu\text{s}$, $TD=20.0 \mu\text{s}$, $T2=1.6 \mu\text{s}$, $TR=1.0 \mu\text{s}$ a liczba akumulacji $N=400$. Zarejestrowane w tych temperaturach widma rezonansowe są przedstawione na rysunku 1.



Rys 1. Widma rezonansowe ferrytu $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ zarejestrowane w temperaturach :
 a) ciekłego helu (4.2 K)
 b) ciekłego azotu (77 K).

Przyporządkowanie linii rezonansowych różnym podsięciom krystalicznym

Jony Fe^{3+} w ferrycie barowym są umieszczone w pięciu krystalograficznie i magnetycznie nierównoważnych podsięciach.

Wśród nierównoważnych krystalograficznie położzeń jonów Fe^{3+} tworzących sieci przestrzenne można wyróżnić : trzy różne sieci oktaedryczne, jedną sieć tetraedryczną i jedną sieć bipiramidalną [3]. Sieć bipiramidalną stanowią położenia jonu żelaza otoczone przez pięć jonów tlenu tworzących bipiramidę trygonalną, którą można rozpatrywać jako dwa tetraedry o wspólnej ścianie leżące w płaszczyźnie zwierciadlanej [5].

Analizując widma rezonansowe można zauważyć, że występują w nich wyraźnie cztery linie oznaczone literami A, B, C i E oraz nakładająca się na linię E piąta linia D. Częstości rezonansowe poszczególnych podsięci magnetycznych (linii A, B, C, D i E) wraz z oszacowanymi błędami są wypisane w Tabeli I.

Tabela I. Częstości rezonansowe różnych podsioci magnetycznych w ferrytyce $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Linia	Temperatura 4.2 K	Temperatura 77 K
	Częstość $\nu \pm \Delta \nu$ [MHz]	Częstość $\nu \pm \Delta \nu$ [MHz]
A	59.2 ± 0.2	59.2 ± 0.2
B	70.2 ± 0.2	69.2 ± 0.2
C	72.6 ± 0.2	72.0 ± 0.2
D	76.2 ± 0.2	75.6 ± 0.2
E	76.6 ± 0.2	76.0 ± 0.2

W celu wyznaczenia zwrotów momentów magnetycznych poszczególnych podsioci, poddaje się próbkę działaniu zewnętrznego jednorodnego pola magnetycznego. Kierunek łatwego namagnesowania obiera się wzdłuż kierunku przyłożonego pola magnetycznego, tak aby oś podłużna próbki pokrywała się z osią cewki nadawczo-odbiorczej i była prostopadła do kierunku przyłożonego pola [6]. Ponieważ pole nadsubtelne działające na jądra ^{57}Fe jest skierowane przeciwnie względem momentu magnetycznego podsioci w której umieszczone są jądra, zmniejszenie częstości rezonansowej oznacza równoległą orientację momentu magnetycznego względem kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Zwiększanie częstości rezonansowych wskazuje na antyrównoległą orientację momentów magnetycznych i zewnętrznego pola magnetycznego [5]. Przesunięcia linii rezonansowych w ferrytyce barowym pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego pozwalają na określenie rodzaju jąder biorących udział w rezonansie [6]. Ponieważ to przesunięcie wynosi przy maksymalnej indukcji zewnętrznego pola magnetycznego około 1 MHz, można z całą pewnością powiedzieć, że sygnał pochodzi od jąder żelaza ^{57}Fe .

Wyznaczone wcześniej częstości rezonansowe stanowią podstawę do określenia wartości lokalnych pól magnetycznych na jądrach żelaza zajmującego w strukturze ferrytu barowego i innych ferrytów heksagonalnych różne i nierównoważne położenia krystalograficzne. Różne otoczenia kationów metalicznych prowadzą do wystąpienia w heksa-ferrytach różnych podsioci magnetycznych, których liczba wzrasta w szeregu ferrytów : $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Zn}_2\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Co}_2\text{Ba}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [7].

Pola lokalne w ferrytyce $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

W określonej temperaturze, częstość JRM zależy od średniej wartości pola lokalnego [8] i wynosi : $\nu = \gamma/2\pi \langle B_{\text{LOK}} \rangle$, gdzie $\langle B_{\text{LOK}} \rangle = B_N - (B_O - B_D)$, tzn. na pole lokalne składają się pole nadsubtelne B_N , zewnętrzne B_O i dipolowe B_D [4].

Przesunięcie linii rezonansowych ku niższym częstościom wraz ze wzrostem temperatury od 4.2 K do 77 K, powoduje redukcję wartości pól lokalnych w ferrytyce barowym średnio o 4.2 kGs.

Położenia krystalograficzne jonów żelaza znajdujących się w pięciu podsiociach magnetycznych, orientacje momentów magnetycznych poszczególnych podsioci oraz wartości pól lokalnych na jądrach ^{57}Fe podane są w poniższej Tabeli II.

Tabela II. Pozyccje krystalograficzne jonów żelaza w podsieciach, ich otoczenia, zwroty momentu magnetycznego oraz wartości pól lokalnych w ferrycie $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ w temperaturach 4.2 K i 77 K.

Pozycja krystalograficzna	Otoczenie jonu ^{57}Fe	Zwrot momentu magnetycznego	Temperatura 4.2 K	Temperatura 77 K
			$B_{\text{Lok}} \pm \Delta B_{\text{Lok}}$ [kGs]	$B_{\text{Lok}} \pm \Delta B_{\text{Lok}}$ [kGs]
$2b_v$	bipiramida	w górę	429 ± 1.5	429 ± 1.5
$12k_{vI}$	oktaedr	w górę	508 ± 1.5	501 ± 1.5
$4f_{IV}$	tetraedr	w dół	526 ± 1.5	521 ± 1.5
$2a_{vI}$	oktaedr	w górę	552 ± 1.5	547 ± 1.0
$4f_{vI}$	oktaedr	w dół	554 ± 1.5	550 ± 1.5

Położenia krystalograficzne $2b_v$, $12k_{vI}$, $4f_{IV}$, $2a_{vI}$ i $4f_{vI}$ odpowiadają odpowiednio liniom A, B, C, D i E [3,6].

Sieci C i D zawarte wewnątrz bloku spinelu S, odpowiadają sieciom A i B spineli oraz mają taką samą ilość i rodzaj jonów metalu za najbliższych sąsiadów jak w przypadku sieci w strukturze spinelu. Jony w sieci B leżą na granicy bloków R i S, podczas gdy jony w sieciach A i E znajdują się całkowicie wewnątrz bloku R [6].

Pole lokalne jonów oktaedrycznych w podsioci B jest słabsze niż dla jonów w podsiociach oktaedrycznych D i E. Pole w podsioci D jest porównywalne z polami sieci oktaedrycznych ferrytów NiFe_2O_4 (557 kGs) i CoFe_2O_4 (550 kGs) [4].

Oktaedry utworzone przez jony tlenu w sieci B są zniekształcone tak, że dwa jony tlenu leżą w odległości tylko 1.93 Å od siebie w porównaniu z przeciętną odległością równą około 1.99 Å dla sieci D i 2.02 Å dla sieci E. Ponieważ średnia odległość między jonami tlenu w sieci B wynosi około 2.02 Å, niska wartość superwymennego pola nadsubtelnego w tej sieci może być spowodowana przez słabe pole molekularne, gdyż w sieci B istnieją tylko trzy wiązania tetraedryczne w porównaniu z sześcioma w podsioci D [4].

Pole nadsubtelne w sieci C jest porównywalne z polami sieci tetraedrycznych w ferrytach NiFe_2O_4 (513 kGs), CuFe_2O_4 (508 kGs) i CoFe_2O_4 (511 kGs) dla temperatury 4.2 K [4,5].

Jon żelaza w podsioci A posiada symetrię bipiramidy trygonalnej. Bliskość leżących w płaszczyźnie jonów tlenu sugeruje, że mogą one być silnie kowalencyjne, lecz wielkość pola lokalnego dla sieci A jest znacznie niższa od 478 kGs w przypadku sieci tetraedrycznej YIG o odległości tlenowej 1.88 Å i niskiej wartości pola nadsubtelnego wywołanej przez kowalencyjność [6]. Wyniki badań dynamicznych własności atomów żelaza znajdujących się w bipiramidzie trygonalnej w zależności od temperatury zawiera praca [3].

Literatura

- [1] J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites*, Philips Technical Library (1965).
- [2] L. Kowalewski, J.U. Kowalewska, *Postępy Fizyki*, XVI, 1 (1965).
- [3] X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, *J. Solid St. Chem.* **56**, 171-181 (1985).
- [4] J. Hankiewicz, *Praca doktorska, UAM*, Poznań 1988.
- [5] J. Hankiewicz, Z. Pająk, A.A. Murachowski, *J. Magn. Magn. Mat.* **101**, 134-136 (1991).
- [6] R.L. Streever, *Phys. Rev.* **186**, 2 (1969).
- [7] R. Utrecht, *Praca magisterska, UAM*, Poznań 1992.
- [8] M. P. Pietrow, A.W. Kuniewicz, *Żurn. Eksp. Teor. Fiz.* **6**, 12 (1972).



Przejścia fazowe w solach pirydyniowych są wynikiem osiągnięcia przez jony pewnego stanu dynamiki. Stwierdzono m.in., że w pobliżu tempooratury przejścia fazowego następuje zrównywanie częstości reorientacji anionu i kationu - czterofluoroboran pirydyniowy [1] oraz sześćiofluorofosforan pirydyniowy [2]. Podobny efekt obserwowaliśmy w solach guanidyniowych [3,4,5]. W wymienionych przypadkach wyniki eksperymentalne dobrze opisywał model izotropowej lub pseudoizotropowej reorientacji anionu. Natomiast ruch kationu można było wytłumaczyć przyjmując model anizotropowej reorientacji względem osi prostopadłej do płaszczyzny pierścienia pirydyniowego [6]. Jednakże w temperaturach poniżej przejścia fazowego nie jest to reorientacja typu C_6 , a raczej przeskoki między kolejnymi jamami potencjału o nierównoważnych barierach - jodek pirydyniowy [7]. Ostatnio stwierdziliśmy, że w pobliżu przejścia fazowego obserwuje się wyrównywanie barier potencjału - azotan pirydyniowy [8].

Przedmiotem pracy było zbadanie:

- 1/ jak reorientacja anionu wpływa na kształt bariery potencjału dla reorientacji kationu,**
- 2/ co się dzieje z kształtem bariery w pobliżu przejścia fazowego.**

Do badań metodą magnetycznego rezonansu jądrowego wybrano jodek pirydyniowy jako posiadający nieruchomy anion w niskich temperaturach oraz sześćiofluoroantymonian pirydyniowy z prawdopodobną izotropową reorientacją jonu SbF_6 . Dla obu soli w funkcji temperatury zmierzono drugi moment linii rezonansowej oraz czasy relaksacji spin-siatka T_1 (przy częstotliwości 90, 60 i 25 MHz) i $T_{1\rho}$ ($H_1=1,6$ mT). Dla jodku pirydyniowego dodatkowo zmierzono czas relaksacji w polu lokalnym T_{1d} , a także drugi moment linii rezonansowej przy przyłożonym ciśnieniu 300 MPa.

Na podstawie badań drugiego momentu linii MRJ stwierdzono, że:

- anion SbF_6 podlega izotropowej reorientacji (a podstawie wartości plateau drugiego momentu $M_2(F)$),
- reorientacja anionu SbF_6 zachodzi z większą częstotliwością niż reorientacja kationu,
- uruchomienie reorientacji kationu przed przejściem fazowym związane jest ze zmianą drugiego momentu ca 2,5 Gs w obu solach,
- w przejściu fazowym następuje skokowa zmiana drugiego momentu,
- po przejściu fazowym wartości plateau drugiego momentu świadczą o istnieniu reorientacji kationu względem osi C_6 ,
- przyłożenie ciśnienia powoduje znaczne przesunięcie przejścia fazowego w jodku pirydyniowym w stronę wyższych temperatur (około 20 K).

Na podstawie pomiarów czasów relaksacji stwierdzono, że:

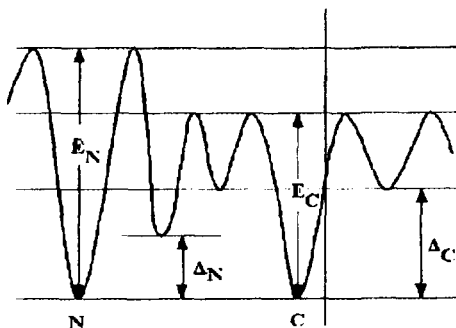
- poniżej prześcia fazowego w jodku **pirydyniowym** obserwuje się minimum czasu relaksacji o tym wyższej wartości im wyższa jest częstotliwość spektrometru, ale nie jest zachowana prosta proporcjonalność,
- minima czasów relaksacji obserwowane w niskich polach magnetycznych nie odzwierciedlają tej samej reorientacji, co minima T_1 ; mogą odpowiadać skróceniu czasów T_1 obserwowanemu bezpośrednio przed przejściem fazowym,
- w przejściu fazowym jodku pirydyniowego czasy relaksacji ulegają skokowej zmianie,
- czasy relaksacji protonów w **sześciofluoroantymonianie pirydyniowym** są o rząd wielkości krótsze niż w jodku pirydyniowym,
- obserwowane minima czasów relaksacji zmierzone w niskich polach magnetycznych odpowiadają tym obserwowanym w wysokich polach, co dowodzi, iż śledzimy ten sam proces relaksacji,
- relaksacja jąder fluoru (wartość minimum) potwierdza, że głównym jej mechanizmem jest izotropowa reorientacja anionu,
- zależność czasów relaksacji od temperatury sugeruje, że energia aktywacji dla reorientacji kationu pirydyniowego dla niektórych przynajmniej przeskoków jest niższa w fazie niskotemperaturowej niż wysokotemperaturowej.

Do opisu reorientacji kationu zastosowano trzy modele bariery reorientacyjnej:

- dwujamowy odpowiadający ujęciu Ripmeestera [7],
- trzyjamowy odpowiadający ujęciu Ito [6],
- czterojamowy, zaproponowany przez nas, uwzględniający prawdopodobną w pierścieniu pirydyniowym nierównocенność azotu i leżącego naprzeciw niego węgla.

W wyniku potraktowania parametrów aktywacyjnych jako parametrów najlepszego dopasowania obliczonych czasów relaksacji do eksperymentalnych w funkcji temperatury otrzymano wysokości barier w prawdopodobnym modelu 4 - jamowym dla jodku pirydyniowego.

model 4 - jamowy prawdopodobny dla PyH-J



Jeśli w miejscu krystalograficznie przeznaczonym dla azotu znajduje się węgiel i z takiej sytuacji rozpoczyna się reorientacja, to

$$K=5.8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}; E_C=15.1 \text{ J/mol}; \Delta_C=5.9 \text{ J/mol}.$$

Rozpoczęcie reorientacji kationów ze swojego położenia krystalograficznego związane jest z innymi stałymi:

$$K=2.2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}; E_N=21.0 \text{ J/mol}, \Delta_N=2.5 \text{ J/mol}.$$

Powyższe oznacza, że w poniżej przejścia fazowego istnieje nieporządek ułożeń wektora N-C w kryształach. Niestety, brak jest dotąd badań krystalograficznych fazy niskotemperaturowej. Jednakże taki opis dobrze tłumaczy rozbieżność eksperymentalną czasów relaksacji zmierzonych dla wysokich i niskich pól magnetycznych - pomiary T_1 odzwierciedlają reorientacje kationu "z końca C", a pomiary relaksacji w niskich polach: reorientację "z końca N".

W dużym uproszczeniu można taki model zastąpić dwoma różnymi modelami dwujamowymi o różnych wartościach Δ .

Reorientację jonu pirydyniowego w **PyH-SbF₆** dobrze opisuje się modelem trzymajowym o stałej $K=6.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$; $E_A=12.6 \text{ J/mol}$; $E_B=10.9 \text{ J/mol}$; $E_C=2.9 \text{ J/mol}$ oraz $\Delta=1.7 \text{ J/mol}$. Oznacza to, że końce jonu pirydyniowego; N oraz leżący naprzeciwko C są nierozróżnialne. Nie przeczą temu modelowi wyniki pomiarów $T_{1\rho}$. Izotropowa reorientacja jonu SbF₆ w fazie niskotemperaturowej jest opisana parametrami aktywacyjnymi: $\tau_0=9.0 \cdot 10^{-14} \text{ s}$; $E_a=15.5 \text{ J/mol}$.

W temperaturze przejścia fazowego wartość RT można porównać z odpowiednimi wartościami różnicy Δ barier energetycznych:

PyH- J
 $T_i=257 \text{ K}$

PyH - SbF₆
 $T_i=267 \text{ K}$

$RT_i=2.1 \text{ J/mol}$
 $\Delta_N=2.5 \text{ J/mol}$
 $\Delta_C=5.9 \text{ J/mol}$

$RT_i=2.2 \text{ J/mol}$
 $\Delta_N=1.7 \text{ J/mol}$
 $\Delta_C=1.7 \text{ J/mol}$

W n i o s k i :

1. Reorientacja jonu SbF₆ powoduje, że przeciwległe końce N i C jonu pirydyniowego stają się nierozróżnialne.

2. Przejście fazowe w badanych związkach pirydyniowych jest związane z osiągnięciem temperatur, w których $RT \approx \Delta_N$

Zatem można oczekiwać, że:

- w kryształach pirydyniowych zawierających reorientujący się anion kształt bariery dla reorientacji kationu może być opisywany uproszczonym 3-jamowym modelem Ito,
- w solach pirydyniowych z zahamowaną reorientacją anionu bądź jej brakiem kształt bariery energetycznej dla reorientacji kationu powinien uwzględniać różnicę między położeniem węgla a azotu w pierścieniu i to w taki sposób, że bariera dla ruchu końca związanego z azotem jest wyższa niż dla związanego z węglem leżącym naprzeciw tego azotu,
- w pobliżu przejścia fazowego różnica energetyczna między barierą wyjścia "z końca kationu związanego z azotem" a "wyjścia z pozycji sąsiedniego węgla" dąży do RT.

Literatura:

- [1] - J. Wąsicki, Z. Pająk, A. Kozak - Z. Naturforschung 45a, 33 (1990)
- [2] - A. Kozak, M. Grottel, J. Wąsicki, Z. Pająk - Phys. Stat. Sol. 141, 345 (1994)
- [3] - A. Kozak, M. Grottel, A. Koziół, Z. Pająk - J. Phys. C. Solid State Physics 20, 5433 (1987)
- [4] - M. Grottel, A. Kozak, A.E. Koziół, Z. Pająk - J. Phys. : Condens. Matter 1, 7069 (1989)
- [5] - Z. Pająk, A. Kozak, M. Grottel - Solid State Communications 65, 671 (1988)
- [6] - Y. Ito, T. Asaji, R. Ikeda, D. Nakamura - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, 885 (1988)
- [7] - J. A. Ripmeester - J. Chem. Phys. 85, 747 (1986)
- [8] - A. Kozak, M. Grottel, J. Wąsicki, Z. Pająk - Phys. Stat. Sol.(a) 143, 65 (1994)

Marek J. Potrzebowski¹, Jacek Wasiak¹, Włodzimierz Ciesielski¹
i Jacek Klinowski²

- 1) Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
90-362 Łódź, ul Sienkiewicz 112.
- 2) Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge,
CB2, 1EW, U.K

Widma ^2H NMR w ciele stałym dostarczają bardzo dokładnych informacji dotyczących dynamiki cząsteczki¹⁻⁸. Kształt linii w widmach ^2H odzwierciedla wewnętrz-
cząsteczkowe procesy dynamiczne, a sekwencja echa kwadropolowego pozwala śledzić
ruchy w zakresie $10^3 - 10^8 \text{ s}^{-1}$. Do badania procesów dynamicznych można stosować
również technikę rotowania pod kątem magicznym (MAS)⁹, a zastosowanie zmody-
fikowanej sekwencji echa wydatnie zwiększa czułość tej techniki¹⁰. Technika ^2H MAS
pozwala na badanie związków organicznych bez wzbogacania¹¹.

Rysunek 1a przedstawia widmo ^2H MAS sproszkowanej mieszaniny $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$
i $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$. Stosunek sygnał-szum (S/N), podobnie jak w widmie CP/MAS (Rys. 1b),
jest bardzo niski. Wynik ten sugeruje małą efektywność polaryzacji krzyżowej. Również
widmo ^2H MAS stopionej mieszaniny obu soli (Rys. 1c) charakteryzuje niski stosunek
S/N. Jeśli jednak, do badania stopu soli zastosujemy technikę CP/MAS uzyskamy około
6-krotny wzrost intensywności sygnałów. Intensywność sygnałów w technice CP/MAS
zależy nie tylko od stosunku współczynników żyromagnetycznych jąder podlegających
polaryzacji krzyżowej ale również, od szybkości rotacji próbki oraz mocy pulsu po-
dawanego z kanału decouplera¹². Maksymalne wzmocnienie sygnału w sekwencji
CP/MAS uzyskano przy czasie kontaktu (t_c) równym 7 ms.

Kolejnym przykładem potwierdzającym przydatność techniki ^1H - ^2H CP/MAS
jest disulfid bis[*tert*-butyl(fenyl- d_5)tiofosforylowy]. Z widm ^{13}C CP/MAS tego związku
wynika, że grupy *tert*butylowe podlegają bardzo szybkiej rotacji, podczas gdy grupa
fenylowa pozostaje nieruchoma¹³. Eksperyment echa kwadropolowego pokazuje, że
czasy relaksacji T_1 atomów deuteru grup fenylowych są bardzo długie i wynoszą
około 100 s. Wynik ten potwierdza eksperyment ^2H MAS. Rysunek 2a przedstawia wid-
mo ^2H MAS disulfidu bis[*tert*-butyl(fenyl- d_5)tiofosforylowy] wykonane z czasem re-
laksacji $D_0 = 10 \text{ s}$. Widmo to charakteryzuje się bardzo niskim stosunkiem $S/N = 4$.
Wydłużenie czasu relaksacji D_0 do 100 s poprawia stosunek S/N do 15 (Rys. 2b). Zas-
tosowanie techniki CP/MAS pozwala na wykorzystanie efektu wewnętrzcząsteczkowego

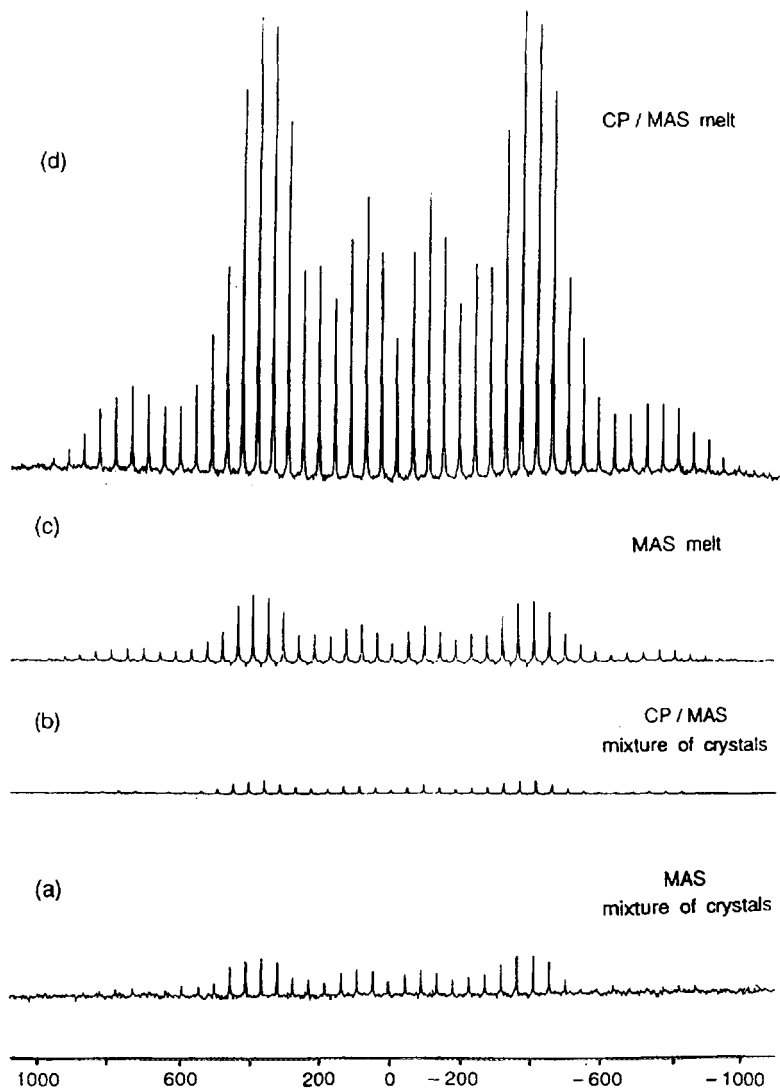


transferu polaryzacji od protonów grup *tert*-butylowych do deuterów grup fenyłowych, co w efekcie pozwala zwiększyć czułość eksperymentu ($S/N=22$) - Rys. 2c - oraz skrócić czas relaksacji D_0 do 10s.

Praca niniejsza jest propozycją wykorzystania mieszaniny $(CH_3)_2SO_2$ i $(CD_3)_2SO_2$ jako standardu do dostrojenia warunku Hartmanna-Hahna w eksperymentach 2H CP/MAS. Sulfon dimetylowy spełnia wymagania stawiane standartom: jest trwały, wykazuje krótkie czasy relaksacji, a silny sygnał 2H pozwala zebrać FID z jednego pulsu. Ponadto związek ten może być łatwo zsytyzowany z DMSO.

Literatura

1. H. W. Spiess, *Adv. Polym. Sci.* **66**, 23 (1985).
2. R. G. Griffin, *Methods in Enzymol.* **72**, 108 (1981).
3. J. M. Polson, J. D. Fyfe and K. R. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **94**, 3381 (1991).
4. G. M. Penner, J. M. Polson, G. Ferguson and B. Kastner, *J. Phys. Chem.* **96**, 5121 (1992).
5. M. J. Duer, H. He, W. Kolodziejewski and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 1198 (1994).
6. M. J. Duer, J. Rocha and J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6867 (1992).
7. M. S. Greenfield, A. D. Ronemus, R. L. Vold, R. R. Vold, P. D. Ellis and T. E. Raiby, *J. Magn. Reson.* **89** (1987) and references therein.
8. T. M. Barbara, M. S. Greenfield, R. L. Vold and R. R. Vold, *J. Magn. Reson.* **69**, 311 (1986).
9. J. H. Kristensen, H. Bildsøe, H. J. Jakobsen and N. Ch. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **92**, 443 (1991).
10. R. J. Schadt, R. Y. Dong, E. Guenther and B. Blümmich, *J. Magn. Reson.* **96**, 393 (1992).
11. R. Poupko, Z. Olender, D. Reichert and Z. Luz, *J. Magn. Reson.* **106**, 113 (1994).
12. K. Mueller, R. Poupko, Z. Olender, D. Reichert and Z. Luz, 12th European Experimental NMR Conference, Oulu, Finland, 1994.
13. P. Knopik, L. Luczak, M. J. Potrzebowski, J. Michalski, J. Blaszczyk and M. W. Wieczorek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2749 (1993).



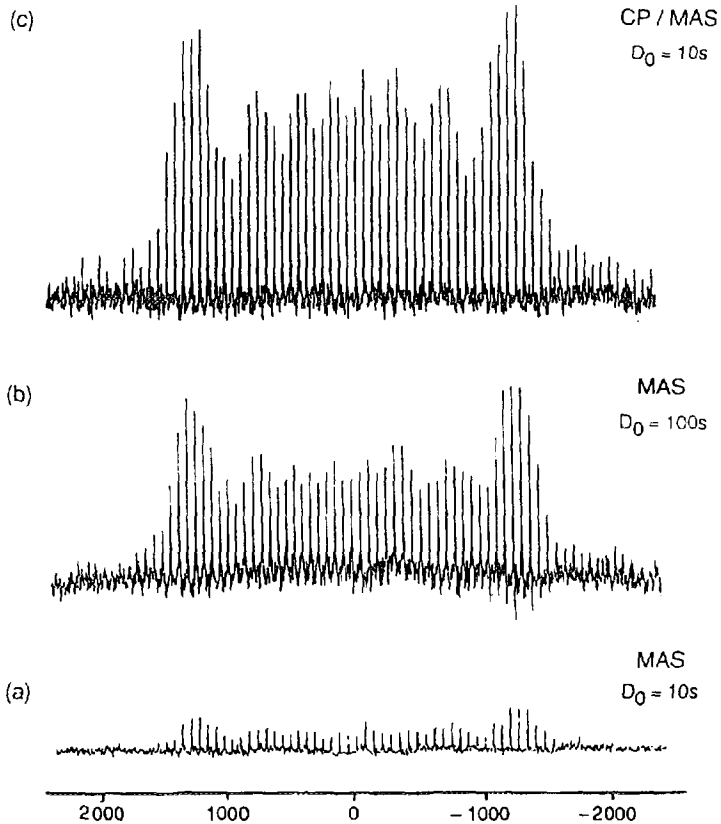
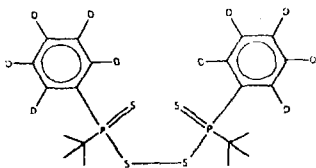
Rys. 1 Widma ^2H NMR mieszaniny $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ i $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$

a) widmo MAS sproszkowanej mieszaniny,

b) widmo ^1H - ^2H CP/MAS sproszkowanej mieszaniny,

c) widmo MAS stopionej mieszaniny $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ i $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$

d) widmo ^1H - ^2H CP/MAS stopionej mieszaniny $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ i $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_2$



Rys. 2 Widma 2H NMR disulfidu bis[*tert*-butyl(fenyl- d_5)tiofosfynylowego]
 a) widmo MAS $D_0 = 10s$, b) widmo MAS $D_0 = 100s$, c) widmo 1H - 2H CP/MAS
 $D_0 = 10s$

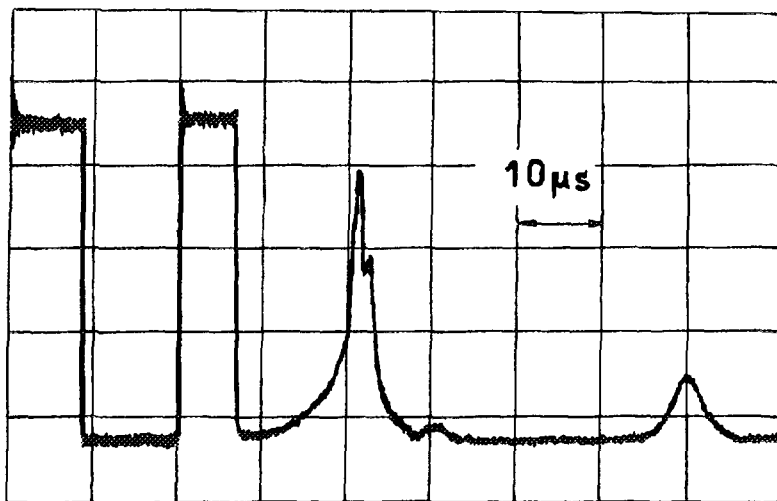
EFEKTY WIELOKWANTOWE I WIELOKROTNA STRUKTURA SYGNAŁÓW ECHA W MAGNETYKACH

G.M.Abieljaszew, W.N.Beršanekij, S.N.Poluijach
Katedra Doświadczalnej Fizyki, Uniwersytet, Simferopol 333036, Ukraina
M.Siergiejew

Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Słupsk 76-200

Rozwój wieloimpulsowej i wielokwantowej spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) znacznie zwiększył możliwości badania struktury i dynamiki substancji diamagnetycznych [1]. Ogromna różnorodność istniejących eksperymentalnych metod zwięzania widm NMR, otrzymania widm wielokwantowych oraz badania procesów relaksacji różnych koherentnych stanów wymaga spójnego impulsowego wzbudzenia układu spinowego. Takie impulsowe wzbudzenie jest poważnym problemem w przypadku uporządkowanych magnetycznie substancji (z powodu tzw. współczynnika wzmocnienia pola częstości radiowej, który, z reguły, jest silnie niejednorodny w całej próbce [2]), co z kolei nie pozwala przenieść osiągnięć impulsowej spektroskopii NMR diamagnetyków na obszar substancji uporządkowanych magnetycznie.

W pracach [3-6] wykazaliśmy, że wysokiej rozdzielności widm NMR w magnetykach można otrzymać nawet przy niespójnym wzbudzeniu impulsowym układu spinowego. Na przykład, dla kwadrupolowego jądra o spinie $I=3/2$ wykazano, że niejednakowe odległości jego poziomów energetycznych prowadzą do pojawienia się sygnału dwuimpulsowego echa spinowego w czasie $t=4\tau$ (τ - odstępow czasowy między impulsami) (Rys.1).



$$R_1 - \tau - R_2 \quad 2\tau \quad 4\tau$$

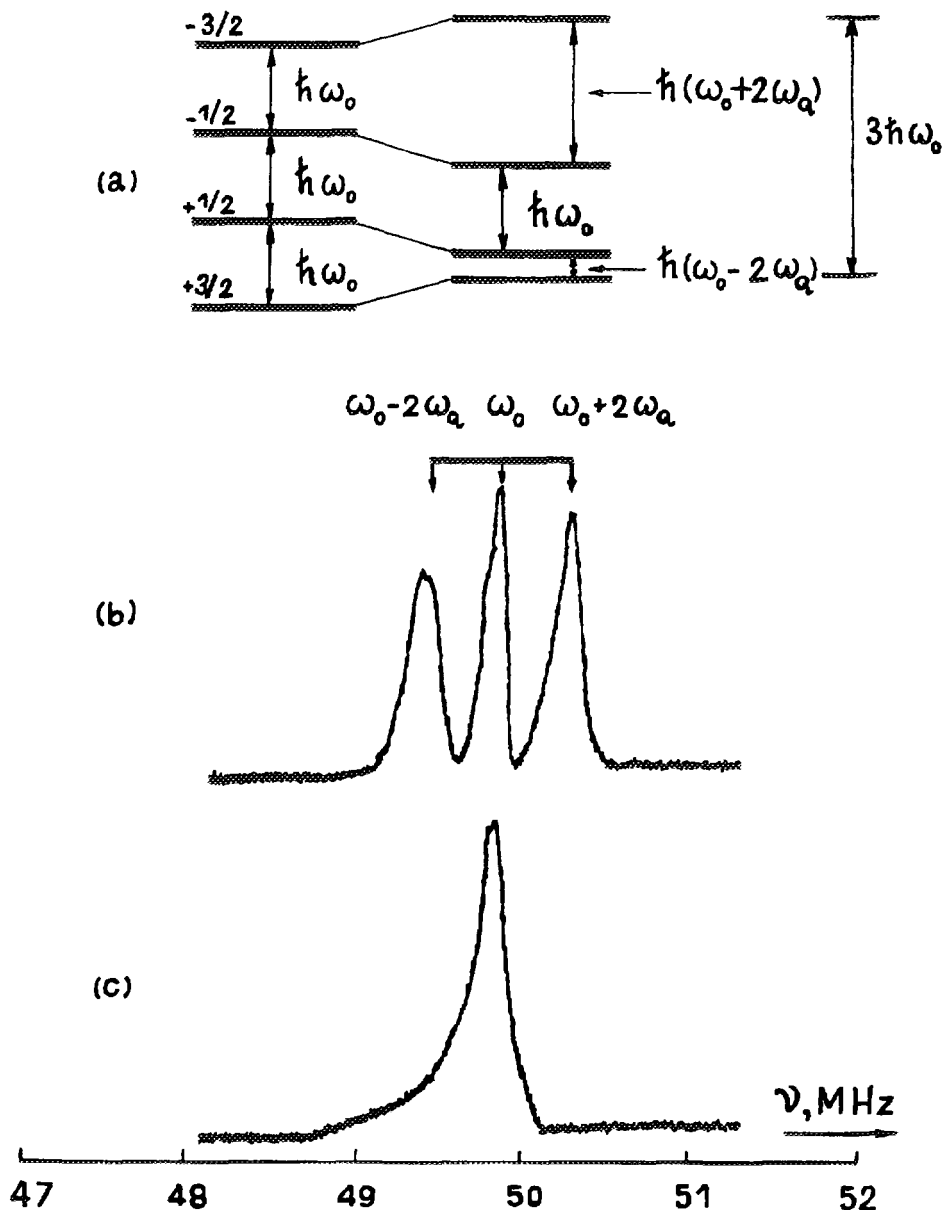
Rys.1. Oscylogram sygnałów echa przy 2τ i 4τ w CdCr_2Se_4 .
 $t_1=2t_2=2\mu\text{s}$, $\tau=20\mu\text{s}$, $t_i(i=1,2)$ - szerokość i-go impulsu.

Dodatkowy sygnał echa formowany jest w wyniku wielokwantowych (trójkwantowych efektów) i wykazuje niezwykle właściwości, a mianowicie: widmo NMR zarejestrowane za pomocą echa w chwili 4τ zawiera rozrzut częstości rezonansowych spowodowany przez nadsubtelne oddziaływania magnetyczne, podczas gdy widmo podstawowego sygnału echa w chwili 2τ powodowane jest przez kwadrupolowe i magnetyczne nadsubtelne oddziaływania (Rys.2). Aby zaobserwować maksymalny sygnał echa w chwili 4τ konieczne jest żeby pole powierzchni pierwszego impulsu $\omega_1 t_1$ (ω_1 - amplituda impulsu w jednostkach częstości) było dwa razy większe od pola powierzchni drugiego impulsu $\omega_2 t_2$. Maksymalną amplitudę echa obserwuje



PL9801071

się gdy $\omega_1 t_1 = 1,2 \pi$ oraz $\omega_1 t_1 = 0,6 \pi$. Optymalnemu wzbudzeniu echa przy 4τ

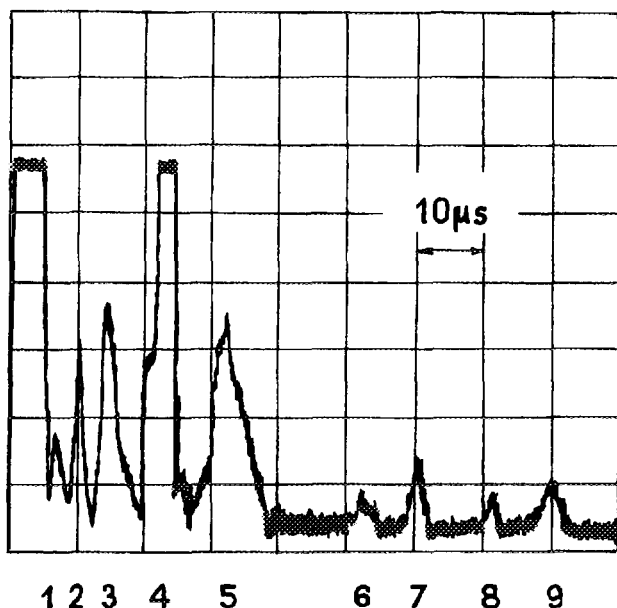


Rys.2. Widma NMR ^{51}Cr w CuCr_2Se_4 ($T=4,2\text{K}$).

a) schemat poziomów energetycznych jądra $I=3/2$; b) $V_{1t}(\nu)$ - widmo NMR zarejestrowane za pomocą sygnału echa przy $t=2\tau$; $t_2=2t_1=10 \mu\text{s}$, $\tau=90 \mu\text{s}$. c) $V_{2t}(\nu)$ - widmo NMR zarejestrowane za pomocą sygnału echa przy $t=4\tau$; $t_2=2t_1=0,8 \mu\text{s}$, $\tau=20 \mu\text{s}$.

odpowiadają amplitudy pola radiowego $\omega_1 = 1,75 \omega_0$ (ω_0 - stała oddziaływania kwadrupolowego). Ponieważ ω_1 w magnetykach jest efektywną amplitudą r.f.-impulsów ($\omega_1 = \{\omega_1'\}$, gdzie ζ - współczynnik wzmocnienia pola radiowego [2]), to osiągając optymalne warunki formowania echa przy 4τ ($t_1 = 2t_2$, $\omega_1 = 1,75\omega_0$) można pomierzyć współczynnik wzmocnienia pola radiowego ζ działającego na kwadrupolowe jądra $I=3/2$ w uporządkowanych magnetycznie próbkach.

Dla spinowych układów o $I=3/2$ obserwowaliśmy również dodatkowe sygnały echa, formujące się w chwilach nie będących całkowitą wielokrotnością τ (Rys.3) i które zachowują się zupełnie inaczej niż sygnały echo przy 2τ i 4τ . W odróżnieniu od sygnałów echa przy 2τ i 4τ dodatkowe sygnały echa zanikają znacznie szybciej i przy $\tau > 30 \mu s$ praktycznie nie są już obserwowane. Dokonana w [7,8] analiza wykazała, że w jądrowych układach spinów ($I=3/2$) pojawianie się dodatkowych sygnałów echa, również i przy $t > 4\tau$, silnie zależy od warunków wzbudzenia układu spinowego i jest związane ze skorelowanym charakterem kwadrupolowego i magnetycznego niejednorodnego poszerzenia linii widmowych NMR.



Rys.3. Oscylogram sygnałów echa w $HgCr_2Se_4$ ($T = 4,2 K$).

Sygnały echa : 1 - $(4/3)\tau$, 2 - $(3/2)\tau$, 3 - $(5/3)\tau$, 4 - 2τ , 5 - $(5/2)\tau$, 6 - $(7/2)\tau$, 7 - 4τ , 8 - $(9/2)\tau$, 9 - 5τ . Na rysunku przedstawiono wyłącznie drugi r.f.-impuls.

Wzajemna zależność kwadrupolowego i magnetycznego niejednorodnych poszerzeń linii widmowych NMR jest związana z rozrzutem kierunków elektronowego namagnesowania względem lokalnych osi symetrii. Analiza wykazała, że dodatkowe sygnały echa obserwują się przy $\omega_1 \approx \omega_0$ i $t_1 > t_2$.

Fluktuacje kwadrupolowego (ω_Q) i magnetycznego (ω_0) nadsubtelnych oddziaływań wywołują dodatkowe tłumienie, relaksację amplitud sygnałów echa [9]. Przy $\omega_1 < \omega_0$ w układzie spinowym $I=3/2$ formują się tylko sygnały echa przy $t=2\tau$. Otrzymaliśmy, że jeśli częstość zapełnienia r.f.-impulsów jest równa ($\omega_0 \pm 2\omega_Q$), tj. r.f.-impulsy wzbudzają tylko przejścia spektroskopowe $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, to relaksację amplitudy echa opisuje wzór

$$V_0(2\tau) = V_0(0) \bar{R}_\omega(\tau) \bar{R}_0(\tau), \quad (1)$$

gdzie relaksacyjne funkcje $\bar{R}_\omega(\tau)$ i $\bar{R}_0(\tau)$ są równe:

$$\bar{R}_\omega(\tau) = \exp\{-\sigma_\omega^2 \tau_\omega^2 [1 + 2(\tau/\tau_\omega) - (2 - \exp(-\tau/\tau_\omega))^2]\}, \quad (2a)$$

$$\bar{R}_0(\tau) = \exp\{-4\sigma_0^2 \tau_\omega^2 [1 + 2(\tau/\tau_\omega) - (2 - \exp(-\tau/\tau_\omega))^2]\}, \quad (2b)$$

dla Lorentz - Markowskiego procesu fluktuacji $\omega_0(t)$ i $\omega_0(t)$

$$\bar{R}_\omega(\tau) = \exp\{-2\sigma_\omega \tau_\omega [(\tau/\tau_\omega) - \ln(2 - \exp(-\tau/\tau_\omega))]\}, \quad (3a)$$

$$\bar{R}_0(\tau) = \exp\{-4\sigma_0 \tau_\omega [(\tau/\tau_\omega) - \ln(2 - \exp(-\tau/\tau_\omega))]\}. \quad (3b)$$

W (2) - (3) τ_ω i τ_0 są odpowiednio czasami korelacji fluktuacji $\omega_0(t)$ i $\omega_0(t)$.

Dla relaksacji amplitudy echa przy $t=4\tau$ otrzymaliśmy:

dla Gauss - Markowskiego procesu fluktuacji $\omega_0(t)$ i $\omega_0(t)$

$$V(4\tau) = V(0) \exp\{-3\sigma_\omega^2 \tau_\omega^2 [1 + 4(\tau/\tau_\omega) - (4 - 3\exp(-\tau/\tau_\omega)) \cdot (4 - \exp(-3\tau/\tau_\omega))]\}, \quad (4a)$$

dla Lorentz - Markowskiego procesu fluktuacji $\omega_0(t)$ i $\omega_0(t)$

$$V(4\tau) = V(0) \exp\{-6\sigma_\omega \tau_\omega [(\tau/\tau_\omega) - \ln(4 - \exp(-3\tau/\tau_\omega))/3]\}. \quad (4b)$$

Z (4) wynika, że fluktuacje $\omega_0(t)$ nie wywołują tłumienia amplitudy sygnału echa przy $t=4\tau$. Z porównania (1) ÷ (3) i (4) widać, że w odróżnieniu od sygnału echa 2τ sygnał echa 4τ zanika znacznie szybciej.

Dokonana analiza efektów wielokwantowych i wielokrotnej struktury sygnałów echa w uporządkowanych magnetycznie substancjach pokazuje, że wykorzystanie niespójnych dwuimpulsowych sekwencji pozwala rozdzielić magnetyczne i elektryczne nadsubtelne oddziaływania, ujawnić charakter niejednorodnego poszerzenia widma NMR, rozdzielić procesy relaksacyjne odpowiadające fluktuacjom magnetycznym i elektrycznym nadsubtelnych oddziaływań.

Literatura.

- [1]. R.R.Ernst, G.Bodenhausen, A.Wokaun. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. (Oxford University Press, 1990).
- [2]. E.A.Turov, M.P.Petrov. Nuclear Magnetic Resonance in Ferromagnets. (Holtstede-Wiley, New York, 1972).
- [3]. G.N.Abieljaszew, W.V.Bierżanski, M.Siergiejew, Ju.W.Piedotow, Pisma w ŻETF, 45 (1987) 34; ŻETF, 94 (1988) 227; Phys.Letters, 133A (1988) 263.
- [4]. G.N.Abieljaszew, W.N.Bierżanski, S.N.Poluljach, M.Siergiejew, Yu.W.Piedotow, ŻETF, 100 (1991) 1981.
- [5]. G.N.Abieljaszew, W.W.Malniew, W.N.Sielieznjew, M.Siergiejew, Yu.W.Piedotow Fizyka twardego ciała, 33 (1991) 1884.
- [6]. G.N.Abieljaszew, W.N.Bierżanski, S.N.Poluljach, M.Siergiejew, Fizyka twardego ciała, 34 (1992) 676.
- [7]. G.N.Abieljaszew, W.N.Bierżanski, M.Siergiejew, Yu.W.Piedotow, Pisma w ŻETF, 48 (1988) 619.
- [8]. G.N.Abieljaszew, W.N.Bierżanski, S.N.Poluljach, M.Siergiejew, ŻETF, 100 (1991) 1255.
- [9]. S.N.Poluljach, M.Siergiejew. ŻETF (1995) (przyjęto do druku).

Genowefa Ślósarek

Zakład Biofizyki Molekularnej, Instytut Fizyki

Uniwersytet im. A. Mickiewicza

ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

Badania podstawowe nad mięśniami prowadzone metodami naukowymi miały swój początek w drugiej połowie siedemnastego wieku [1]. W 1682 r. holenderski przyrodnik Antony van Leeuwenhoek (1632 - 1723) badając tkanki mięśni szkieletowych pod mikroskopem odkrył ich poprzeczne prążki. Dalszy rozwój tej dziedziny badań był jednak dość złożony [1,2]. Na uwagę zasługuje między innymi fakt, że wiele ciekawych obserwacji dotyczących mięśni, a opisanych w XIX wieku, uległo zapomnieniu. Były one potem odkrywane ponownie w XX wieku, po Drugiej Wojnie Światowej. Ilość zebranych danych doświadczalnych jakimi dysponujemy obecnie jest ogromna. Mimo to, do dzisiejszego dnia mechanizm skurczu mięśnia nie został opisany na poziomie atomowym. Intensywne prace prowadzone w oparciu o najnowsze techniki badawcze, jak mikroskopia elektronowa, nowoczesna krystalografia i spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, pozwolą zapewne na osiągnięcie tego celu już w niedalekiej przyszłości.

Budowa mięśni szkieletowych [3]

Tkanka mięśni szkieletowych zbudowana jest z włókien mięśniowych. Przy czym pojedyncze włókno mięśniowe to jedna komórka powstała z połączenia szeregu mioblastów. W związku z tym zawiera ona dużą liczbę jąder komórkowych rozłożonych na powierzchni, tuż pod błoną. Większą część komórki zajmuje natomiast wyspecjalizowany układ białek mięśniowych odpowiedzialny za skurcz mięśnia. Białka te tworzą formy włókniste zwane miofibrilami. Rozciągają się one wzdłuż całej komórki mięśniowej. Elementami strukturalnymi miofibryli są sarkomery. Pasma jasne w prążkowanym wzorze miofibryli znajdują się na obu końcach pojedynczego sarkomeru. Przedziela je linia Z, która stanowi jednocześnie granicę między dwoma sąsiadującymi sarkomerami. Na środku pasma ciemnego, znajdującego się w środkowej części sarkomeru biegnie linia M. Podstawowymi elementami tworzącymi sarkomer i pośrednio odpowiedzialnymi za zróżnicowanie pasm jasnych i ciemnych są odpowiednio filamenty cienkie i filamenty grube. Filamenty cienkie połączone są między sobą na linii Z i biegną wzdłuż osi sarkomeru, w kierunku linii M. Filamenty grube połączone są ze sobą na linii M i biegną równolegle do osi sarkomeru, w kierunku linii Z.

Podstawowym składnikiem filamentu grubego jest miozyna (m.cz. 510 kDa), natomiast podstawowym składnikiem filamentu cienkiego jest aktyna (m.cz. 42 kDa). Obe białka występują w komórce mięśniowej w postaci polimerów. Szczegółowa analiza wykazuje jednak, że budowa filamentów jest bardzo złożona. Dla przykładu w filamencie cienkim polimery aktyny oplecione są przez łańcuchy tropomiozyny (m.cz. 64 kDa), a co siedem jednostek aktyny pojawia się kompleks trzech białek troponiny (Tn-T m.cz. 30 kDa, Tn-I m.cz. 30 kDa i Tn-C m.cz. 18 kDa). Kompleks troponiny, a w szczególności troponina C, spełnia bardzo ważną rolę w procesie skurczu mięśnia. W chwili gdy cząsteczka troponiny C przyłącza jony Ca^{2+} wstrzykiwane do wnętrza komórki mięśniowej, mają miejsce złożone przemiany strukturalne w filamencie cienkim. Powodują one między innymi przesunięcie tropomiozyny względem aktyny. Możliwe jest wtedy bezpośrednie oddziaływanie aktyny z



miozyną, co stanowi podstawę mechanizmu skurczu mięśnia. W wyniku tego oddziaływania, połączonego z hydrolizą ATP, filamenty - gruby i cienki - przesuwają się względem siebie powodując w ten sposób wydłużanie lub skracanie komórki mięśniowej.

Analiza strukturalna białek mięśniowych

Już na podstawie tego bardzo uproszczonego i bardzo zwięzłego opisu komórki mięśniowej widać, że mamy tu do czynienia ze zbiorem białek o dużych masach cząsteczkowych. Tworzą one jednocześnie złożone układy supramolekularne, uwikłane w skomplikowane procesy wzajemnego oddziaływania. Analiza strukturalna na poziomie atomowym jest więc zagadnieniem bardzo skomplikowanym.

Największe osiągnięcia zanotowano tu posługując się metodami analizy rentgenograficznej. Rozwiązana została między innymi struktura krystaliczna troponiny C [4], aktyny w kompleksie z DNasą I [5] oraz w kompleksie z gelsoliną [6], a także struktura fragmentu S1 miozyny [7].

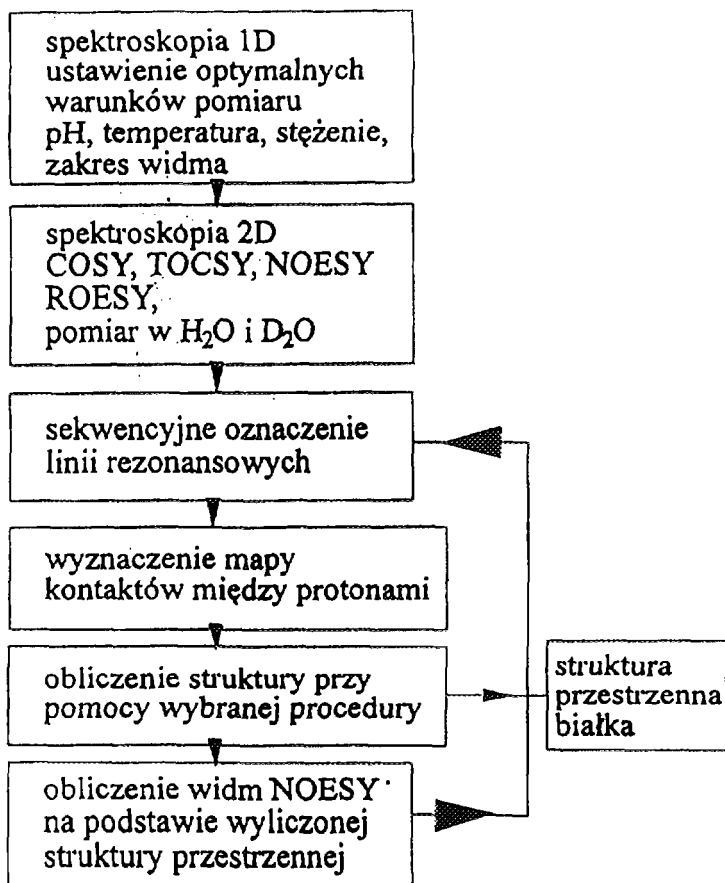
Zastosowanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego jest bardzo utrudnione ze względu na dużą masę cząsteczkową analizowanych makrocząsteczek. Posługując się znaną procedurą analizy strukturalnej, przedstawioną schematycznie na rysunku (Rys.1), możemy prowadzić badania dla białek o masie cząsteczkowej nie przekraczającej 10-12 kDa. Przy zastosowaniu skomplikowanej techniki znakowania izotopowego granicę tę można przesunąć do około 20 kDa. Tym samym badania nad białkami mięśniowymi przy wykorzystaniu spektroskopii MRJ są z konieczności fragmentaryczne. Oznacza to, że przedmiotem badań są fragmenty łańcuchów peptydowych poszczególnych białek lub też w pomiarach wykorzystywane są różnego rodzaju sondy molekularne umożliwiające rejestrację sygnałów od jąder rzadkich (np. jąder ^{19}F). Mimo tych trudności badania przy użyciu spektroskopii MRJ są prowadzone już od wielu lat [8].

Analiza dynamiki molekularnej polimeru aktyny

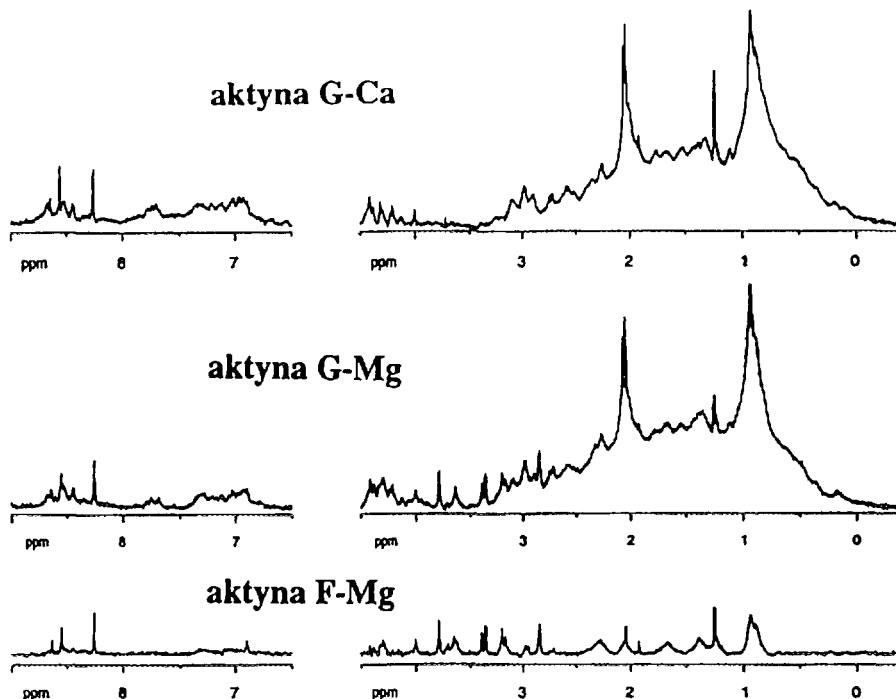
Przykładem analizy strukturalnej białek mięśniowych, prowadzonej przy wykorzystaniu spektroskopii MRJ, mogą być wykonane przez nas ostatnio badania dynamiki molekularnej polimeru aktyny. Celem tych badań było określenie wpływu jonu metalu dwuwartościowego na dynamikę molekularną białka.

Aktyna zbudowana jest z jednego łańcucha polipeptydowego (374 aminokwasy). Pojedyncza cząsteczka tego białka ma formę globularną. Tradycyjnie możemy tu wyróżnić cztery domeny. W środkowej części białka, w otoczeniu czterech wyróżnionych domen znajduje się kompleks ATP z jonem metalu dwuwartościowego - Mg^{2+} lub Ca^{2+} . W formie spolimeryzowanej białka w miejscu tym występuje kompleks metalu z ADP [9]. Widmo ^1H MRJ aktyny w formie globularnej (aktyny G) i w formie spolimeryzowanej (aktyny F) przedstawione jest na rysunku (Rys.2). Na podstawie analizy dużej ilości tego typu widm zarejestrowanych w różnych warunkach polimeryzacji białka stwierdziliśmy, że polimery aktyny z kompleksem ADPCa^{2+} mają znacznie sztywniejszą strukturę niż odpowiednie polimery z kompleksem ADPMg^{2+} .

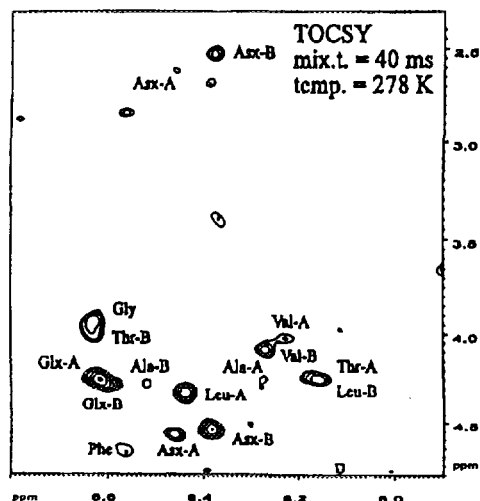
Stosunkowo wąskie linie rezonansowe ^1H MRJ, jakie udało się nam zarejestrować na widmach aktyny F-Mg, przypisaliśmy fragmentowi lub fragmentom łańcucha polipeptydowego o strukturze statystycznego kłębaka. Na podstawie widm TOCSY (Rys.3), zarejestrowanych dla aktyny F-Mg udało się określić rodzaj aminokwasów i odszukać odpowiedni fragment w sekwencji białka. Mieści się on w domenie 2 aktyny. Wynik ten znajduje swoje potwierdzenie między innymi w analizie komputerowej obrazów z mikroskopu elektronowego [10] oraz w komputerowej analizie drgań normalnych cząsteczki aktyny [11]. Związek między rodzajem jonu metalu w kompleksie z ADP a dynamiką domeny 2 na



Rys. 1. Uproszczony schemat procedury analizy strukturalnej białek prowadzonej metodą magnetycznego rezonansu jądrowego przy wykorzystaniu spektroskopii dwuwymiarowej.



Rys.2. Widma 1D aktyny G i aktyny F. Dla aktyny G-Ca stężenie 124 μM ; bufor : 1 mM Na_2HPO_4 , 0.2 mM ATP, 0.1 mM CaCl_2 , pH 8; dla aktyny G-Mg stężenie 75 μM ; bufor : 1 mM Na_2HPO_4 , 0.2 mM ATP, 0.1 mM MgCl_2 , 0.2 mM EGTA, pH 8; dla aktyny F-Mg - do buforu dodano 30 mM KCl; pomiary wykonano w temperaturze 278 K.



Rys.3. Fragment widma TOCSY aktyny F-Mg; stężenie 250 μM , bufor : 0.2 mM ATP, 0.1 mM MgCl_2 , 0.2 mM EGTA, 30 mM KCl, 1 mM Na_2HPO_4 , pH 7.1; temperatura - 278 K.

powierzchni polimeru wynika, według naszego modelu, z różnicy w koordynacji jonów Mg^{2+} i Ca^{2+} .

Przedstawione w tej pracy pomiary MRJ polimerów aktyny i analiza ich dynamiki molekularnej zostały przeprowadzone w Zakładzie Biofizyki Instytutu Badań Medycznych Maxa Plancka w Heidelbergu.

Literatura

1. D.M.Needham " Machina Carnis. The biochemistry of muscular contraction in its historical development " , Cambridge University Press, 1971
2. A.Huxley " Reflections on muscle " , Liverpool University Press, 1980
3. B.Alberts, D.Bray, J.Lewis, M.Raff, K.Roberts, J.D.Watson " Molecular biology of the cell" Garland Publishing Inc., New York, London, 1989
4. O.Herzberg, M.N.G. James. Nature **313**, 653-659, (1985)
5. W.Kabsch, H.G.Mannherz, D.Suck, E.F.Pai, K.C.Holmes Nature **347**, 37-44(1990)
6. P.J.McLaughlin, J.T.Gooch, H.G.Mannherz, A.G.Weeds Nature **364**, 685-692 (1993)
7. I.Rayment, W.R.Rypniewski, K.Schmidt-Base, R.Smith, D.R.Tomchick, M.M.Benning, D.A.Winkelman, G.Wesenberg, H.M.Holden Science **261**, 50-58 (1993)
8. A.Ribeiro, J.Parello, O.Jardetzky Prog.Biophys.mol.Biol. **43**, 95-160 (1984)
9. E.D.Korn, M.F.Carlier, D.Pantaloni Science **238**, 638-644 (1987)
10. A.Orlova, E.H.Egelman J.Mol.Biol. **232**, 334-341 (1993)
11. M.M.Tirion, D.benAvraham J.Mol.Biol. **230**, 186-195 (1993)

Karol Jackowski

Laboratorium Spektroskopii Cząsteczkowej, Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Stale ekranowania jąder obserwowane jako przesunięcia chemiczne NMR są niewątpliwie najbardziej czułymi parametrami badania struktury elektronowej molekuł. Oddziaływania międzymolekularne zmieniają stałe ekranowania praktycznie w każdym przypadku, gdy pomiar NMR wykonywany jest w próbce makroskopowej. Dokładna interpretacja widm NMR wysokiej zdolności rozdzielczej wymaga znajomości efektów międzymolekularnych towarzyszących mierzonym przesunięciom chemicznym[1].

Niezwykły postęp w rozwoju metod obliczeniowych chemii kwantowej sprawił, że aktualnie możliwe są obliczenia *ab initio* stałych ekranowania jąder dla średniej wielkości molekuł. Szczególnie dobrze nadają się do tego celu dwie metody - IGLO (ang. individual gauge for localized orbitals)[2] i GIAO (ang. gauge-invariant atomic orbital)[3], które pomijają korelację elektronów, ale umożliwiają obliczenia stałych ekranowania dla dużych układów molekularnych[4]. Udoskonalona ostatnio przez Wolińskiego, Hintona i Pulaya metoda GIAO[5] zyskała szczególnie szerokie zastosowanie, także w badaniach efektów międzymolekularnych. Wyniki uzyskane dla asocjatów wody[6], acetonitrylu[7,8] i amoniaku[9] dowodzą, że ta metoda kwantowo-mechaniczna daje wiarygodne wyniki, które mogą być wykorzystane w pracy badawczej. Modelowanie układów skondensowanych wymaga jednak obliczeń dla coraz bardziej złożonych asocjatów (supermolekuł), co może być w praktyce wykonane tylko w ograniczonym zakresie nawet przy użyciu dużych komputerów. Rozwiązanie tego problemu byłoby proste, gdyby efekty międzymolekularne w stałych ekranowania były addytywne. Odpowiednie obliczenia można byłoby wtedy sprowadzić do bardzo prostych badań oddziaływujących dimerów, a końcowy wynik byłby sumą zmian obserwowanych w dimerach. Wyniki otrzymane dla oddziaływań pomiędzy atomami argonu zdają się potwierdzać istnienie takiej addytywności[10].

Prezentowana tutaj praca jest poświęcona sprawdzeniu, czy zmiany stałej ekranowania ^{14}N w asocjatach amoniaku są addytywne. Tablica 1 zawiera wyniki obliczeń GIAO-CHF dla różnych struktur asocjacyjnych amoniaku otrzymane dwoma metodami. Pierwszy wynik pochodzi w każdym przypadku z obliczeń wykonanych dla całego kompleksu (supermolekuły). Drugi rezultat jest oszacowaniem na podstawie obliczeń wykonanych dla odpowiednich dimerów, w których badano kolejno wpływ wszystkich sąsiadów na molekułę centralną. Oszacowania dokonano zakładając całkowitą addytywność efektów międzymolekularnych, co w przypadku amoniaku wydaje się być szczególnie uzasadnione[11]. Otrzymane wyniki dla szeregu różnych struktur asocjacyjnych dowodzą, że addytywność efektów międzymolekularnych dla stałej ekranowania ^{14}N amoniaku rzeczywiście jest obserwowana, ale tylko z dokładnością do ok. 20%. Gorszy wynik obserwuje się tylko dla struktury $a\text{-(NH}_3)_n$, w której molekuła centralna tworzy 4 liniowe



Tablica 1. Zmiany ekranowania jąder ^{14}N i ^1H centralnej molekuly amoniaku w badanych układach asocjacyjnych obliczone metoda GIAO-CHF

Układ	σ_{N} [ppm]		σ_{H} [ppm]	
	obliczone ^a	oszacowane ^b	obliczone ^a	oszacowane ^b
a-(NH ₃) ₃ ^c	-2.06	-1.91	-1.91	-0.62
b-(NH ₃) ₃ ^d	-5.41	-5.25	-0.44	-0.28
c-(NH ₃) ₃ ^c	-3.32	-3.33	-0.21	-0.20
d-(NH ₃) ₃ ^f	-2.71	-3.14	-0.69	-1.33
a-(NH ₃) ₅ ^g	-0.56	-1.61	-1.62	-1.54
b-(NH ₃) ₅ ^h	-10.69	-10.53	-0.86	-0.86
bc-(NH ₃) ₅ ⁱ	-8.22	-8.58	-0.65	-0.64
bc-(NH ₃) ₆ ^j	-9.00	-9.82	-1.07	-1.04
bc-(NH ₃) ₇ ^k	-13.05	-13.86	-1.09	-1.06
d-(NH ₃) ₇ ^l	-7.59	-9.43	-2.16	-3.99
s1-(NH ₃) ₇ ^m	-8.70	-10.84	-1.85	-1.73
s2-(NH ₃) ₇ ⁿ	-7.84	-7.35	-0.32	-0.33
s-(NH ₃) ₁₃ ^o	-16.55	-18.20	-1.52	-1.40

^a) wyniki uzyskane dla supermolekuly; ^b) wyniki oszacowane na podstawie zmian ekranowania obliczonych dla dimerów; ^c) trwałe układy asocjacyjne molekul amoniaku, "a" przed nazwą układu odnosi się do struktur z wiązaniami wodorowymi N-H...N wzdłuż linii prostej, "b" wolne pary elektronowe azotu ułożone są antyrównolegle, "c" wolna para elektronowa azotu jest skierowana w stronę protonów sąsiedniej molekuly na osi symetrii C₃, "d" oznacza cykliczną strukturę z atomami N tworzącymi trójkąt równoboczny[11], "s" fragmenty struktury krystalicznej amoniaku w ciele stałym[9].

wiązania wodorowe. Taka struktura asocjacyjna może występować tylko niezwykle rzadko, gdyż każda wolna para elektronowa azotu musi być donorem elektronów dla 3 protonów innych molekuł amoniaku w fazie skondensowanej.

Podsumujmy wyniki tej pracy najbardziej złożonym przykładem $s\text{-(NH}_3\text{)}_{13}$, w którym centralna molekula NH_3 otoczona jest 12 molekułami sąsiednimi. Ekranowanie jądra azotu w pojedynczej molekułce NH_3 w fazie stałej wynosi 263.6 ppm[9]. W otoczeniu 12 molekuł ten parametr zmniejsza się do 247.1 ppm i jest to wynik dla supermolekuły. Korzystając z zasady addytywności i skromnych obliczeń dla odpowiednich dimerów otrzymujemy stałą ekranowania azotu równą 245.4 ppm (por. Tablica 1). Koresponduje to dobrze z pomiarem stałej ekranowania azotu w czystej cieczy 246.1 ppm[12]. Zasada addytywności efektów międzymolekularnych do stałej ekranowania azotu w układach podobnych do amoniaku może być wykorzystywana w pracy badawczej, jeżeli obliczenia odpowiednich parametrów dla supermolekuł są jeszcze niemożliwe. Do pewnego stopnia odnosi się to również do stałych ekranowania protonów, ale tutaj z natury rzeczy efekty są mniejsze i błąd względny oszacowań może być większy.

Wszystkie obliczenia stałych ekranowania zostały wykonane w Laboratorium Spektroskopii Cząsteczkowej przy użyciu komputera PC 486 z wykorzystaniem programu GIAO-CHF[5].

Literatura:

1. F.H.A.Rummen, NMR Basic Principles and Progress, **10** (1975) 1.
2. W.Kutzelnigg, Isr. J. Chem., **19** (1980) 193.
3. R.Ditchfield, Mol. Phys., **27** (1974) 789.
4. W.Kutzelnigg, U.Fleischer, M.Schindler, NMR Basic Principles and Progress, **23** (1991) 165.
5. K.Woliński, J.F.Hinton, P.Pulay, J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 8251.
6. J.F.Hinton, P.Guthrie, K.Woliński, J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 1604.
7. K.Jackowski, Chem. Phys. Lett., **194** (1992) 167.
8. K.Jackowski, J. Mol. Struct. (Theochem), **303** (1993) 239.
9. K.Jackowski, Solid State Nucl. Magn. Reson. **2** (1993) 265.
10. C.J.Jameson, A.C. de Dios, J. Chem. Phys., **97** (1992) 417.
11. M.M.Szcześniak, R.A.Kendall, G.Chałasiński, J. Chem. Phys., **95** (1991) 5169.
12. C.J.Jameson, A.K.Jameson, D.Oppusunggu, S.Wille, P.M.Burrell, J.Mason, J. Chem. Phys., **74** (1981) 81.

PRZESUNIĘCIE CHEMICZNE W ^{13}C NMR
WIELKOSC ADDYTYWNA CZY KORELATYWNA?

JANUSZ OSZCZAPOWICZ

Wydział Chemii UW, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Przesunięcie chemiczne w magnetycznym rezonansie jądrowym uważa się za wielkość addytywną. Przesunięcia chemiczne atomów węgla w związku o charakterze aromatycznym zawierającym określone podstawniki oblicza się dodając odpowiednie parametry podstawników do przesunięć chemicznych w niepodstawionym związku macierzystym.

Wartości tych parametrów zależą od samego podstawnika, jego położenia względem rozpatrywanego atomu węgla oraz od rozpuszczalnika, w którym rejestruje się widmo. Dla pochodnych benzenu zawierających więcej niż jeden podstawnik przesunięcia chemiczne oblicza się dodając inkrementy wszystkich podstawników. Analogicznie postępuje się w przypadku pochodnych pirydyny, gdzie przesunięcia chemiczne oblicza się z zależności:

$$\delta\text{C}(k) = \text{C}_k + \sum_{ik} \text{A}_{ik}(\text{R}_i)$$

Istotną wadą takiego podejścia jest stosowanie odrębnego zestawu parametrów dla nierównocennych miejsc podstawienia w każdym związku heterocyklicznym. Na przykład dla pochodnych pirydyny istnieją trzy zestawy (dla podstawienia w położeniach 2-, 3-, oraz 4-), a każdy zestaw zawiera osobne parametry addytywności dla kolejnych atomów węgla. W podobny sposób przewiduje się przesunięcia chemiczne dla innych związków heterocyklicznych stosując analogiczne zestawy parametrów.

Metoda addytywna wymaga uprzedniego oznaczenia wartości tych parametrów dla każdego układu heterocyklicznego, podstawnika, oraz miejsca podstawienia z widm odpowiednich monopodstawionych pochodnych,

Trudność tą można łatwo ominąć pamiętając, że różnica w przesunięciach chemicznych atomów węgla między związkiem podstawionym i niepodstawionym zależy przede wszystkim od trzech czynników:

- efektów polarnych podstawnika.
- liczby wiązań między podstawnikiem a danym atomem węgla.
- rodzaju związku heterocyklicznego



Efekty polarne podstawników są zawsze takie same, ale nie są jednakowo przenoszone przez wiązania w różnych układach. A zatem do przewidywania przesunięć chemicznych atomów węgla we wszystkich układach aromatycznych i heteroaromatycznych można posługiwać się tylko jednym, wspólnym zestawem parametrów pod warunkiem, że zamiast metody addytywnej zastosuje się metodę korelacyjną. W ten sposób można przewidywać przesunięcia chemiczne w związkach zawierających dowolne podstawniki, dla których nie rejestrowano uprzednio widm odpowiednich monopodstawionych pochodnych, a ponadto znacznie łatwiej dokonać prawidłowych przypisań.

W proponowanej metodzie do przewidywania przesunięć chemicznych atomów węgla we wszystkich sześciocząłonowych układach aromatycznych i heterocyklicznych stosuje się tylko jeden zestaw parametrów i ogólne równanie korelacyjne:

$$\delta C(k) = \delta^{\circ}C(k) + a_s^g \cdot A_g(R)$$

gdzie $\delta^{\circ}C(k)$ oznacza przesunięcie chemiczne atomu węgla k w niepodstawionym pierścieniu sześciocząłonowym; $A_g(R)$ jest t. zw. *parametrem addytywności*, otrzymanym z przesunięcia chemicznego w odpowiedniej monopodstawionej pochodnej benzenu (*ipso*, *orto*, *meta* lub *para*); zaś a_s^g jest współczynnikiem zależnym od miejsca podstawienia (s) w określonym układzie heterocyklicznym, oraz położenia (g) atomu k względem podstawnika R .

Na przykład dla 2-podstawionych pochodnych pirydyny dla atomu węgla C-2 należy stosować parametr addytywności *ipso*, dla C-3 *orto*, a dla C-5 *para*. Dla 3-podstawionych pochodnych pirydyny dla atomu węgla C-3 należy stosować parametr *ipso*, dla C-2 i C-4 *orto*, a dla C-6 *para*. Konsekwentnie w 4-podstawionych pochodnych pirydyny dla C-4 parametr *ipso*, a dla C-3 i dla C-5 *orto*.

Metodę korelacyjną sprawdzono na przykładzie dostępnych w literaturze widm szeregu związków heterocyklicznych. Wykazano, że dla 2-, 3-, oraz 4-podstawionych pochodnych pirydyny, mimo tego że dane literaturowe pochodziły z różnych źródeł, a zatem widma nie zawsze były rejestrowane w identycznych warunkach (stężenie, temperatura), istnieje dobra liniowa zależność między przesunięciami chemicznymi atomów węgla i parametrami wyprowadzonymi dla pochodnych benzenu. Różnice między wartościami oznaczonymi doświadczalnie a obliczonymi na podstawie równań korelacyjnych dla większości atomów nie przekraczają 1 ppm.

Dobre korelacje otrzymano również dla atomów węgla w sześcioczłonowych związkach heterocyklicznych zawierających dwa atomy azotu (pirymidyny i pirazyny), oraz w układach skondensowanych, takich jak np. pochodne naftalenu, chinoliny czy indolu.

Otrzymane wyniki dowodzą, że przesunięcie chemiczne nie jest wielkością addytywną. Efekty polarne podstawników w monopodstawionych pochodnych związków heterocyklicznych i benzenu mają ten sam charakter, a różnica polega na przenoszeniu tych efektów przez wiązania w pierścieniu.

Wartości parametru "a" dla atomów węgla w położeniu "ipso", "orto" lub "para" względem podstawnika są w pirydynach różne od jedności. Dla niektórych miejsc podstawienia różnice te są znaczne, np. ok. 0.6 dla C-2 w 2-podstawionych i ok. 0.8 dla C-2 w 3-podstawionych pochodnych pirydyny. Dla innych atomów węgla mają inne wartości, nadal różne od jedności. To wyjaśnia dlaczego odpowiednio "parametry addytywności" dla związków heterocyklicznych różnią się między sobą.

Dla atomów węgla w położeniu 1,3 względem podstawnika (odpowiadającym położeniu *meta* w benzenie) zmiany przesunięć chemicznych są niewielkie a zakres zmienności parametru $\Delta_g(R)$ wynosi tylko ok 2 ppm. Dlatego w tym przypadku dokładne oznaczenie wartości parametru "a" nie jest narazie możliwe.

Odchylenia od korelacji występujące dla niektórych związków są łatwo wytłumaczalne i mają kilka przyczyn. Można je podzielić na dwie kategorie: oddziaływania między- i wewnątrzcząsteczkowe (efekty steryczne i wiązania wodorowe), oraz błędy doświadczalne.

Między przesunięciami chemicznymi podawanymi przez różnych autorów występują niekiedy znaczne różnice. Są one najczęściej wynikiem protonodonorowych zanieczyszczeń w $CDCl_3$ albo nieprawidłowości przypisań. Jest sprawą oczywistą, że w takich przypadkach co najmniej jeden z zestawów danych jest niewiarygodny.

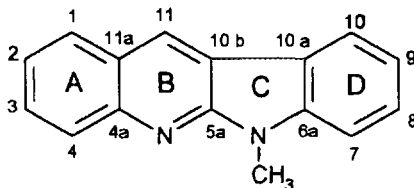
Dla prawidłowo zarejestrowanych i właściwie przypisanych widm wystąpienie różnic między przesunięciami chemicznymi otrzymanymi eksperymentalnie a obliczonymi metodą korelacyjną może być wskazówką występowania w badanym związku oddziaływań wewnątrz- lub międzycząsteczkowych.

Wstępne wyniki wskazują, że analogiczne, zunifikowane zestawy parametrów można będzie stosować dla heterocyklicznych układów pięcioczłonowych oraz dla sztywnych układów nasyconych.

SPEKTROSKOPIA ^1H I ^{13}C NMR 6,11-DIMETYLO-6*H*-INDOLO[2,3*b*]CHINOLINY I JEJ POCHODNYCH

Łukasz Kaczmarek, Lidia Kania i Krystyna Kamieńska-Trela
Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk,
Kasprzaka 44, 01-224 Warszawa

Kontynuując nasze badania nad pochodnymi indolochinoliny, które stanowią cenne potencjalne leki cytostatyczne, wykonaliśmy pomiary widm magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C 6,11-dimetylo-6*H*-indolo[2,3-*b*]chinoliny **1i** jej dziewięciu pochodnych:



2,6,11-trimetylo-	2	2,6,11-trimetylo-9-metoksy-	7
6,9,11-trimetylo-	3	2-metoksy-6,9,11-trimetylo-	8
2,6,9,11-tetrametylo-	4	2,9-dimetoksy-6,11-dimetylo	9
2-metoksy-6,11-dimetylo-	5	5-fluoro-6,11-dimetylo-	10
6,11-dimetylo-9-metoksy-	6		

Pełne przypisanie widm zostało dokonane na podstawie analizy widm jedno- i dwuwymiarowych, w tym widm węglowych z odsprężonymi i sprężonymi protonami, widm ^1H COSY, HETCOR i COLOC. Otrzymane wyniki zostały zebrane w tablicach 1-4. Tabela 1 zawiera przesunięcia chemiczne jąder ^{13}C NMR zaś tabela 2 protonów ^1H NMR. W tabelach 3 i 4 zestawiono stałe sprzężenia odpowiednio przez trzy wiązania i dalekiego zasięgu.

Otrzymane wyniki wskazują na silny wpływ podstawników znajdujących się w pozycji 2 na otoczenie. Wyraża się to m.in. w znacznie silniejszym przesłanianiu jądra atomu węgla w pozycji 1 po wprowadzeniu grup metoksyłowych (ok. 20 ppm w pochodnych **5**, **8** i **9**) podczas gdy typowa wartość efektu β dla grupy metoksyłowej w układach aromatycznych wynosi zaledwie ok. 14 ppm.



PL9801075

Tabela 1. Wartości przesunięć chemicznych jąder ^{13}C (w ppm) dla 6,11-dimetylo-6*H*-indolo[2,3-*b*]chinoliny **1** i jej pochodnych 2-10

Carbon atom No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	123.43	122.56	123.47	122.45	102.18	123.44	122.66	102.18	101.86	107.33 ^{b)}
2	121.77	131.13	121.65	130.83	154.70	121.55	131.10	155.00	154.33	158.32 ^{c)}
3	127.74	130.06	127.72	129.84	120.16	127.78	130.25	120.43	120.08	118.20 ^{d)}
4	127.66	127.39	127.42	127.27	129.06	127.48	127.43	129.26	128.78	143.31 ^{c)}
4a	145.99	144.74	145.92	144.35	141.99	145.98	144.70	142.23	141.79	151.78
5a	151.18	151.09	151.39	151.17	150.55	151.36	151.56	151.35	150.56	142.73
6a	141.78	141.93	139.89	139.97	142.13	136.34	136.83	140.78	136.50	142.73
7	107.56	107.68	107.21	107.17	107.85	107.68	108.00	107.98	107.78	108.41
8	126.41	126.43	127.55	127.29	126.67	113.44	113.70	128.14	113.66	127.56
9	118.98	118.99	128.07	127.91	119.04	153.09	153.38	128.69	153.12	119.79
10	122.67	122.83	122.98	123.01	123.04	107.56	108.08	123.75	107.83	123.57
10 a	120.55	120.79	120.58	120.74	120.73	120.78	121.29	121.19	120.77	120.80
10 b	115.27	115.42	115.35	115.34	115.68	115.25	115.63	116.29	115.43	116.69
11	137.76	137.34	137.67	137.03	136.66	137.82	137.58	137.10	136.50	137.74 ^{d)}
11 a	123.37	123.38	123.32	123.24	124.02	123.01	123.23	124.33	123.45	124.21 ^{b)}
2-Me	—	21.49	—	21.41	—	—	21.53	—	—	—
9-Me	—	—	21.17	21.17	—	—	—	21.52	—	—
11-Me	14.05	14.27	14.15	14.16	14.60	13.90	14.30	15.16	14.26	15.06
2-OMe	—	—	—	—	55.16	—	—	55.50	55.71	—
9-OMe	—	—	—	—	—	55.46	55.82	—	55.25	—
6-NMe	26.60	26.84	26.68	26.74	26.98	26.60	27.01	27.47	26.86	27.40

a) stężenie roztworu w CDCl_3 0.5 M; b) $^2\text{J}(1\text{-F}) = 22.5 \text{ Hz}$; c) $^1\text{J}(2\text{-F}) = 241.7 \text{ Hz}$; d) $^2\text{J}(3\text{-F}) = 25.4 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(4\text{-F}) = 8.8 \text{ Hz}$; $^4\text{J}(11\text{-F}) = 5.5 \text{ Hz}$; $^3\text{J}(11\text{a-F}) = 8.9 \text{ Hz}$

Tabela 2. Wartości przesunięć chemicznych jąder ^1H dla 6,11-dimetylo-6H-indolo[2,3-b]chinoliny **1** i jej pochodnych **2-10** (w ppm).

	1 ^{a/}	2 ^{a/}	3 ^{b/}	4 ^{a/}	5 ^{b/}	6 ^{b/}	7 ^{b/}	8 ^{b/}	9 ^{b/}	10 ^{b/}
H1	8.19	7.70	8.20	7.55	7.13	7.79	7.95	7.40	7.42	7.68
H2	7.47	—	7.47	—	—	7.23	—	—	—	—
H3	7.72	7.50	7.70	7.34	7.34	7.54	7.54	7.37	7.39	7.42
H4	8.13	8.01	8.12	7.85	7.97	7.93	8.01	8.01	8.01	8.02
H7	7.36	7.12	7.29	6.82	7.15	6.72	7.29	7.24	7.28	7.30
H8	7.55	7.43	7.38	7.05	7.44	6.81	7.18	7.34	7.18	7.52
H9	7.30	7.19	—	—	7.19	—	—	—	—	7.25
H10	8.22	7.79	8.06	7.53	8.02	7.20	7.80	8.01	7.79	8.14
2-Me	—	2.55	—	2.40	—	—	2.59	—	—	—
9-Me	—	—	2.58	2.34	—	—	—	2.15	—	—
11-Me	3.11	2.77	3.16	2.57	2.75	2.49	3.12	2.55	3.07	2.95
2-OMe	—	—	—	—	3.89	—	—	3.96	3.98	—
9-OMe	—	—	—	—	—	3.68	3.95	—	3.95	—
6-NMe	3.92	3.71	3.93	3.53	3.70	3.42	3.92	3.87	3.90	3.83

a/ Roztwór 0.2 M w CDCl_3

b/ Roztwór 0.05 M w CDCl_3

Tabela 3. Wicynalne stałe sprzężenia, $^3J(\text{H,H})$, w 6,11-dimetylo-6H-indolo[2,3-b]chinolinie **1** i jej pochodnych **2-10** (w Hz).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$^3J(1-2)$	8.45	—	8.45	—	—	8.41	—	—	—	a/
$^3J(2-3)$	6.73	—	6.73	—	—	6.66	—	—	—	b/
$^3J(3-4)$	8.45	8.53	8.46	8.52	9.10	8.41	8.57	9.04	9.10	9.20
$^3J(7-8)$	8.10	8.05	8.14	8.07	8.07	8.58	8.73	8.14	8.66	8.14
$^3J(8-9)$	7.31	7.32	—	—	7.32	—	—	—	—	7.30
$^3J(9-10)$	7.79	7.79	—	—	7.79	—	—	—	—	7.77

a/ stała sprzężenia z fluorem: $^3J(1-\text{F}) = 10.7$ Hz

b/ stała sprzężenia z fluorem: $^3J(3-\text{F}) = 7.86$ Hz

Tabela 4. Stałe sprzężenia proton-proton przez cztery i pięć wiązań w 6,11-dimetylo-6H-indolo-[2,3-b]chinolinie 1 i jej pochodnych 2-10 (w Hz).

$^4J(H,H)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 ^{a/}
1-3	1.44	1.97	1.44	1.96	2.79	1.42	1.97	2.75	2.75	2.84
2-4	1.32	—	1.33	—	—	1.30	—	—	—	—
7-9	1.05	1.03	—	—	1.04	—	—	—	—	1.03
8-10	1.17	1.17	1.66	1.68	1.16	2.48	2.49	1.66	2.46	1.17
1-2Me	—	1.03	—	1.03	—	—	0.40	—	—	—
8-9Me	—	—	0.77	0.70	—	—	—	0.70	—	—
10-9Me	—	—	b/	1.39	—	—	—	1.66	—	—
2Me-3	—	0.52	—	0.55	—	—	0.52	—	—	—
$^5J(H,H)$										
1-4	0.63	b/	0.63	b/	b/	0.61	b/	0.53	0.38	0.46
7-10	b/	b/	b/	b/	b/	b/	0.54	b/	b/	b/

a/ stała sprzężenia z fluorem: $^4J(4-F) = 5.63$ Hz.

b/ nie zaobserwowano

Część eksperymentalna

Wszystkie opisane w niniejszej pracy widma NMR zostały wykonane w roztworach chloroformowych na aparacie Bruker AM 500 z częstością 500 i 125 MHz odpowiednio dla jąder 1H i ^{13}C .

Literatura

1. W. Peczyńska-Czoch, F. Pognan, Ł. Kaczmarek i J. Boratyński
J. Med.Chem., 37, 3503 (1994).
2. K. Kamińska-Trela, L. Kania i Ł. Kaczmarek,
J. Mol. Struct., zaakceptowane do druku, 1995.
3. K. Kamińska-Trela, L. Kania i Ł. Kaczmarek,
Materiały XXVI Ogólnopolskiego Seminarium MRJ i jego zastosowań, 1993, str. 342 oraz 347.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach grantu KBN, nr 2 0622/91/01

Badania modelowych selenków fosfin z wykorzystaniem spektroskopii MRJ w ciele stałym. Anizotropia sprzężenia J fosfor-selen

*Marek J. Potrzebowski, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, PAN,
90-362 Łódź, Sienkiewicza 112*

*Gisbert Grossmann, Institute for Analytical Chemistry, Technical University Dresden,
Mommsenstrasse 13, D-01062 Dresden, Germany*

Organiczne i nieorganiczne chalkogeny fosforu stanowią interesującą klasę związków z uwagi na ich aplikacyjny charakter jak i możliwość wykorzystania jako modeli do badań strukturalnych techniką Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (MRJ) w ciele stałym. Metoda ta okazała się niezwykle przydatna w analizie struktury, składu i agregacji nowej generacji szkieł zbudowanych na bazie siarczków lub selenków fosforu¹. Szczególnie zainteresowanie towarzyszy połączeniom fosfor-selen, gdyż oba te jądra mogą być bezpośrednio rejestrowane przy pomocy MRJ mimo, że naturalne wzbogacenie izotopu Se-77 wynosi tylko 7.58%.

W prezentowanym komunikacie przedstawione są wyniki badań nad selenkami trimetylo- i trifenylofosfiny z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii MRJ z wirowaniem próbki pod kątem magicznym (eksperyment CP/MAS) i pomiarów statycznych (eksperyment CPECHO). Analizie zostały poddane połączenia o naturalnym wzbogaceniu w Se-77 jak i wzbogacone w Se-77 do 70%. Na podstawie wykonanych pomiarów oszacowane zostały wartości głównych elementów tensora dipolarno\przesunięcia chemicznego T_{ii} dla jąder ^{31}P i ^{77}Se . Wnikliwa analiza widm $m = +1/2$ i $m = -1/2$ ^{31}P CP/MAS dla próbki ^{77}Se (70%) i znajomość parametrów T_i^+ oraz T_i^- umożliwiła ocenę anizotropii sprzężenia spin-spin ΔJ fosfor-selen na podstawie zależności^{2,3}

$$\Delta T_i = T_i^+ - T_i^- = R_{eff} - J_{iso} = R_{DD} - \Delta J/3 - J_{iso}$$

$$R_{eff} = R_{DD} - \Delta J/3$$

$$R_{DD} = (\mu_0/4\pi)\gamma_P\gamma_{Se}(\hbar/2\pi)(r_{P-Se}^{-3})$$

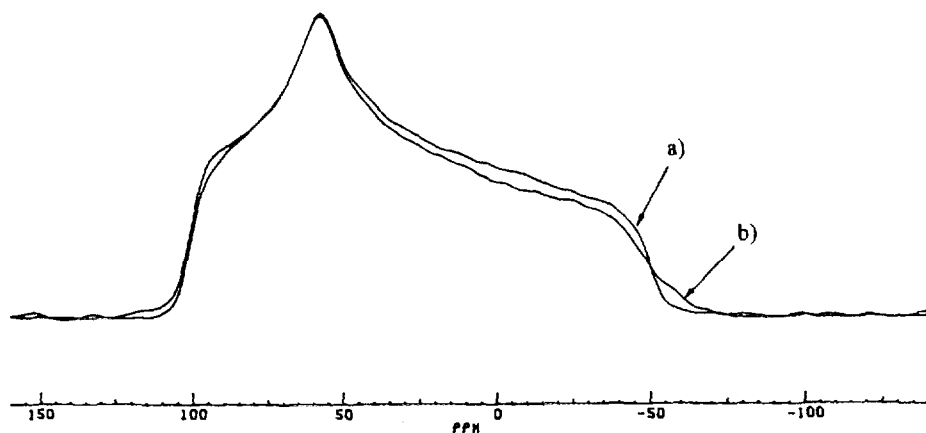


gdzie R_{eff} jest efektywną stałą sprzężenia dipolarnego a R_{DD} jest teoretycznie policzoną wartością dipolarnej stałej sprzężenia, J_{iso} wartością izotropową sprzężenia spin-spin. Obliczone wartości posłużyły do analizy kształtu linii widma statycznego ^{31}P MRJ zarejestrowanego przy pomocy sekwencji CPECHO dla izolowanej pary spinowej ^{31}P - ^{77}Se .

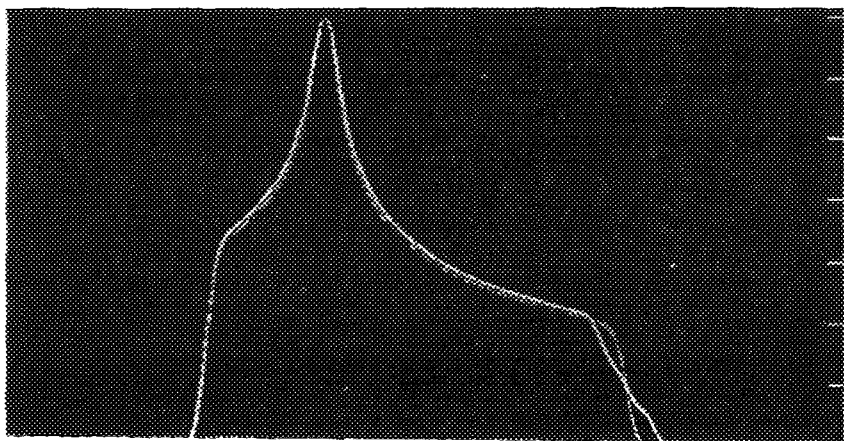
Rys 1 przedstawia widma ^{31}P CPECHO MRJ selenku fosfiny trifenylowej o wzbogaceniu naturalnym i z zawartością ^{77}Se ok. 70%. Różnice w kształcie linii obu widm choć niewielkie są wyraźne. Rys 2 przedstawia symulowane widma⁴ dla obu przypadków przy założeniu, że T_{33} element jest zorientowany wzdłuż wiązania $\text{P}=\text{Se}$ natomiast element T_{11} leży w płaszczyźnie wiązania C-P. Wartość anizotropii sprzężenia J fosfor-selen wyrażona wzorem $\Delta J = J_{\parallel} - J_{\perp}$ została oszacowana na poziomie 700 Hz. Duża zbieżność widma symulowanego i eksperymentalnego sugeruje poprawność rozwiązania i trafny wybór orientacji głównych elementów tensora T_{ij} względem struktury molekularnej. Dane eksperymentalne zostały porównane z obliczeniami teoretycznymi metodą *ab initio* z wykorzystaniem programu IGLO.

Literatura;

- 1) D. Lathrop, H., Eckert, *Phys. Rev. B*, **43**, 7279, 1991
- 2) K.W. Zilm, D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 2913, 1981
- 3) R. K. Harris, K. J. Packer, A. M. Thayer, *J. Magn. Reson.* **62**, 284, 1985
- 4) W. P. Power, R. E., Wasylishen, , In chapter *NMR Studies of Isolated Spin Pairs*, p. 1, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Webb, G., A., Ed., Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, Vol. 23, 1991.



Rys 1. Widmo 121.49 MHz ^{31}P CPECHO selenku trifenylofosfiny dla próbki o wzbogaceniu naturalnym w Se-77 (a) i próbki o 70% wzbogaceniu w Se-77 (b)



Rys 2. Widma symulowane ^{31}P selenków trifenylofosfiny przy założeniu że element T_{33} jest zorientowany wzdłuż wiązania $\text{P}=\text{Se}$ a T_{11} leży w płaszczyźnie wiązania $\text{P}-\text{C}$. Anizotropia sprzężenia spin-spin $^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}$ została oszacowana na poziomie 700 Hz.

Nowe metody półempiryczne chemii kwantowej TNDO w zastosowaniu do symulacji przesunięć, sprzężeń i widm NMR.

dr Mirosław Sopek
Instytut Techniki Radiacyjnej
Politechnika Łódzka

i
Laboratorium Graficznych Technik Komputerowych MAKO-I.AB
ul. Piotrkowska 102a
90-026 Łódź

e-mail: sopekmir@mitr.p.lodz.pl, mako@beta.nask.lodz.pl

Streszczenie

Referat prezentuje podstawowe idące nowo opracowanych metod półempirycznych chemii kwantowej. Metody te to TNDO/1 (Typed Neglect of Differential Overlap version 1) - oparta na formalizmie metody CNDO oraz TNDO/2 (Typed Neglect of Differential Overlap version 2) oparta na formalizmie metody INDO. Zastosowana w tych metodach specjalna, "czuła" na otoczenie chemiczne parametryzacja usuwa powszechnie znaną niezdolność półempirycznych schematów chemii kwantowej do akceptowalnego przewidywania przesunięć chemicznych. W rezultacie otrzymano praktyczny schemat obliczeniowy zdolny do przewidywania wszystkich istotnych dla spektroskopii NMR wielkości: przesunięć, sprzężeń i widm jedynie na podstawie struktury geometrycznej molekuł.

1. Tradycyjne zastosowania metod chemii kwantowej w analizie NMR

Próby obliczania istotnych dla spektroskopii NMR wielkości fizycznych znane są od wczesnych lat sześćdziesiątych. Podstawowy formalizm zwany wtedy Molekularną Teorią Diamagnetyzmu opracował J.A. Pople¹. Podstawą metody Pople'a było założenie o potrzebie modyfikacji bazy orbitali atomowych używanych we wszystkich metodach półempirycznych. Modyfikacja ta jest konieczna ze względu na fakt, że w obecności pola magnetycznego zarówno sama baza jak i współczynniki rozwinięcia orbitali molekularnych przestają być niezmiennicze względem położenia w przestrzeni. Tak więc orbitale atomowe stosowane w rozwinięciach LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) zastępują orbitale niezależne od kalibracji zwane GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbitals). Orbitale te można otrzymać z orbitali ϕ_i za pomocą skalowania:

$$\chi_i = \phi_i \exp\left(-\frac{ie}{\hbar c} \bar{A}_i \bar{r}\right),$$

gdzie $\bar{A}_i$ jest potencjałem wektorowym pola magnetycznego $\bar{B}$ ($\bar{B} = \text{rot} \bar{A}$) na jądrze i .

¹J.A. Pople, J.Chem.Phys. 37 (1962) p. 53



Następnym krokiem metody była separacja stałej (a dokładniej – tensora) na część dia- i paramagnetyczną* :

$$\hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i^d + \hat{\sigma}_i^p,$$

Obliczanie części diamagnetycznej nie sprawiło problemów albowiem zawierało sumowanie prostych elementów macierzowych wymnożonych przez macierz gęstości. Nicco gorzej było z częścią paramagnetyczną. W pracy Pople i wielu pracach po niej następujących zaproponowano wyrażenie zawierające sumowanie po wszystkich orbitalach, w tym również wirtualnych. Było to niewygodne gdyż wymagało wyznaczania stanów wzbudzonych. Ponieważ stany te nie mogły być dokładnie wyznaczone w metodach półempirycznych – rezultaty obliczeń były nie najlepsze. W latach następnych metodę Pople'a znacznie poprawiono wprowadzając szeregi perturbacyjne, których celem było wyznaczenie orbitali molekularnych zaburzonych polem magnetycznym. Ukazało się wiele prac^{2,3,4,5,6}, w których opisano metodę i zastosowanie takiego sposobu obliczania paramagnetycznych wkładów do stałej ekranowania. Wyniki były lepsze ... ale nadal były bardzo dalekie od rzeczywistości. Na szczęście nieco lepiej sprawa miała się ze sprężeniami. Oczywiście pojawiły się też prace, w których opisany powyżej formalizm połączono z obliczeniami *ab-initio*⁷, ale do dziś wielkość układów jakie można badać *ab-initio* są ograniczone nawet dla tak zaawansowanych technik jak metody DFT.

Istotą słabości klasycznych metod półempirycznych była parametryzacja, która mogła nawet dość dobrze dopasować wyniki obliczeń do eksperymentalnych wartości ciepła tworzenia czy też ekranowania. Wyjaśnienie tego faktu jest bardzo proste i wywodzi się z samych „filozoficznych” podstaw metod NMR, w których kluczową rolę w określaniu własności danego indywiduum chemicznego odgrywa jego otoczenie. Oznacza to w największym skrócie, że np. atom węgla innemu atomowi węgla nierówny, a dwa protony w różnym otoczeniu będą miały zupełnie różne własności. Tymczasem we wszystkich dotychczasowych metodach półempirycznych parametry dla danego elementu były unikalne. We wszystkich ... z wyjątkiem TNDO.

2. Istota metod TNDO

Zanim przejdę do opisanie metody TNDO, krótkie przypomnienie z historii chemii obliczeniowej. Jej początki wyznaczyła bowiem mechanika molekularna i klasyczne pola siłowe. Czemu zawdzięczała swój sukces? Właśnie parametryzacji. W metodzie tej oddziaływanie atomu węgla powiązanego z innymi wiązaniami pojedynczymi jest zupełnie inne od oddziaływania tegoż atomu węgla tworzącego pierścień benzenu! Staranne opracowanie wielu popularnych pól siłowych od MM2⁸ począwszy na CHARMM⁹ skończywszy pozwoliło w ramach mechaniki klasycznej potężnie rozwinąć takie dziedziny chemii jak np. analizę konformacyjną.

* W oryginalnej pracy Pople'a rozbija się tensor ekranowania dodatkowo na wkłady lokalne i nielocalne, a ostateczny wzór (skalary), składający się z trzech wyrażeń ma postać:

$$\sigma^A = \left(\frac{e^2}{3mc^2} \right) \sum_j P_{jj} (r^{-1})_{jj} - 2N^{-1} \langle r^{-3} \rangle_A \chi^A_p - \frac{1}{3} N^{-1} \sum_{B \neq A} \chi^B_{xy} R^{-4}_{AB} (R^2_B \delta_{yx} - 3R_{By} R_{Bx})$$

² R. Ditchfield, D.P. Miller, and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 54 (1970), 4186.

³ P. D. Ellis, G. E. Maciel, and J. W. Melver, Jr. J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 4069.

⁴ F. Vauthier, S. Odier, and F. Tonnard, Can. J. Chem. 60 (1982), 957.

⁵ F. Vauthier, S. Fliszar, F. Tonnard, and S. Odier, Can. J. Chem. 61 (1983), 1417.

⁶ I. Ando and G.A. Webb, "Theory of NMR Parameters", Academic Press (1983).

⁷ K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 (1990)

⁸ N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 99, 8127 (1977)

⁹ B.R. Brooks et al., J. Comp. Chem. 4, 187 (1983)

Metoda TNDO jest przeniesieniem idei typów atomowych na grunt metod półempirycznych.

TNDO - Typed Neglect of Differential Overlap została opracowana przez N.S. Ostlunda (uczeń J.A. Pople's) i Y. Guo. Posiada dwie wersje:

— TNDO/1 (Typed Neglect of Differential Overlap version 1) - oparta na formalizmie metody CNDO, oraz

— TNDO/2 (Typed Neglect of Differential Overlap version 2) oparta na formalizmie metody INDO.

Metody te wprowadzają na miejsce elementu chemicznego (atomu) pojęcie typu elementu, które w ogólności może być inny w zależności od otoczenia chemicznego. I tak np. węgiel w obecnej implementacji TNDO występuje aż w 20 różnych typach elementu „Carbon”. Ogromnego znaczenia nabiera teraz parametryzacja, która może być nadzwyczaj czuła i dokładna.

Wykonana w aktualnej implementacji parametryzacja¹⁰ zawiera współczynniki dopasowane według funkcji celu jaka zawierała przesunięcia chemiczne kilkuset związków.

Jest faktem, że takie sformułowanie metody odbiera jej atut uniwersalności. Ale czy „normalne” metody półempiryczne są naprawdę uniwersalne? Wiadomo bowiem, że do konkretnego problemu musimy starannie dobierać metodę i nie możemy np. dokonać dobrej optymalizacji geometrii metodą dopasowaną do obliczeń widm UV!

3. Obliczanie przesunięć (ekranowania)

W części tej naszkicuję podstawowy formalizm stosowany przy obliczaniu widm metodami TNDO.

Oddziaływanie jądrowego momentu magnetycznego opisuje Zeemanowska zmiana energii w polu magnetycznym $\vec{B}$:

$\Delta E = -\vec{\mu}_A \vec{B}$, gdzie $\vec{\mu}$ jest jądrowym momentem magnetycznym

Uwzględniając efektywne pole magnetyczne jądra powstające na skutek ekranowania przez gęstość ładunku elektronowego zmianę energii możemy zapisać:

$\Delta E = -\vec{\mu}_A \vec{B} + \vec{\mu}_A \hat{\sigma}^A \vec{B}$, gdzie $\hat{\sigma}^A$ jest tensorem ekranowania jądra A.

A zatem tensor ekranowania może być zapisany jako pochodna drugiego rzędu:

$$\sigma_{\beta\gamma}^A = \left[\frac{\partial E(B^0, \mu_A)}{\partial B^\beta \partial \mu_{A\gamma}} \right]_{B^0, \mu_{A\gamma}=0}$$

4. Obliczanie sprzężeń spin-spin

5. Obliczanie widma

6. Szczegóły implementacyjne

7. Przykłady pewnych obliczeń

¹⁰ „HyperNMR – NMR Spectrum Prediction Software” – HyperCube, Inc. May 1994

**BADANIA IŁOŚCIOWE METODĄ EPR (DOZYMETRIA SPINOWA)
CIAŁ STAŁYCH I PROCESÓW ZACHODZĄCYCH NA ICH
POWIERZCHNI**

Krystyna Dyrek, Andrzej Rokosz, Alina Madej

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Ciała stałe są częstym obiektem badań metodą EPR. Ze względu na czułość tej metody ($10^{10} - 10^{11}$ spinów w próbce przy szerokości sygnału $\Delta B_{pp} \leq 0.1$ mT) nawet śladowe ilości centrów paramagnetycznych (defektów sieciowych, jonów metali przejściowych, nieorganicznych lub organicznych rodników) wystarczają, aby uzyskać mierzalny sygnał EPR. Stosowanie cząsteczek-sond, które same są rodnikami lub stają się nimi pod wpływem oddziaływania z powierzchnią ciała stałego, poszerza te możliwości na diamagnetyczne ciała stałe.

Analiza sygnału EPR dostarcza ważnych informacji o strukturze elektronowej paramagnetycznych centrów, typie i sile oddziaływań z otoczeniem, naturze wiązań chemicznych etc. Bardzo ważną informacją, którą można uzyskać jedynie poprzez badania ilościowe metodą EPR, jest liczba centrów paramagnetycznych biorących udział w rezonansie. Istnieją dwie metody oznaczeń ilościowych w spektroskopii EPR: metoda absolutna i porównawcza [1].

Pierwsza z nich opiera się na zależności opisanej wzorem:

$$N = \frac{k}{\pi\beta h} \left(\frac{T\Delta B_{g_{||}}V_s}{Q\eta\nu_0g_{\perp}^2} \right) \frac{2S+1}{(S+M)(S-M+1)} (\Gamma_{nz} - \Gamma_0),$$

gdzie, N - całkowita liczba spinów, k - stała Boltzmanna, h - stała Plancka, β - współczynnik sprzężenia, T - temperatura, ΔB - szerokość połówkowa sygnału EPR, $g_{||}$ i $g_{\perp}$ - równoległa i prostopadła składowa czynnika g , V_s - objętość próbki, Q - współczynnik dobroci wnęki, η - czynnik wypełnienia, ν_0 - częstość rezonansowa, S i M - liczby kwantowe, Γ_{nz} i Γ_0 - współczynniki odbicia, odpowiednio, w warunkach rezonansu i przy jego braku. Metoda ta wymaga więc znajomości całego szeregu parametrów, których pomiar nie zawsze jest łatwy.

Metoda porównawcza, częściej stosowana, polega na użyciu wzorców o znanej liczbie spinów i porównaniu intensywności sygnału wzorca z sygnałem próbki zarejestrowanym w tych samych warunkach doświadczalnych (wzmocnienie, amplituda modulacji, moc mikrofal). Liczba spinów dana jest wówczas zależnością: $N_x = N_{wz} \frac{A_x}{A_{wz}}$,

gdzie wskaźniki "x" i "wz" odnoszą się, odpowiednio, do badanej próbki i do wzorca, N jest liczbą spinów, a A oznacza powierzchnię pod krzywą absorpcji obliczoną przez podwójne całkowanie sygnału pierwszej pochodnej.

Wzorzec liczby spinów powinien spełniać szereg warunków wynikających z ogólnej definicji standardu oraz ze specyfiki spektroskopii EPR:

- powinien odpowiadać wysokim normom czystości chemicznej i wykazywać trwałość i niezmiennosć składu w czasie długotrwałego przechowywania,
- liczba spinów we wzorcu powinna być oznaczona niezależną metodą analizy chemicznej,



• parametry EPR wzorca powinny możliwie jak najdokładniej odpowiadać parametrom EPR badanej próbki, w szczególności pod względem wartości czynnika g , szerokości i kształtu sygnału EPR, charakterystyki relaksacyjnej, współczynnika wypełnienia wnęki, właściwości dielektrycznych i t.p.

Liczba spinów we wzorcu powinna być porównywalna z liczbą spinów w badanej próbce, co oznacza konieczność rozcieniania paramagnetycznej substancji wzorcowej nieczynną chemicznie, diamagnetyczną substancją.

Spełnienie podanych wyżej warunków oznacza konieczność opracowania odrębnego standardu dla każdej badanej substancji, co w praktyce nie jest jednak możliwe. Stąd często stosuje się ten sam wzorec np. dla jonów metali przejściowych o danej konfiguracji elektronowej.

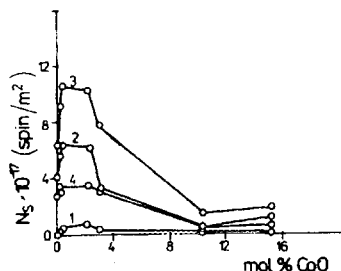
Bardzo nieliczne są wzorce liczby spinów dostępne w handlu, należy do nich "strong pitch" i "weak pitch", dostarczane przez firmę Bruker, zawierające rodnikowe związki organiczne występujące w smole. Brak jest natomiast wzorców zawierających paramagnetyczne jony metali przejściowych niezbędne dla charakterystyki substancji stałych o specjalnych właściwościach, ważnych dla wielu dziedzin przemysłu i techniki jak np., katalizatory, adsorbenty, półprzewodniki i t.p.

W pracowni EPR Wydziału Chemii U.J. opracowano metodę otrzymywania wzorców liczby spinów zawierających jony metali przejściowych rozproszone w diamagnetycznych matrycach [Co(II) w MgO, V(IV) w VOSO₄ itp.] [2,3]. Dla oceny jakości wzorców zastosowano metody analizy statystycznej uwzględniając następujące czynniki: odtwarzalność składu chemicznego preparatów wzorcowych, ich jednorodność i precyzję pomiaru EPR. Wzorce wykorzystano w badaniach modelowych katalizatorów stałych dla określenia ich właściwości oraz dla badania przemian zachodzących w strukturze elektronowej katalizatora w wyniku oddziaływania z fazą gazową w warunkach symulujących procesy adsorpcji i katalizy heterogenicznej. Poniżej podano kilka przykładów ilustrujących rodzaj informacji, które można uzyskać przy zastosowaniu dozymetrii spinowej do tego typu badań.

Roztwory stałe tlenków metali przejściowych w diamagnetycznych matrycach (MgO, Al₂O₃, SiO₂) stosowane są jako katalizatory selektywnego lub całkowitego utleniania węglowodorów. Produktami całkowitego spalania są CO₂ i H₂O podczas gdy alkohole, aldehydy i kwasy tworzą się w reakcjach selektywnego utleniania. Właściwości katalityczne są ściśle związane z naturą centrów aktywnych, które często stanowią izolowane jony metali przejściowych o określonej symetrii, stopniu utlenienia etc., lub koordynacyjnie niewysyczone jony Meⁿ⁺ lub O²⁻.

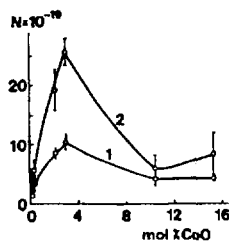
Własności redoksove centrów powierzchniowych badane są za pomocą cząsteczek-sond o własnościach donorów lub akceptorów elektronów, które ulegają reakcjom *charge transfer* w wyniku oddziaływania z powierzchnią ciała stałego. Wartości powinowactwa elektronowego (EA) i potencjału jonizacyjnego (IP) cząsteczek-sond, dla których zachodzi przeniesienie ładunku, zależą od mocy centrów elektronodonorowych i elektronoakceptorowych, podczas gdy intensywność sygnału EPR jest proporcjonalna do liczby tych centrów.

Adsorpcja akceptorów elektronów różniących się wartością EA: tetracianoetylen (TCNE), nitrobenzenu (NB), dinitrobenzenu (DNB) i perylen (PF) na stałych roztworach CoO-MgO, otrzymanych przez rozkład w próżni współstrąconych węglanów kobaltu i magnezu, wykazała obecność centrów elektronodonorowych o różnej mocy (Rys.1) [4]. Maksymalną ich liczbę wykazują preparaty o stężeniu CoO poniżej 3% molowych. Centrami donorowymi mogą być jony O₂⁻ zajmujące niewysyczone koordynacyjne pozycje na krawędziach, narożach lub stopniach występujących na powierzchni kryształitów CoO-MgO.



Rys. 1. Intensywność sygnału EPR rodników PE[•] (1), NB[•] (2), DNB[•] (3) i TCNE[•] (4) zaadsorbowanych na CoO-MgO, jako funkcja stężenia CoO [4].

Obok właściwości donorowo-akceptorowych ważnymi czynnikami decydującym o aktywności adsorpcyjno-katalitycznej tlenków i ich stałych roztworów są symetria otoczenia i stopień dyspersji jonów metali przejściowych. Mogą być one również przedmiotem badań metodą EPR. I tak np., pomiary ilościowe pozwoliły na oznaczenie liczby izolowanych jonów Co²⁺ o symetrii oktaedrycznej i o symetrii zdekształconego tetraedru w stałych roztworach CoO-MgO [5]. Rys.2 podaje zależność stężenia obu typów jonów Co²⁺ od całkowitej zawartości kobaltu.



Rys.2. Intensywność sygnału EPR izolowanych jonów Co(II) o symetrii oktaedrycznej (1) oraz sumy izolowanych jonów Co(II) o symetrii okta- i tetraedrycznej (2) w stałych roztworach CoO-MgO jako funkcja stężenia CoO [5].

Znaleziono wyraźną zależność między liczbą izolowanych jonów Co²⁺ i liczbą rodników O₂^{•-} tworzących się w czasie adsorpcji tlenu na stałych roztworach CoO-MgO w temperaturze pokojowej. Wynik ten ma zasadnicze znaczenie dla poznania mechanizmu utleniania na katalizatorach CoO-MgO, gdyż obecność rodników tlenowych, ze względu na ich reaktywność, prowadzi do całkowitego spalania węglowodorów.

Pomiary dozymetryczne metodą EPR pozwoliły na opracowanie modelu kinetycznego procesów redoksowych zachodzących na powierzchni i we wnętrzu katalizatorów V₂O₅-MoO₃ pod wpływem oddziaływania z reagentami reakcji katalitycznej: tlenem i propylenem [6,7]. Wykryto i oznaczono ilościowo dwa typy zredukowanych centrów wanadowych, stabilizowanych przez luki anionowe lub przez sąsiednie jony Mo⁶⁺. Zbadano wpływ temperatury na przebieg reakcji redoksowych na powierzchni i we wnętrzu katalizatora oraz wpływ stężenia molibdenu na parametry kinetyczne tych procesów.

Przeprowadzone ostatnio porównanie liczby jonów Mo(V) wyznaczonej metodą EPR z całkowitą zawartością molibdenu wprowadzonego do matrycy kwasu poliakrylowego pozwoliło na określenie stopnia dyspersji Mo(V) i jego dystrybucji pomiędzy powierzchnię i wnętrze katalizatora [8].

Preparatyka rzetelnych wzorców dla pomiarów ilościowych metodą EPR wymaga zaawansowanych technik analitycznych, dużej precyzji i czasochłonnych pomiarów niezbędnych dla statystycznego opracowania wyników, pozwala jednak na uzyskanie informacji niedostępnych innymi metodami, szczególnie ze względu na wysoką czułość metody EPR. W przypadku złożonych widm EPR istnieje możliwość uzyskania ilościowej informacji o poszczególnych centrach paramagnetycznych przy zastosowaniu różnych warunków rejestracji (temperatury, poziomu mocy, częstotliwości) a także traktowaniu chemicznym badanej próbki, co w korzystnych przypadkach pozwala na wyeliminowanie jednych sygnałów a wzmocnienie innych.

Bibliografia

1. Alger R.S., *Electron Paramagnetic Resonance*, Interscience Publishers 1968, p.201.
2. Dyrek K., Madej A., Mazur E., Rokosz A., *Colloids Surfaces*, **45** (1990) 135.
3. Dyrek K., Rokosz A., Madej A., *Applied Magn. Reson.*, **6** (1994) 309.
4. Dyrek K., Sojka Z., *Studies in Surface Science and Catalysis*, M. Che, G. Bond, Editors, Elsevier 1985, p.195.
5. Dyrek K., Sojka Z., *J.C.S. Faraday Trans. I.*, **78** (1982) 3177.
6. Dyrek K., Łabanowska M., *J. Catal.*, **81** (1983) 46.
7. Dyrek K., Łabanowska M., *J. Catal.*, **96** (1985) 32.
8. Kruczała K., Bortel E., Dyrek K., Sojka Z., w druku.



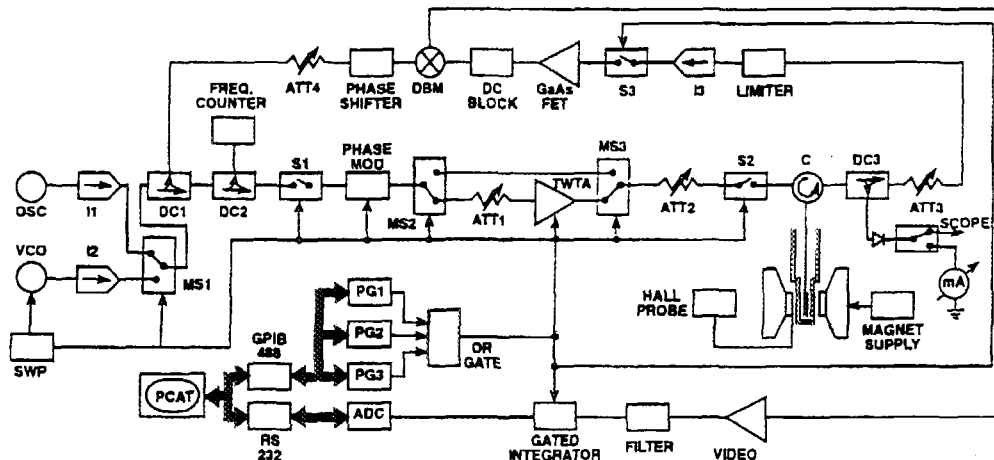
Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań.
e-mail: JAH@PLPUAM11.AMU.EDU.PL

Postęp w technologii mikrofalowych elementów półprzewodnikowych pozwolił w ostatnich latach na wprowadzenie do laboratoriów zajmujących się elektronowym rezonans paramagnetycznym technik impulsowych. Takie urządzenia jak niskoszumowe wzmacniacze zbudowane na strukturze arsenku galu, modulatory fazy czy diody PIN działające jako szybkie przełączniki stały się kamieniami milowymi na drodze do eksperymentów, które wcześniej były wyłączną domeną magnetycznego rezonansu jądrowego.

W spektroskopii echa spinowego sekwencje impulsów mikrofalowych o częstotliwości rezonansowej reorientują dipole elektronowe pozwalając na sfazowanie ich precesji w stałym polu magnetycznym. Ze zjawiskiem sfazowania ściśle związane jest rozfazowywanie dipoli, jako odpowiedź na zależne od czasu oddziaływania magnetyczne oraz obecność lokalnych niejednorodności stałego pola magnetycznego. O ile jednak rozfazowywanie dipoli spowodowane oddziaływaniami wewnątrz układu spinowego ma charakter niewodwracalny, to efekt niejednorodności pola można odwrócić stosując impuls mikrofalowy o odpowiedniej długości. Obserwowane po nim echo spinowe jest miarą wypadkowego namagnesowania systemu spinowego w danej chwili. W ogólności amplituda echa zanika, gdy skala czasowa impulsów rośnie. Daje to informację o relaksacji systemu spinowego, pozwalając na badanie dynamiki a przez to dynamiki molekuł związanych z tym systemem. [1]

W przypadku istnienia silnych oddziaływań nadsubtelnych, gdy precesujące jądra otaczające centrum paramagnetyczne wytwarzają zależne od czasu pole magnetyczne, możliwe jest również uzyskanie dodatkowych informacji strukturalnych. Oddziaływanie dipolowe między spinem elektronowym i jądrowym widoczne jest jako periodyczne zaburzenie na obwiedni zaniku elektronowego echa spinowego. Zaburzenie to nie ma charakteru rezonansowego a jego częstotliwość równa jest częstotliwości larmorowskiej (lub jej wielokrotności) spinów jądrowych precesujących w stałym polu magnetycznym B_0 . Znajomość pola i częstotliwości pozwala na wyznaczenie współczynnika magnetogyrycznego γ i identyfikację jądra. Ponieważ oddziaływania dipolowe są wprost proporcjonalne od wartości momentu magnetycznego μ i odwrotnie proporcjonalne do trzeciej potęgi odległości r możliwe staje się również, w oparciu o odpowiedni model, wyznaczenie odległości między centrum paramagnetycznym a otaczającymi je jądrami jak też określenie ilości tych jąder.

W sytuacji gdy rozszczepienie zeemanowskie jądrowych stanów energetycznych jest porównywalne z wielkością wkładu dipolowego, głębokość modulacji obwiedni zaniku elektronowego echa spinowego staje się odwrotnie proporcjonalna do kwadratu amplitudy stałego pola magnetycznego [2]. Tym samym przeprowadzanie doświadczeń z elektronowym echem spinowym w słabych polach pozwala na obserwację słabych oddziaływań elektronowo-jądrowych. Ograniczeniem metody staje się głównie spadek czułości detekcji echa elektronowego w zakresie niższych częstotliwości. Z tych powodów wydaje się, że dla tego typów eksperymentów szczególnie użyteczne są pasma L i S (częstotliwości odpowiednio 1-2 GHz i 2-4



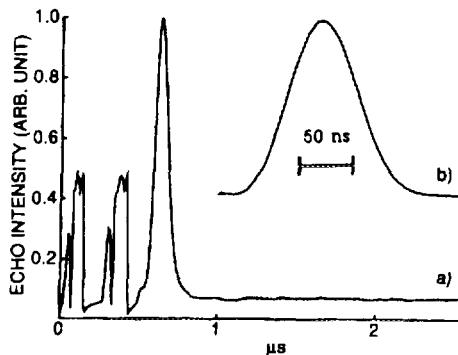
Rys. 1 Schemat blokowy spektrometru elektronowego echa spinowego na pasmo S. OSC- generator 2-4 GHz przestrajany mechanicznie, VCO- generator przestrajany napięciem piłokształtnym z generatora SWP, I- izolatory, DC- sprzężacze kierunkowe, ATT- tłumiki, MS- przełączniki w cz., S- klucze p-i-n, PHASE MOD- modulator fazy 0°-180°, TWTA- wzmacniacz impulsowy mocy z falą bieżącą, C- cyrkulator, GaAs FET wzmacniacz niskoszumowy, DBM- podwójnie zrównoważony mieszacz, VIDEO- wzmacniacz video (150 MHz), DC BLOCK filtr górno-przepustowy, PG1, PG2, PG3- programowalne generatory impulsów prostokątnych.

GHz), co znalazło niedawno potwierdzenie doświadczalne [3]. Zjawisko modulacji obwiedni zaniku echa spinowego daje się jedynie zauważyć w ciałach stałych, gdyż w cieczach szybkie ruchy molekularne uśredniają oddziaływania dipolowe do zera. Modulację od wybranego rodzaju jąder w metodzie trzy-impulsowej można również usunąć wybierając odległość τ między pierwszym a drugim impulsem tak aby spełniony był warunek $\tau = f_1^{-1}$, gdzie f_1 jest częstotliwością precesji jąder w polu B_0 . Spełnienie tego warunku pozwala na uproszczenie analizy modulacji elektronowego echa spinowego, w sytuacji gdy mamy do czynienia z oddziaływaniami centrum paramagnetycznego z więcej niż z jednym rodzajem jąder.

Rysunek 1 przedstawia schemat blokowy spektrometru pracującego w paśmie S [4]. Układ nadawczy spektrometru pozwala na generację sekwencji jedno- (obserwacja sygnału zaniku precesji swobodnej FID), dwu- (echo Hahna) i trzy-impulsowych (echo stymulowane). Możliwe jest przełączanie fazy impulsów z 0° na 180° przy pomocy modulatora fazy (PHASE MOD) dla kompensacji długoczasowego dryftu oraz usunięcia niepożądanych ech pojawiających się w sekwencji echa stymulowanego. Minimalna długość impulsów mikrofalowych wynosi 25 ns przy maksymalnej mocy szczytowej 1000 W. Układ odbiorczy wyposażony jest we wzmacniacz niskoszumowy GaAs FET o wzmacnieniu 42 dB i w detektor fazoczuły zbudowany na podwójnie zrównoważonym mieszaczu (DBM). Sygnał odniesienia w detektorze pobierany jest poprzez sprzęgacz kierunkowy DC1 z generatora mikrofalowego OSC przestrajanego mechanicznie. Dodatkowy generator VCO przestrajany napięciowo służy do strojenia głowicy pomiarowej. Jako rezonator zastosowano indukcyjnie sprzężony układ typu loop-gap [5]. Charakteryzuje się on szeregiem korzystnych właściwości w porównaniu z klasycznymi wnękami rezonansowymi. Niewielkie rozmiary pozwalają na jego umieszczenie pomiędzy nabiegunkami typowego elektromagnesu i osiągnięcie dużego współczynnika wypełnienia η , co prowadzi do znacznej poprawy stosunku sygnał-szum. Mała dobroć Q przy właściwym sprzężeniu rezonatora z torem nadawczo-odbiorczym umożliwia skrócenie czasu martwego spektrometru do około 200 ns. Spektrometr sterowany jest programem z komputera PC AT poprzez układ generatora impulsowego (PG1, PG2, PG3), umożliwiającego syntezę jednej z trzech wcześniej wymienionych sekwencji pomiarowych. Amplituda echa spinowego rejestrowana jest przetwornikiem ADC poprzez integrator typu boxcar.

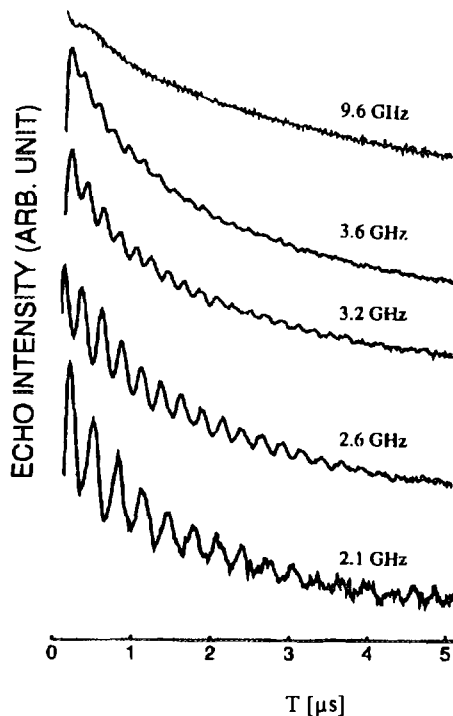
Opis impulsowego spektrometru elektronowego rezonansu spinowego na wyższe częstotliwości oraz wyczerpującą listę odnośników literaturowych do zagadnień związanych z tego typu konstrukcjami można znaleźć w artykule Sturgeona i Britta [6].

Rys. 2 Sygnał elektronowego echa spinowego z wolnych rodników w sproszkowanym węglu w temperaturze ciekłego helu i przy częstotliwości równej 2.1 GHz. Stosowano sekwencję impulsów 30-200-60 ns o mocy 4 W.



Rysunek 2 jest ilustracją eksperymentu w którym dwa impulsy mikrofalowe o długości 30 ns i 60 ns wzbudzają spiny elektronowe w sproszkowanej próbce węglowej. Na rysunku 3 porównano głębokość modulacji obwiedni zaniku echa spinowego (przez otaczające centrum paramagnetyczne protony wody) dla kilku częstotliwości z pasma S oraz X w tej samej próbce. Efekt modulacji, niewidoczny praktycznie dla pasma X, pogłębia się znacznie w paśmie S w miarę obniżania częstotliwości.

Rys. 3 Porównanie modulacji zaniku obwiedni elektronowego echa spinowego przez otaczające protony w węglu. Stosowano 3-impulsową sekwencję echa stymulowanego $\pi/2-\tau-\pi/2-T-\pi/2$ o długości impulsów $\pi/2$ równych 30 ns, z wyjątkiem częstotliwości 9.6 GHz (spektrometr Bruker ESP 380) gdzie stosowano impulsy 24 ns. Odległości między impulsami τ optymalizowano dla uzyskania największej głębokości modulacji; od najniższych częstotliwości wynoszą one kolejno 470, 375, 370, 275 i 104 ns.



- [1] C.P. Keijzers, E.P. Reijerse and J. Schmidt eds., "Pulsed EPR: A New Field of Applications (North-Holland, Amsterdam, 1989).
- [2] W.B. Mims, Phys. Rev B **5**, 2409 (1972).
- [3] R.B. Clarkson, M.D. Timken, D.R. Brown, H.C. Crookham and R.L. Belford, Chem. Phys. Lett., **163**, 277 (1989).
- [4] J. H. Hankiewicz, Ch. Stenland and L. Kevan, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2850 (1993)
- [5] W. Froncisz and J.S. Hyde, J. Magn. Reson. **47**, 515 (1982)
- [6] B.E. Sturgeon and R.D. Britt, Rev. Sci. Instrum. **63**, 2187 (1992)

Konstrukcja spektrometru elektronowego echa spinowego finansowana była przez National Science Foundation podczas stażu naukowego autora na Wydziale Chemii Uniwersytetu Houston w Houston, USA.

Autor pragnie podziękować Panu Profesorowi Zdzisławowi Pająkowi za krytyczną lekturę tekstu.

WPŁYW α -TOKOFEROLU NA ODDZIAŁYWANIE SONDY SPINOWEJ TEMPO Z BŁONĄ LIPOSOMALNĄ



Lechosław Dul, Tomasz Wasik

PL9801080

Katedra Biochemii i Biofizyki, Śląska Akademia Medyczna
ul. Narcyzów 1, 41 - 200 Sosnowiec

WSTĘP .

Podstawowym parametrem określającym przydatność liposomów jako nośników leków w medycynie i farmakologii jest stabilność ich błon. Za główną przyczynę zaburzenia integralności błon, zarówno komórkowych jak i liposomalnych, uważa się peroksydację lipidów budujących dwuwarstwy. Zjawisko to jest autokatalitycznym procesem wolnorodnikowym, w którym wielonienasycone kwasy tłuszczowe fosfolipidów ulegają rozpadowi pod wpływem łańcucha reakcji wolnorodnikowych. Prowadzi to do modyfikacji takich własności błony jak płynność, przepuszczalność czy potencjał powierzchniowy. Wydaje się, że powstające w trakcie autooksydacji rodniki, np. rodnik ponadtlenkowy, rodnik hydroksylowy, wolne rodniki lipidowe, lipidowe rodniki nadtlenkowe, rodniki alkoksyłowe mogą reagować ze znajdującymi się w błonie cząsteczkami, innymi niż lipidy (np. węglowodanami, białkami, lekami)[1,2].

Czynnikami inicjującymi powstawanie wolnych rodników, a co za tym idzie rozpoczynającymi peroksydację lipidów, są np. wzrost temperatury, promieniowanie jonizujące, UV, tlen, ozon czy dwuwartościowe jony metali przejściowych. W inicjacji i propagacji wolnorodnikowego utleniania lipidów główną rolę odgrywają tzw. aktywne formy tlenu, do których należą: anionorodnik ponadtlenkowy, rodnik hydroksylowy oraz nie będące rodnikami: tlen singletowy i nadtlenek wodoru.

Istnieją pewne mechanizmy (substancje) ochronne zabezpieczające błony przed działaniem wolnych rodników. Są to tzw. " zmiatacze " wolnych rodników oraz antyoksydanty. Terminem " zmiataczy " wolnych rodników określa się te związki, które poprzez bezpośrednią reakcję z wolnymi rodnikami prowadzą do ich inaktywacji, natomiast termin antyoksydanty określa związki hamujące reakcje łańcuchowe prowadzące do powstania wolnych rodników . Do głównych antyoksydantów zaliczamy: witaminy C, E, A, β -karoten, glutatien, selen. Sądzi się, że na pierwszym miejscu w tej grupie związków są tokoferole (najsilniejsze działanie wykazuje α -tokoferol, witamina E). Rozpuszczalna w tłuszczach witamina E oddając elektron należący do atomu wodoru przerywa łańcuchową reakcję utleniania fosfolipidów wchodzących w skład błony. Produkty utleniania α -tokoferolu są nieczynne biologicznie. Tokoferole wykazują również zdolność do " zmiatania " wolnych rodników ($\cdot O_2$, $\cdot HO_2$, $\cdot OH$) oraz deaktywacji cząsteczki tlenu .

MATERIAŁY I METODY.

Do przygotowania liposomów używano lecytyny (L - Phosphatidylcholine) firmy Sigma. Stosowano czysty α -tokoferol, również firmy Sigma. Jako bufor użyto TRIS - HCl 0.05 mola, pH = 7.4.

Liposomy MLV otrzymywano metodą opisaną przez Bangham i wsp. [2]. Przygotowywano liposomy, których błony były zbudowane z samej fosfatydylocholiny oraz z fosfatydylocholiny i α -tokoferolu. Wybrane zawiesiny liposomów, umieszczone w lodzie i bez przerwy mieszane, naświetlano lampą kwarcową przez 15 minut, z odległości 25 cm

W celu zbadania wpływu witaminy E na błony liposomalne zastosowano technikę EPR i metodę znaczników (sond) spinowych. Jako sondę użyto rodnika nitroksylowy TEMPO (2,2,6,6-czterometylopiperydyno-1-oksyl), którego rozpuszczalność w roztworach wodnych i w lipidach błonowych, będących w fazie ciekłokrystalicznej jest porównywalna [3,4].

Za pomocą parametru widmowego TEMPO (parametru rozkładu)[3,4]:

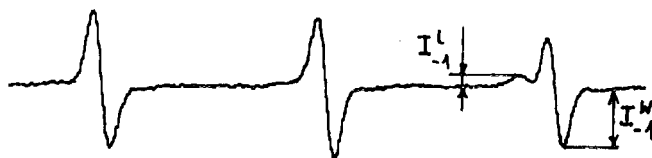
$$f = \frac{I_{-1}^l}{I_{-1}^l + I_{-1}^w}$$

gdzie

I_{-1}^l - intensywność linii wysokopolowej widma EPR sondy spinowej w fazie lipido-
wej;

I_{-1}^w - intensywność linii wysokopolowej widma EPR sondy spinowej w fazie wodnej.

określano względną wielkość migracji sondy spinowej do błon.



Stężenie rodnika nitroksylowego w próbce wynosiło 0.4 mM.

Badania wykonano na trzech frakcjach liposomów:

A - stężenie fosfatydylocholiny 7 mg/ml, stężenie α -tokoferolu 2 mg/ml;

B - stężenie fosfatydylocholiny 10 mg/ml, stężenie α -tokoferolu 1 mg/ml;

C - j. w., po przetrzymaniu 24 godziny w lodówce (4° C).

Z powyższych frakcji przygotowywano następujące próbki do badań:

0. 160 μ l buforu + 40 μ l 2 mM TEMPO;

1. 160 μ l liposomów (fosfatydylocholina) + 40 μ l 2 mM TEMPO;

2. 160 μ l liposomów (fosfatydylocholina, α -tokoferol) + 40 μ l 2 mM TEMPO;

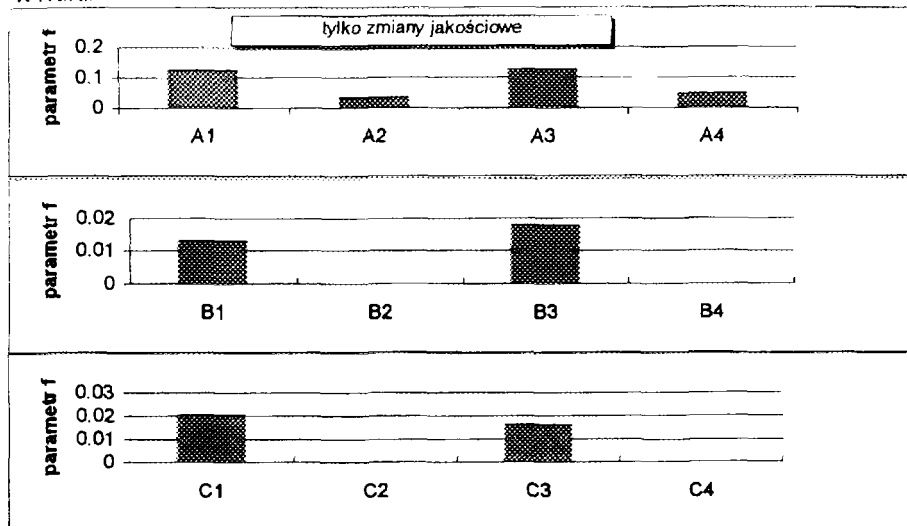
3. 160 μ l liposomów (fosfatydylocholina, UV) + 40 μ l 2 mM TEMPO;

4. 160 μ l liposomów (fosfatydylocholina, α -tokoferol, UV) + 40 μ l 2 mM TEMPO.

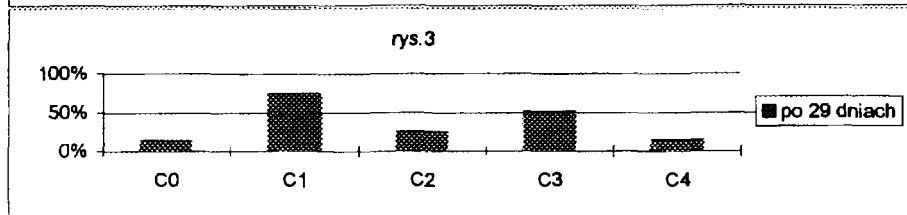
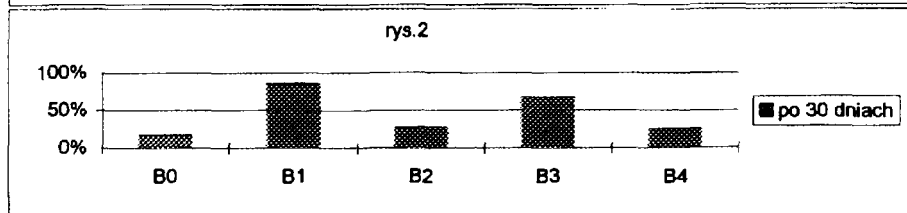
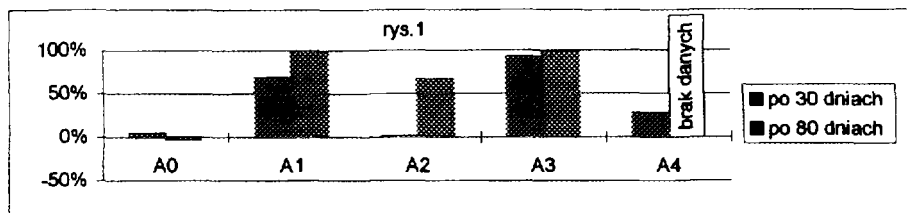
W celu wykonania pomiaru, z przygotowanej próbki pobierano określoną objętość roztworu do szklanej kapilary (o średnicy wewnętrznej 0.8 mm). Kapilarę umieszczano w rurce kwarcowej, którą wprowadzano do wnęki rezonansowej. Widma próbek rejestrowano na spektrometrze EPR, typ SE/X 2542 (PDP Radiopan, Poznań), z prostokątnym rezonatorem TE₁₀₂, w temperaturze pokojowej. Moc mikrofal - ok. 2 mW, amplituda modulacji - 0.01 (0.04) mT.

Z sygnału EPR zarejestrowanego bezpośrednio po przygotowaniu próbek wyznaczano I_{-1}^l i I_{-1}^w (z tych wartości obliczano f). Zapisywano również widma EPR badanych roztworów po określonych okresach czasu. Z tych linii rezonansowych odczytywano wartość I_{-1}^w .

WYNIKI



Zmiany parametru f dla poszczególnych frakcji.



Zmiany sygnału EPR sondy spinowej TEMPO przedstawione jako względny spadek tego sygnału.

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Otrzymane wartości parametru t wskazują wyraźny wpływ witaminy E na migrację TEMPO do błony. Dwuwarstwę lipidową modyfikowaną α -tokoferolem są praktycznie niedostępne dla cząsteczek sondy spinowej (przynajmniej w czasie trwania eksperymentu, tzn. do ok. 30 min od momentu wprowadzenia TEMPO do suspensji liposomalnej). Może to oznaczać, że witamina E chroni błonę liposomów przed wnikaniem (bądź przynajmniej ogranicza wnikanie) do niej rodników TEMPO. Można przypuszczać, że również pewne substancje o działaniu degradacyjnym na błonę (o strukturze podobnej do TEMPO) będą/są blokowane w podobny sposób.

Taka ochronna zdolność witaminy E prawdopodobnie może być przypisana wysokiemu stopniowi fizycznej interakcji tego czynnika z fosfolipidami oraz z częściowym usytuowaniem jej na powierzchni błony [5,6].

Analizując rys. 1, 2, 3 widać bardzo wyraźną zależność spadku sygnału EPR (z upływem czasu) od występowania w błonie α -tokoferolu. W obecności tej substancji spadek intensywności widma jest znacznie mniejszy, niż przy jej braku.

Jak wcześniej wspomniano, promieniowanie UV powoduje peroksydację lipidów. Również tlen cząsteczkowy, zawarty w powietrzu, będzie prowadził do tworzenia rodników w błonie. Oddziaływanie sondy spinowej TEMPO z rodnikami powstałymi w procesie autooksydacji fosfatydylocholino będzie prowadziło do rekombinacji układu nitroksylowego. Im większe stężenie rodników w błonie, tym silniejszy spadek sygnału EPR rodnika nitroksylowego w próbce. Jak wiadomo, α -tokoferol ma działanie antyoksydacyjne. Jego obecność w błonie obniża stężenie wolnych rodników powstających w procesie autooksydacji fosfatydylocholino. Przedstawione dane zgadzają się z tymi stwierdzeniami. Oznacza to możliwość zastosowania sond spinowych (typu TEMPO) do detekcji procesu autooksydacji w błonach lipidowych.

WNIOSKI.

1. α -Tokoferol prawdopodobnie uszczelnia (przynajmniej czasowo) błonę liposomalną.
2. Metoda sond spinowych może być szybką i wygodną techniką detekcji natężenia procesów autooksydacyjnych w błonach liposomów.

LITERATURA.

1. Halliwell B., Gutteridge I. M. C., Biochem. J. (1984) 219:1.
2. Bangham A. D., Hill M. W., Miller N. G. A. : Preparation and use of liposomes as model of biological membranes. W: Methods in Membrane Biology (E. D. Korn, red.), 1974; v. 1 1-60 Plenum Press, New York-London.
3. L. Berliner, Spin Labeling, theory and applications, Acad. Press. (1976), tłum. ros.
4. K. Gwoździński, G. Bartosz, Zagadnienia Biofizyki Współczesnej, t. 3 (1978) 45.
5. W. Retelewska, Abdul Kadhum Al-Aboudi, Zagadnienia Biofizyki Współczesnej, t. 12 (1987) 113.
6. E. Kopieczna-Grzebieniak, M. Maliszewska, Ann. Acad. Med. Siles. (1987) 14.

**WPLYW MOCY MIKROFALOWEJ NA WIDMA EPR
MELANIN Z DROSOPHILA MELANOGASTER**

Ewa Buszman, Barbara Pilawa, Małgorzata Latocha, Tadeusz Wilczok

Śląska Akademia Medyczna, Wydział Farmaceutyczny,
Katedra Biochemii i Biofizyki,
41-200 Sosnowiec, ul. Narcyzów 1

Biopolimery melaninowe znane są ze swych zdolności do tworzenia kompleksów z jonami metali *in vitro* i *in vivo* [1-3]. Właściwości te są wynikiem znacznej zawartości wolnych rodników w tych biopolimerach. Trwały paramagnetyzm melanin, wynikający z obecności niesparowanych elektronów na orto-semichinonowych grupach indolowych podjednostek polimeru, umożliwia wykorzystanie do wykrywania i charakterystyki tych pigmentów techniki elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [4].

Melaniny wyizolowane ze szczepów *Drosophila melanogaster* o różnym zabarwieniu ciała wykazują odmienne zdolności do kompleksowania jonów Cd^{2+} . Właściwości wolnorodnikowe tych melanin, całych much i melaniny syntetycznej z DOPA analizowano techniką spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Badano zawartość centrów paramagnetycznych w próbkach oraz ich oddziaływania spin-spin i spin-sieć.

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH MELANIN

Izolowanie melanin z trzech szczepów *Drosophila melanogaster*: "egl" - czarne, "w" - szare, "yw" - żółte przeprowadzono metodą 24-godz. hydrolizy w 6 N HCl. Melaninę syntetyczną otrzymano metodą autooksydacyjnej polimeryzacji 3,4-dihydroksyfenyloalaniny (DOPA) w buforze fosforanowym o pH=8.0.

POMIARY EPR

Analizie poddano próbki suchych melanin. Pomiary wykonano za pomocą spektrometru EPR w paśmie X (9.3 GHz), produkcji RADIOPAN-Poznań. Stosowano modulację pola magnetycznego 100 kHz. Widma EPR próbek melanin będących w kontakcie z tlenem atmosferycznym rejestrowano w szerokim zakresie mocy mikrofalowej, przy tłumieniu 20-0.5 dB.



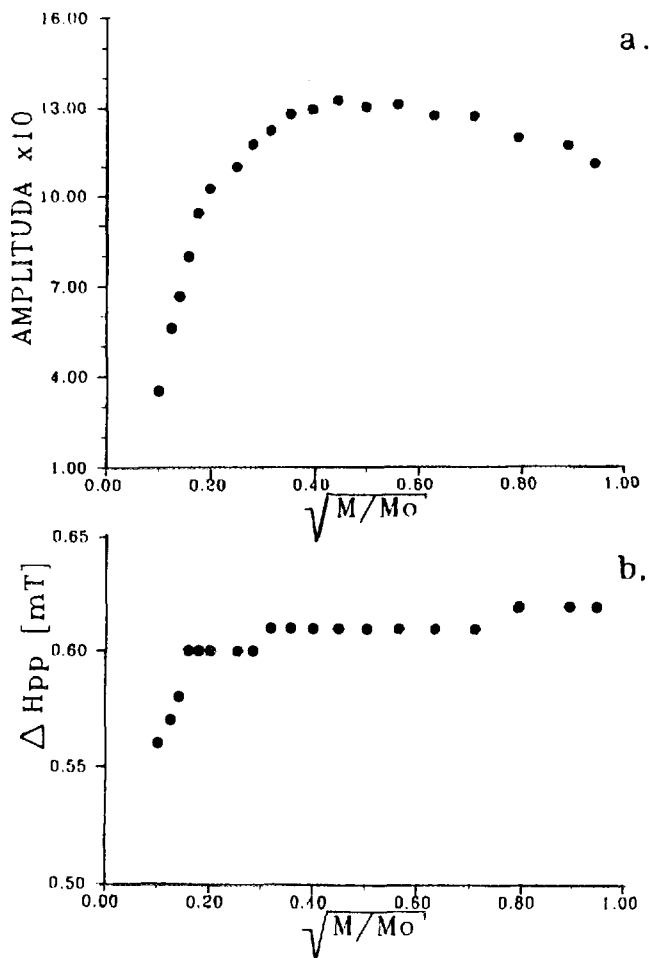
Dla badanych melanin wyznaczono: koncentrację centrów paramagnetycznych, parametry linii EPR (współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g i szerokość linii) oraz zależność amplitudy i szerokości linii od mocy mikrofalowej. Jako wzorzec koncentracji centrów paramagnetycznych stosowano ultramarynę. Wartość pola powierzchni pod krzywą absorpcji otrzymano przez dwukrotne całkowanie jej pierwszej pochodnej za pomocą programu komputerowego INTER. Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g wyznaczono bezpośrednio z warunku rezonansu, uwzględniając wartość pola rezonansowego i rejestrowaną miernikiem typu MCM 101 częstotliwość promieniowania mikrofalowego.

WYNIKI EKSPERYMENTALNE

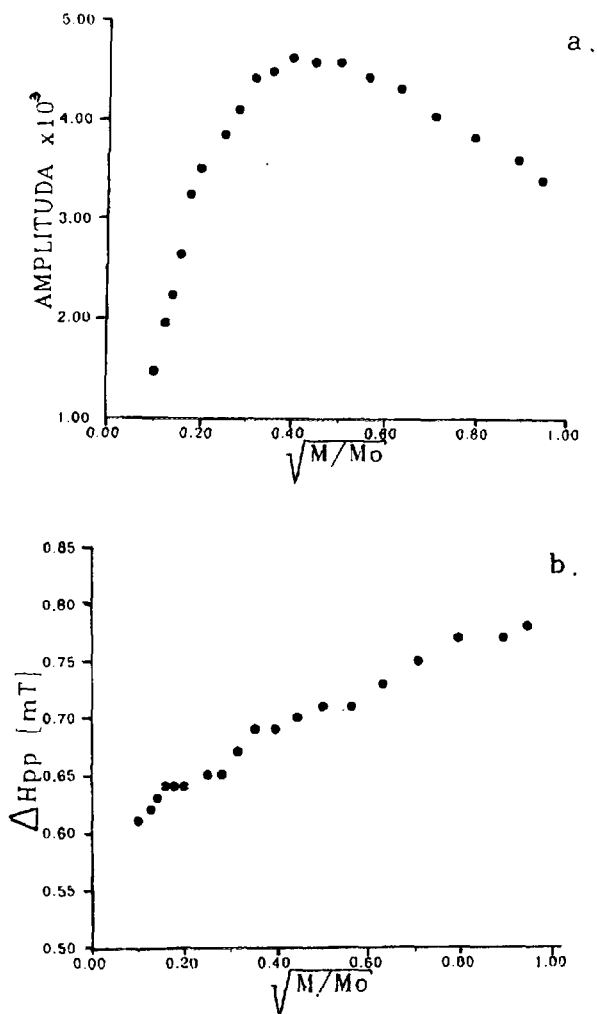
W melaninach izolowanych z *Drosophila melanogaster* występują wolne rodniki o niesparowanym elektronie zlokalizowanym na atomie tlenu. Wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g dla tych rodników, ze względu na dużą wartość stałej sprzężenia spin-orbita, są w zakresie 2.0034-2.0037. Podobną wartość współczynnika $g=2.0036$ wyznaczono dla orto-semichinonowych wolnych rodników modelowej melaniny syntetyzowanej z DOPA. Koncentracja wolnych rodników w melaninie z muchy żółtej (1.1×10^{19} spin/g) jest taka sama jak w DOPA-melaninie (1.0×10^{19} spin/g), a w melaninie z muchy czarnej (2.7×10^{19} spin/g) i szarej (2.2×10^{19} spin/g) około dwukrotnie wyższa. Zdolność wiązania jonów metalu (np. Cd^{2+}) do melanin z trzech szczepów *Drosophila melanogaster* maleje w szeregu: melanina z "egl" > melanina z "w" > melanina z "yw". W podobnej kolejności maleje koncentracja centrów paramagnetycznych tych melanin. Duże wartości szerokości linii EPR badanych melanin, rzędu 0.55mT - 0.58mT, przemawiają za silnymi oddziaływaniami dipolowymi blisko siebie rozmieszczonych niesparowanych elektronów w tych próbkach. Poszerzające oddziaływania dipolowe niesparowanych elektronów w modelowej DOPA- melaninie są słabsze, a szerokość jej linii EPR wynosi 0.45 mT. Najsilniejsze oddziaływania dipolowe występują w przypadku niesparowanych elektronów całych much, których wartości szerokości linii EPR są z zakresu 0.61 mT - 0.73 mT.

Badania zmiany parametrów linii EPR melanin z *Drosophila melanogaster* w zależności od mocy mikrofalowej wykazały jednorodne poszerzenie sygnałów absorpcji rezonansowej. Amplituda linii EPR melanin rośnie ze wzrostem mocy mikrofalowej. Po osiągnięciu wartości maksymalnej intensywność sygnału maleje, ponieważ w wyniku

nasylenia spiny z górnego poziomu energetycznego nie są zdolne do powrócenia na niższy poziom dostatecznie szybko, żeby utrzymać boltzmanowski rozkład obsadzeń. Amplitudy linii EPR badanych melanin nasycają się dla stosunkowo niskich wartości mocy mikrofalowej, a więc ich niesparowane elektrony charakteryzuje długi czas oddziaływań spin-sieć. Szerokość linii EPR melanin rośnie ze wzrostem mocy mikrofalowej. Poszerzenie to jest wynikiem skrócenia czasu życia spinu wskutek generowania szybszych przejść spinowych przez wyższe moce mikrofalowe. Przykładowo wpływ mocy mikrofalowej na amplitudę i szerokość linii EPR melaniny izolowanej z much czarnych (rys. 1a,b) oraz występującej w muchach czarnych (rys. 2a,b) przedstawiono na rysunkach 1-2.



Rys. 1. Wpływ mocy mikrofalowej na amplitudę (a) i szerokość (b) linii EPR melaniny wyizolowanej z much czarnych.



rys. 2. Wpływ mocy mikrofalowej na amplitudę (a) i szerokość (b) linii EPR much czarnych.

LITERATURA

- [1] Francisz W., Sarna T., Hyde J.S., Arch. Biochem. Biophys. 1980, 200, 289-303.
- [2] Sarna T., Francisz W., Hyde J.S., Arch. Biochem. Biophys. 1980, 200, 304-313.
- [3] Buszman E., Kwaśniak B., Dzierżewicz Z., Wilczok T. Stud. Biophys. 1987, 122, 147-156.
- [4] Buszman E., Rozprawa habilitacyjna, Katowice 1994.

**BADANIE CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH W ZŁOŻONYCH
UKŁADACH SIARKOWO-MIEDZIOWYCH
Y-Cu-S i La-Cu-S METODĄ EPR.
PROBLEM WALENCYJNOŚCI MIEDZI.**

**I. Jacyna-Onyszkiewicz, R. Krzyminiewski
i S. Robaszkiewicz**

**Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
61-614 Poznań**

1. WSTĘP

Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny jest badany dla nowo otrzymanych, złożonych chalcogenidków $Y_2Cu_2S_{5+\delta}$ i $La_2CuS_{4+\delta}$ [1,2]. Związki te ze względu na stechiometrię siarkową wykazują bądź przewodnictwo metaliczne [1] w zakresie temperatur 4,2 - 300 K (fazy bliskie stechiometrycznym składom), bądź można uzyskać je o charakterze półprzewodnikowym [2]. W tym przypadku mamy do czynienia z przewodnictwem elektrycznym termicznie aktywowanym o energii aktywacji $E_A \sim 0,2-0,3$ eV (dla próbek z nadstechiometrią siarki). Formalnie oba te związki można uważać za analogony intensywnie badanych związków miedziowo-tlenowych: $La_2CuO_{4+\delta}$ i $Y_2Cu_2O_5$. Mogą też one pełnić rolę testerów dla różnych teoretycznych modeli dyskutowanych w ramach nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Z tego punktu widzenia ważna jest relacja między własnościami nadprzewodzących tlenków miedziowych (i im pokrewnym) oraz odpowiednich chalcogenidków. Podobnie jak dla wysokotemperaturowych nadprzewodników miedziowo-tlenowych istotne stają się badania stanów walencyjnych miedzi w tych związkach [3]. Już eksperymenty na prostych siarczках, takich jak np. CuS pokazały, jak złożony jest to problem w układach miedziowo-siarkowych [4]. W CuS jony Cu występują w 2 stanach walencyjnych Cu^{+2} i Cu^{+1} podczas, gdy dla tlenku CuO obserwuje się tylko stan Cu^{+2} . Wpływ podstawień anionowych na typ struktury krystalicznej z jednej strony związany jest z zagadnieniem stabilizacji kationów polem ligandów, a z drugiej strony ze zwiększeniem anionowej polaryzacji przy przejściu od jonów O do S.

Prezentowane rezultaty są kontynuacją podjętych wcześniej badań roli podukładu anionowego w nadprzewodzących tlenkach miedziowych [1,2,5]. Badania te obejmują m.in.

układy Y-Ba-Cu-S(Se), La-Cu-S [1-3] oraz A-Cu-X (A - to jednowartościowy metal alkaliczny, X = S, Se [6] i wskazują na szereg analogii pomiędzy nadprzewodzącymi układami miedziowo-tlenowymi a chalcogenidkami, takich jak:

- tendencje do tworzenia niskowymiarowych struktur,
- udział dziur z anionów w transporcie ładunku,
- stosunkowo niskie gęstości nośników prądu,
- występowanie liniowej zależności oporu od temperatury pokojowej, aż do temperatur rzędu 10 K.

2. EKSPERYMENT

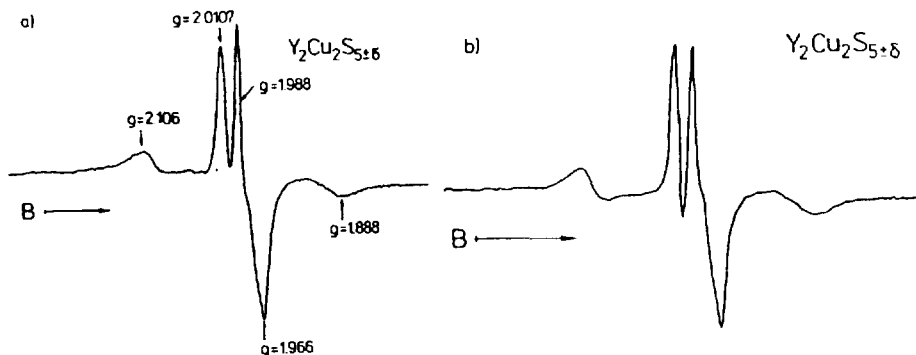
Badania spektroskopowe zostały przeprowadzone na fazach półprzewodnikowych $Y_2Cu_2S_{5+\delta}$ i $La_2CuS_{4+\delta}$, których technologię wytwarzania opisano we wcześniejszej pracy [2]. Związek $Y_2Cu_2S_{5+\delta}$ krystalizuje w strukturze romboedrycznej o parametrach sieci: $a=11,6978 \text{ \AA}$ i $\alpha_R=88^\circ55'$, a objętość komórki elementarnej wynosi $V=1599,85 \text{ \AA}^3$. W przypadku układu La-Cu-S trudno jest uzyskać próbkę w pełni jednofazową. Niemniej pojawia się faza $La_2CuS_{4+\delta}$ o strukturze ortorombowej, podobnie jak La_2CuO_4 , z parametrami sieci: $a=5,3516 \text{ \AA}$, $b=5,5489 \text{ \AA}$ i $c=13,1632 \text{ \AA}$ oraz $V=390,89 \text{ \AA}^3$. W eksperymencie EPR wykorzystano standardowy spektrometr odbiciowy RADIOPAN SE/X 2547 z podwójną modulacją pola magnetycznego o częstotliwości 100 kHz, pracujący z częstotścią 9,4 GHz (pasmo X). Rejestrowano I pochodną absorpcji rezonansowej. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej na próbkach polikrystalicznych po zakończeniu procesu technologicznego i poddanych dodatkowemu wygrzewaniu w odpompowanych ampulach kwarcowych w celu zmiany stechiometrii siarkowej. Wartość współczynnika spektroskopowego rozszczepienia g obliczono ze wzoru

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}$$

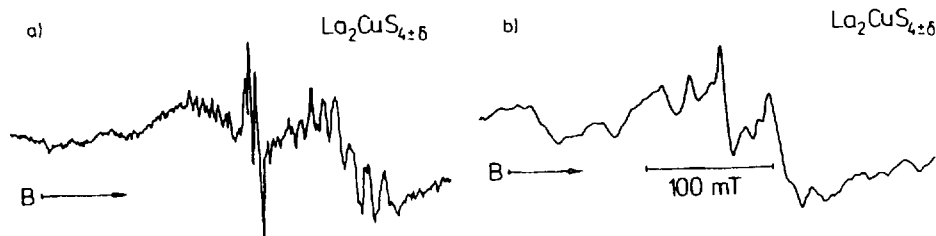
gdzie ν - stała częstotliwość promieniowania mikrofalowego, B - wartość indukcji magnetycznej przy której nastąpił rezonans, μ_B -magneton Bohra.

3. WYNIKI I DYSKUSJA.

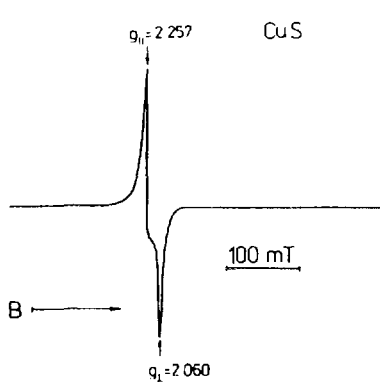
Na rys. 1 i 2 zaprezentowano widma EPR badanych próbek. We wszystkich przypadkach otrzymano skomplikowane linie EPR. Dlatego, dla potrzeb analizy widm, dodatkowo dołączono linie EPR dla CuS (rys.3), $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ (rys.4) i KCu_4S_3 (rys.5).



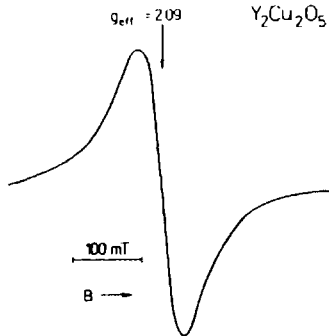
Rys.1. Widmo EPR związku $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_{5\pm\delta}$; a) po zakończeniu procesu technologicznego, b) po dodatkowej obróbce.



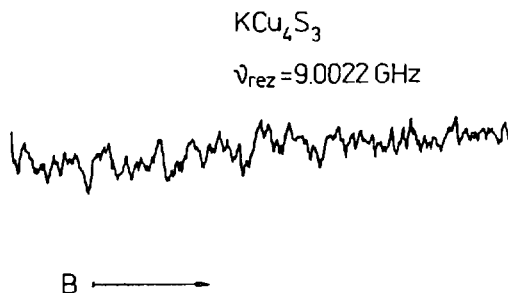
Rys.2. Wpływ zmiany stechiometrii siarkowej na postać widma EPR próbek $\text{La}_2\text{CuS}_{4\pm\delta}$; a) po zakończeniu procesu technologicznego, b) po dodatkowej obróbce.



Rys.3 Widmo EPR próbki CuS.



Rys.4. Widmo EPR próbki $Y_2Cu_2O_5$.



Rys.5. Widmo EPR dla związku KCu_4S_3 .

W przypadku CuS, związek ten ma przewodnictwo elektryczne typu metalicznego [3], zaobserwowano izolowane centrum paramagnetyczne Cu^{+2} o symetrii osiowej z małą dystorsją rombowa. Również widmo EPR $Y_2Cu_2O_5$ wskazuje na centrum paramagnetyczne związane z dimerem miedziowym $Cu^{+2}-Cu^{+2}$. Natomiast dla KCu_4S_3 bardzo słabego paramagnetyka o znacznym przewodnictwie elektrycznym, nie zaobserwowano w ogóle sygnałów EPR, w tym związanych z obecnością jonów miedzi Cu^{+2} . W tej sytuacji można

wykluczyć obecność w 300 K typowych centrów Cu^{+2} zarówno dla próbek $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_{5.8}$ jak i $\text{La}_2\text{CuS}_{4.8}$. Widmo EPR fazy półprzewodnikowej $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{S}_{5.8}$ o interesującej postaci, ze względu na wartość współczynników g ($g \leq 2$) sugeruje pochodzenie od centrum typu $-\text{Y}^{+3}-\text{S}-\text{Y}^{+2}$, podobnego do kompleksu $-\text{Fe}^{+3}-\text{S}-\text{Fe}^{+2}$ [8,9]. Jonem siarki położonym w węźle anionowym w pobliżu jonów itru mogą być zarówno S^- , S_2^- , S^{2-} i S_2^{2-} , ale tylko jony S^- i S_2 są paramagnetyczne. Mała intensywność sygnału dowodzi niskiej koncentracji proponowanego modelu centrów. Także dla $\text{La}_2\text{CuS}_{4.8}$ można przyjąć powyższą koncepcję: $-\text{La}^{3+}-\text{S}-\text{La}^{2+}$, chociaż brak pełnej jednofazowości stwarza dodatkowe trudności interpretacyjne. Pierwsze próby, jak parametr δ wpływa na widmo EPR, wykonane w tej pracy, pokazują znaczące zmiany widm, np. zmianę szerokości linii, czy wartości rozszczepień.

Wpływ stechiometrii siarkowej jest silniejszy dla układu La-Cu-S. Wyniki badań EPR znajdują częściowe potwierdzenie w badaniach podatności magnetycznej oraz w widmach XPS [1,2]. Ze względu na brak odpowiednich danych literaturowych i rangę zagadnienia (kontrowersje wokół braku sygnału EPR na jonach Cu^{2+} w HTS) dalsze badania układów miedziowo-siarkowych są niezbędne.

Pracę wykonano w ramach Projektu Badawczego KBN 2P302 038 07.

LITERATURA

1. S.Robaszkiewicz, M.Zimpel, I.Onyszkiewicz and M.A.Obolensky, *Acta Magnetica* **8**, 58 (1991).
2. I.Onyszkiewicz, M.Zimpel, M.A.Obolensky, Yu.B.Poltoracky, S.Starodub and S.Robaszkiewicz (przygotowana do druku).
3. M.Zimpel and S.Robaszkiewicz, *Acta Magnetica* **8**, 35 (1991).
4. W.Liang and M.H.Whangho, *Solid State Commun.* **85**, 405 (1993).
5. Y.Ishikawa and K.Shigematsu, *J.Phys.Soc. Jpn.* **61**, 3067 (1992).
6. M.Zimpel, I.Onyszkiewicz, P.Czarnecki, IV National Symposium on High-Tc Superconductivity, Abstracts P-47, Poznań, 6-7 September, 1993 (p.65).
7. L.W.ter Haar, F.J.D.Salvo, H.E.Bair, R.M.Fleming, J.V.Waszcak and W.E.Hatfield, *Phys.Rev.B*, **35**, 1932 (1987).
8. J.Fritz, R.Anderson, J.Fee, G.Palmer, R.H.Sands, W.H.Orme-Johnson, H.Beinert, J.C.Tsibris and J.C.Gunsalus, *Biochim.Biophys. Acta* **253**, 110 (1971).
9. W.R.Dunham, G.Palmer, R.H.Sands and A.J.Bearden, *Biochim.Biophys. Acta* **253**, 373 (1971).

BADANIE DYNAMIKI ZNACZNIKA SPINOWEGO W ZNAKOWANYCH POCHODNYCH CYTOCHROMU C METODĄ CW EPR

Wojciech Blicharski, Anna Kostrzewa, Wojciech Francisz

Zakład Biofizyki IBM UJ, al. A. Mickiewicza 3, 31-120 Kraków

Cytochrom c jest hemoproteiną zawierającą 104 aminokwasy, z czego 19 stanowią lizyny. Białko to jest istotnym składnikiem łańcucha oddechowego w mitochondriach, pośredniczy ono w przenoszeniu elektronów pomiędzy kompleksem cytochromowym b-c₁ i oksydazą cytochromową zlokalizowanymi w wewnętrznej błonie mitochondrium. Mechanizm przenoszenia elektronów zależy od specyficznych oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy pozytywnie naładowanymi resztami lizynowymi cytochromu c, a ujemnie naładowanymi grupami karboksylowymi partnerów fizjologicznych. Jednakże do tej pory dokładny mechanizm przenoszenia elektronów przez cytochrom c nie został jeszcze poznany. Z tego względu zastosowanie spektroskopii EPR w badaniach cytochromu c jest okazją do dokładnego zbadania i zrozumienia jego struktury i funkcji. Otrzymane przez nasz zespół pochodne cytochromu c z wyznakowanymi specyficznie znacznikiem spinowym pojedynczymi resztami lizynowymi umożliwiają przeprowadzenie takich badań.

Pomiary EPR

Pomiary fali ciągłej EPR zostały przeprowadzone na spektrometrze Bruker ESP300E. Próbkę były mierzone w kapilarach z TPX. Przed pomiarem próbki były przedmuchiwane azotem (ok. 20 min.) w celu pozbycia się przyspieszającego relaksację paramagnetycznego tlenu. Pomiary przeprowadzono w zakresie mocy mikrofalowej od 0.25 do 159mW. W czasie całego pomiaru stabilizowana była temperatura (25°C).

Dla każdej pochodnej zostały zmierzone krzywe nasycenia i policzone zostały parametry tych krzywych na podstawie wzoru [1]:

$$Y' = N \cdot \frac{\Lambda \sqrt{P}}{(1 + \Lambda^2 \cdot P \cdot \gamma^2 \cdot T_1 \cdot T_2)^{1/2}}$$

gdzie:

Y' — amplituda,

Λ — stała charakterystyczna wnętrza rezonansowej,

P — wartość mocy,

γ — współczynnik żyromagnetyczny,

T_1 — czas relaksacji spinowo-sieciowej,

T_2 — czas relaksacji spinowo-spinowej,

N — parametr normalizacji

N i $\gamma^2 \cdot T_1 \cdot T_2$ są to wielkości dopasowywane w tym równaniu. Wartości $\gamma^2 \cdot T_1 \cdot T_2$ podane są w tabeli.



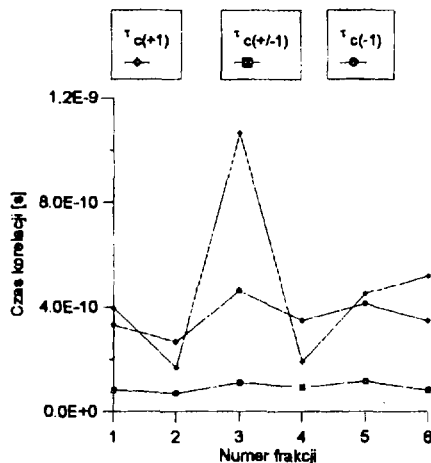
PL9801083

Opracowanie wyników i wnioski

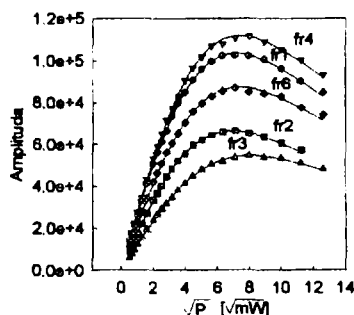
Dla otrzymanych monopochodnych obliczono na podstawie widm fali ciągłej czasy korelacji korzystając z wzorów [2]

$$\tau_{c(+1)} = \frac{\left(\sqrt{\frac{h_0}{h_{(+1)}}} - 1 \right) \Delta H_0}{2 \cdot 10^4} \text{ sec ,}$$

$$\tau_{c(-1)} = \frac{\left(\sqrt{\frac{h_0}{h_{(-1)}}} - 1 \right) \Delta H_0}{3.6 \cdot 10^9} \text{ sec}$$



rys. 1. Czasy korelacji dla znacznika spinowego w poszczególnych frakcjach



rys. 2. Krzywe nasycenia dla poszczególnych frakcji wraz z dopasowaniami

Rotacja znacznika związanego kowalencyjnie z ε-aminową resztą łańcucha bocznego lizyny jest anizotropowa, co jest wynikiem przyłączenia znacznika spinowego do białka oraz niepokrywaniem się osi głównych tensora dyfuzji rotacyjnej D układu znacznik-lizyna i tensorów a i g samego znacznika spinowego. Wartości tensora D zależą zaś w naszym przypadku od konformacji wyznakowanej reszty lizynowej, jak i jej ułożenia względem najbliższego otoczenia (pozostałej części białka).

Anizotropowość rotacji można oszacować na podstawie parametru $d = \frac{D_{\xi\xi}}{D_{\zeta\zeta}}$

gdzie $D_{\xi\xi}, D_{\eta\eta}, D_{\zeta\zeta}$ są wartościami własnymi tensora D , w bazie (ξ, η, ζ) jego wektorów własnych. Wartość d można z kolei oszacować na podstawie znajomości parametru ϵ [3]:

$$\varepsilon = \frac{T_2^{-1}(+1) - T_2^{-1}(0)}{T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)} \sim \frac{\tau_{\alpha(+1)}}{\tau_{\alpha(-1)}}$$

gdzie:

$$T_2^{-1}(m_N) = \frac{1}{12} \gamma^2 \sum_n \frac{|a_n'|^2}{6D_1 + n^2(D_3 - D_1)} m_N^2 + \frac{4}{15} |\gamma_e| H_0 \left| \frac{\beta}{\hbar} \right| \sum_n \frac{a_n'(g_n')^*}{6D_1 + n^2(D_3 - D_1)} m_N + X$$

m_N - rzut spinu jądra azotu na kierunek pola magnetycznego, zaś

$$D_1 = D_{zz} = D_2 = D_{yy}, D_3 = D_{zz};$$

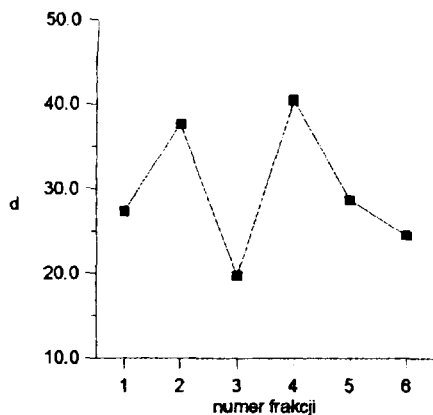
$$a_0' = \sqrt{\frac{6}{2}} a_{zz}', a_{\pm 1}' = \pm a_{z\eta}' - i a_{\eta z}', a_{\pm 2}' = \frac{1}{2} (a_{zz}' - a_{yy}') \pm i a_{z\eta}',$$

Parametry a_{xx}, a_{yy}, a_{zz} oraz g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} przyjęto jak podane w pracy [4] dla znacznika TEMPO.

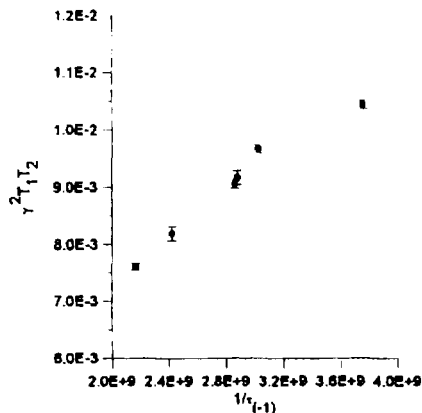
Otrzymane rezultaty zostały porównane ze strukturą cytochromu c otrzymaną metodami dyfrakcji rentgenowskiej [5]. Wartość parametru d jest najmniejsza dla frakcji 3, co może być spowodowane znacznie ograniczoną swobodą rotacji znacznika przyłączonego do lizyny 72, której grupa ε -aminowa jest w strukturze krystalograficznej osłonięta z trzech stron przez dwie grupy CH_3 izoleucyny 81 i główny łańcuch polipeptydowy. Pozostałe lizyny (wyznakowane w innych frakcjach) odznaczają się większą swobodą grupy ε -aminowej.

	frakcja 1	frakcja 2	frakcja 3	frakcja 4	frakcja 6
numer wyznakowanej lizyny	lys 86	lys 87	lys 72	lys 8	lys 25
wartość parametru $\gamma^2 \cdot T_1 \cdot T_2$	0.0097	0.0104	0.0076	0.0091	0.0092
$\tau_{\alpha(+1)}$	3.97e-10	1.69e-10	1.07e-9	1.92e-10	5.18e-10
$\tau_{\alpha(-1)}$	3.30e-10	2.66e-10	4.61e-10	3.49e-10	3.47e-10
ε	0.831	1.574	0.433	1.820	0.669
d	27.4	37.6	19.7	40.4	24.5

tab. 1. Parametry dla poszczególnych frakcji. Dane dla frakcji nr 5 nie zostały zamieszczone ze względu na niepewność co do miejsca znakowania.



rys. 3. Wartości parametru d dla poszczególnych frakcji



rys. 4. Zależność pomiędzy $1/\tau_c$ i parametrem $\gamma T_1 T_2$ wyliczonym z dopasowania do krzywych nasycenia.

Literatura

- [1] Altenbach Ch., Froncisz W., Hyde J.S., Hubbell W.L., *Biophys.J.*, Vol.56: 1183-1191 (1989)
- [2] Likhtenshtein G. I., 1976. *Spin Labeling Methods in Molecular Biology*, A Wiley-Interscience Publication JOHN WILEY & SONS INC.
- [3] Vasserman A. M., Kuznetsov A. N., Kovarskii A. L., Buchatchenko A. L., *Zh. Strukt. Khim.*, 12, 609 (1971).
- [4] Griffith O. H., Cornell D. W., McConnell D. W., *J. Phys. Chem.*, 73, 2445 (1969).
- [5] Bushnell G. W., Louie G. V., Brayer G. D., *J. Mol. Biol.* 214, 585 (1990).

**ZMIANY W UKŁADZIE CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH INERTYNYTU
W WYNIKU ROZKŁADU TERMICZNEGO**

Barbara Pilawa¹, Andrzej B. Więckowski², Marek Lewandowski³

- 1- Katedra Biochemii i Biofizyki, Wydział Farmaceutyczny,
Śląska Akademia Medyczna, ul. Narcyzów 1, 41-200 Sosnowiec
- 2- Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
Plac Słowiański 6, 65-069 Zielona Góra
- 3- Zakład Karbochemii, Polska Akademia Nauk,
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice

Numeryczna analiza kształtu widm EPR inertynitu pochodzącego z węgla o średnim stopniu uwęglenia wykazała obecność w badanej próbce dwóch różnych grup centrów paramagnetycznych, których lorentzowskie sygnały absorpcji rezonansowej o jednakowej wartości współczynnika g (2.0027) różnią się szerokością linii (Lorentz 1: 0.19 mT, Lorentz 2: 0.08 mT) [1-2]. Niska wartość współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g , lorentzowski kształt, niewielkie wartości szerokości oraz trudna nasycalność mikrofalowa linii EPR wskazują na przynależność badanych centrów paramagnetycznych do wielopierścieniowych struktur aromatycznych. Pomiędzy zdelokalizowanymi elektronami π tych struktur zachodzą silne oddziaływania wymienne. Zachowawcza ekstrakcja rozpuszczalnikowa prowadzi do usunięcia z inertynitu jedynie niesparowanych elektronów o szerszej linii EPR (0.19 mT) [1]. Charakter oddziaływań obydwu grup centrów paramagnetycznych z tlenem atmosferycznym jest podobny. Kontakt próbki inertynitowej z tlenem powoduje poszerzenie linii EPR oraz wzrost koncentracji niesparowanych elektronów [1].

W niniejszej pracy zbadano metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego zmiany zachodzące w dwóch populacjach niesparowanych elektronów inertynitu wskutek rozkładu termicznego.

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH PRÓBEK

Badano inertynit pochodzący z węgla o średniej zawartości pierwiastka C (85.6 % daf). Węgiel ten zawierał 9 % obj.



egzynitu, 77 % obj. witrzynitu i 14 % obj. inertynitu. Z węgla ręcznie wydzielono litotyp - węgiel półbłyszczący, który następnie zdemineralizowano za pomocą kwasu solnego i fluorowodorowego w temperaturze 50°C. Inertynit o gęstości $>1.36 \text{ g/cm}^3$ wydzielono za pomocą odwirowania zdemineralizowanego węgla półbłyszczącego w mieszaninie toluenu i czterochloru węgla. Otrzymaną próbkę inertynitu charakteryzuje wysoki stopień czystości (96 % obj. inertynitu i 4 % obj. witrzynitu). Próbki inertynitowe ogrzewano w reaktorze w atmosferze argonu w temperaturach z zakresu 300-650°C.

POMIARY EPR

Pomiary wykonano za pomocą spektrometru elektronowego rezonansu paramagnetycznego na pasmo X (9.3 GHz), stosując modulację pola magnetycznego 100 kHz. Częstotliwość promieniowania rejestrowano miernikiem typu MCM 101.

Widma próbek inertynitu będących w kontakcie z tlenem atmosferycznym rejestrowano przy tłumieniu 20 dB, w celu uniknięcia nasycenia mikrofalowego sygnałów. Zbadano także wpływ mocy mikrofalowej na widma EPR inertynitu. Analizę numeryczną kształtu widm EPR przeprowadzono według algorytmu Opfermanna [3]. Wyznaczono koncentrację centrów paramagnetycznych w próbkach oraz parametry linii składowych widm EPR: współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g , szerokość i udział danej linii w widmie całkowitym. Jako wzorzec koncentracji centrów paramagnetycznych zastosowano ultramarynę. Pole powierzchni pod krzywą absorpcji otrzymano przez podwójne całkowanie sygnału pierwszej pochodnej za pomocą programu komputerowego INTER.

WYNIKI EKSPERYMENTALNE

Obróbka termiczna (300-650°C) nie wpływa na ilość typów centrów paramagnetycznych występujących w inertynicie. Podobnie jak dla próbki w temperaturze pokojowej [1], w widmach EPR inertynitu ogrzewanego w atmosferze obojętnej rejestrowano dwa (szeroki i wąski) lorentzowskie sygnały składowe o wartości współczynnika $g=2.0027$. W tabeli 1 przedstawiono zmiany parametrów linii składowych widm EPR: ich szerokości i udziałów w widmie wypadkowym, oraz zmiany koncentracji centrów

Tabela 1. Koncentracja centrów paramagnetycznych oraz parametry linii składowych widm EPR inertynitru ogrzewanego w temperaturach z zakresu 300-650°C.

K - całkowita koncentracja centrów paramagnetycznych,

KL1, KL2 - koncentracja centrów paramagnetycznych odpowiedzialnych za linie Lorentza 1 i Lorentza 2,

ΔH_{pp} - szerokość linii,

% - udział danej linii w widmie wypadkowym

T [°C]	K x 10 ⁻¹⁸ spin/g	LORENTZ 1			LORENTZ 2		
		ΔH_{pp} ±0.02 mT	%	KL1 x 10 ⁻¹⁸ spin/g	ΔH_{pp} ±0.02 mT	%	KL2 x 10 ⁻¹⁸ spin/g
300	13.1	0.44	75.0	9.8	0.20	25.0	3.3
350	12.1	0.54	53.2	6.4	0.27	46.8	5.7
400	13.4	0.54	54.2	7.3	0.27	45.8	6.1
450	11.3	0.54	58.6	6.6	0.29	41.4	4.7
500	12.7	0.48	80.5	10.2	0.21	19.5	2.5
550	10.6	0.58	67.3	7.1	0.32	32.7	3.5
600	7.6	0.60	81.4	6.2	0.29	18.6	1.4
650	8.7	0.68	80.5	7.0	0.33	19.5	1.7

paramagnetycznych, spowodowane wzrostem temperatury ogrzewania próbki.

Nie obserwowano znacznych różnic w całkowitej ilości centrów paramagnetycznych inertytnitu w temperaturach z zakresu 300-500°C. Rozkład termiczny inertytnitu w temperaturach wyższych od 500°C prowadzi do spadku koncentracji niesparowanych elektronów, spowodowanego rekombinacją powstających wolnych rodników. Koncentracje dwóch typów centrów paramagnetycznych w inertytnicie w temperaturach niższych (350-450°C) są podobne. Dalszy rozkład termiczny inertytnitu (500-650°C) powoduje wyraźny spadek zawartości w próbce centrów paramagnetycznych o wąskich liniach Lorentza (2). W próbkach tych przeważają (67.3-81.4%) centra paramagnetyczne o szerokich liniach Lorentza (1).

Wzrost temperatury silnie wpływa na oddziaływanie niesparowanych elektronów dających szerokie (Lorentz 1) sygnały EPR. Znaczne poszerzenie tych sygnałów w temperaturach wyższych od 500°C przemawia za wzrostem znaczenia oddziaływań dipolowych tej grupy niesparowanych elektronów inertytnitu. Niewielki wzrost szerokości wąskich składowych (Lorentz 2) widma EPR inertytnitu jest wywołany osłabieniem oddziaływań wymiennych mniejszej ilości niesparowanych elektronów w złożonych strukturach aromatycznych.

Badania wpływu mocy mikrofalowej na widma EPR inertytnitu wykazały wzrost wartości mocy nasycenia linii EPR ze wzrostem temperatury obróbki termicznej inertytnitu. Linie EPR dwóch typów centrów paramagnetycznych inertytnitu są poszerzone jednorodnie.

LITERATURA

- [1] B. Pilawa, Praca doktorska, Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań 1991.
- [2] B. Pilawa, A.B. Więckowski, B. Trzebicka, Molecular Physics Reports 1994, vol.5, 245.
- [3] J. Opfermann, Programmpaket Nichtlineare Ausgleichsrechnung, Friedrich-Schiller-Universität, Jena 1984, nr 42.

Anizotropia reorientacji molekularnej w 3,4-lutydynie

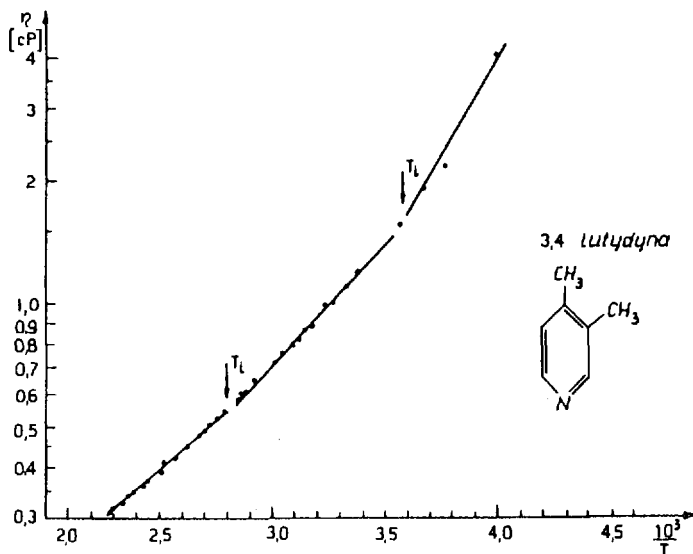
D. LEWANDOWSKA, C. J. LEWA, S. LĘTOWSKI
Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański

Inspiracją do podjęcia badań dyskutowanych w tej pracy były wyniki dotyczące temperaturowych zależności czasów protonowej relaksacji magnetycznego rezonansu jądrowego (1-3) jak również obserwowana anizotropia ruchu rotacyjnego molekuł w cieczach benzeno- i pirydyno- pochodnych. W literaturze spotkać można wiele prac poświęconych anizotropii ruchu rotacyjnego molekuł poliatomowych o niskiej symetrii (4-6). Badania te są prowadzone przy zastosowaniu różnorodnych metod i mają one na celu określenie tensora dyfuzji rotacyjnej oraz wyznaczenie barier potencjału ograniczających swobodę ruchu rotacyjnego molekuł.

Celem tej pracy było przeprowadzenie systematycznych pomiarów temperaturowych zależności tych wielkości fizycznych które mogłyby odczuć zmiany dynamiki oraz struktury blisko zasięgowej molekuł cieczy min. lepkości i przesunięcia chemicznego NMR. Praca niniejsza stanowi kontynuację badań dotyczących oddziaływań i struktury determinujących ruchliwość molekuł w cieczach (7-8).

Wyniki pomiarów

Strukturę molekuły 3,4-lutydyny pokazano na rysunku 1. Pomiary wykonano dla 3,4-lutydyny poddanej oczyszczeniu chemicznemu (Vogel) oraz odgazowaniu pod próżnią rzędu 10^{-5} mm Hg. W tabeli I zebrano podstawowe własności fizyczne 3,4- lutydyny.



Rys. 1 Zależność lepkości 3,4 dwumetylopirydyny w funkcji odwrotności temperatury.



TABELA I. Własności fizyczne 3,4- lutydyny

Ciepota cząsteczkowa	c	107,16
Gęstość(g/cm ³)(20°C)	p	0,9281
Lepkość(cP)(20°C)		
Energia aktywacji(kJ/mol K)(bez odgazowywania)	E _a	12,14
Temperatura topnienia K	T _f	265
Temperatura wrzenia K	T _w	436
Temperatura krytyczna K	T _k	683,8
Moment dipolowy (D)	μ	1,85
Współczynnik załamania światła	n	1,5096
Ciepło właściwe (J/mol K)	C _p	68,6
Główne momenty bezwładności (10 ⁻⁴⁰ g/cm ²)	I _x I _y I _z	362 295 657
Średnia objętość molekuł (10 ⁻²⁴ cm ³)	V(290) V(T _f)	184 179
Współczynnik rozszerzalności cieplnej(10 ⁻³ /K)	α	1,08

Lepkość mierzono wiskozymetrem Oswalda z wiszącym dolnym poziomem cieczy przystosowanym do odgazowania oraz prowadzenia pomiarów pod próżnią. Przesunięcie chemiczne mierzono spektrometrem MRJ przy częstotliwości 80MHz przyjmując linie grup CH₃ 3,4-lutydyny jako wzorzec wewnętrzny. Wyniki pomiarów lepkości ścinającej pokazano na rysunku 1. Zależność ta wykazuje w całym zakresie ciepleści charakter arenusowski

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/kT) \quad (1)$$

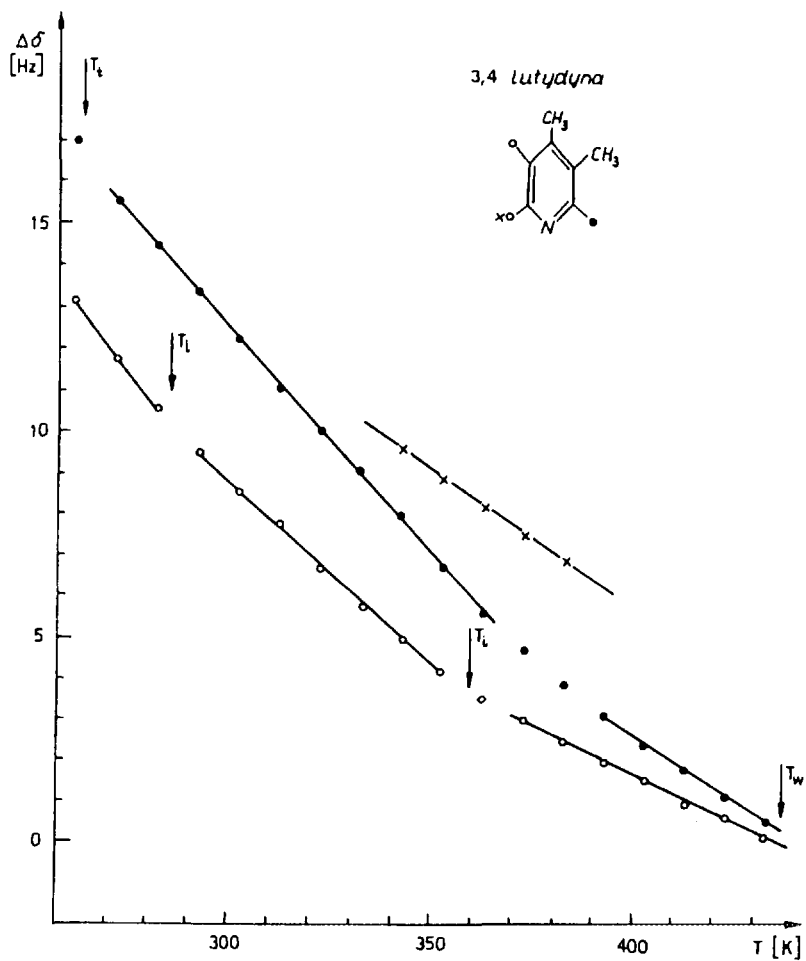
z trzema kompletami stałych η_0 i E_a . Temperatury T_i , w których następuje zmiana tych stałych wynoszą 357 i 279 ± 10 K. Wartości stałych w równaniu (1) zebrano w tabeli:

TABELA II. Wartości stałych w równaniu (1)

Zakres	η_0 (cP)	E_a (kJ/mol K)
I-wysokotemperaturowy(T>345 K)	1,74*10 ⁻³	9,2
II-pośrednich temperatur	2,07*10 ⁻³	11
III- nisko temperaturowy(T<243 K)	1,029*10 ⁻²	19,3

Temperaturową zależność przesunięcia chemicznego dla protonów pierścienia 3,4-lutydyny względem linii grup CH₃ δ(CH₃) pokazano na rysunku 2. Przesunięcie chemiczne dla protonów 2 i 6 maleje ze wzrostem temperatury.

W pobliżu temperatury T_i występuje zmiana nachylenia temperaturowych zależności δ(CH₃). Temperatury zmian wynoszą odpowiednio 360 i 291 ± 10 K. Co jest w dobrej zgodności z temperaturą T_i określoną z lepkości. Zbieżność temperatur T_i wyznaczonych z lepkości i przesunięć chemicznych sugeruje, że zmiany w bliskozasięgowym uporządkowaniu molekuł obserwowanym przez pomiar δ-τ(T) determinują proces transportu pędu tzn lepkość ścinającą cieczy. Temperaturowe zależności η upodabniają się wówczas do relacji najczęściej spotykanych w doniesieniach literaturowych tzn. nicarenusowskich, α lepkości obniżonej, pod



Rys. 2 Temperaturowa zależność przesunięć chemicznych protonów 3,4 dwumetylopirydyny.

wplywem rozpuszczonego w nich powietrza, głównie w obszarze wysokich temperatur. Z literatury wiadomo, że obniżenie lepkości mieszanin związane jest z obniżeniem porządku w strukturze bliskiego zasięgu. Energia potrzebna do zaburzenia porządku jest tym mniejsza im większy chaos występuje w układzie.

Silniejsza zależność temperaturowa przesunięcia chemicznego dla protonów 2 i 6 niż protonu 4 wydaje się potwierdzać sugestie literaturowe dotyczące wpływu momentu dipolowego na oddziaływanie międzymolekularne, które determinuje swobodę ruchu rotacyjnego oraz strukturę bliskiego uporządkowania (10) molekuł 3,4-lutydyny w stanie ciekłym (6,8).

LITERATURA

1. Z. Pająk, J. Jurga, K. Jurga, *Acta Phys. Pol.* A40, 893 (1971)
2. W. M. M. Bovee, J. Smidt, *Mol. Phys.* 28, 1617 (1974)
3. I. P. Kitzinger, J. M. Lehn, *Mol. Phys.* 27, 491 (1974)
4. I. P. Kitzinger, J. M. Lehn, *Mol. Phys.* 22, 273 (1971)
5. C. Brot, B. Qeantrec, C. Tresser, *Mol. Phys.* 34, 1295 (1977)
6. W. Suchański, M. Kempka, B. Peplińska, Z. Pająk XXV Sem. MRJ Zast., Kraków 1991
7. D. Lewandowska, C. J. Lewa, *Acta Phys. Pol.* A59, 295 (1981)
8. C. J. Lewa, D. Lewandowska, S. Łętowski IV Sem. MRJ Zast., Kraków
9. D. Chandler, *Acta Chem. Res.* 7, 313, (1973)
10. J. N. Murrel, V. M. S. Gill, *Trans. Farad. Soc.* 61, 402 (1965)

Krystyna Brandt, Katarzyna Placha, Iwona Porwolik, Teobald Kupka*, Anna Olejnik

Centrum Chemii Polimerów PAN, 41-800 Zabrze, ul. Curie Skłodowskiej 34; *- Centrum Chemii Polimerów PAN, 41-800 Zabrze, ul. Curie Skłodowskiej 34 oraz Inst. Chemii U. Śl., Katowice

WSTĘP

Wprowadzenie ugrupowań heterocyklicznych do szkieletu eterów koronowych uchodzi za jedną z klasycznych modyfikacji tych makrocykli. Na szczególną uwagę zasługuje zastąpienie jednego lub kilku atomów tlenu w polieterowym makrocyklu atomami azotu, prowadzące do powstania tzw. aza-koronandów o interesujących właściwościach kompleksotwórczych.

Cyklofosfazeny $N_3P_3X_6$ reprezentują klasę funkcyjnych heterocykli, których pierścien zbudowany jest z występujących na przemian atomów fosforu i azotu. Podstawowy związek w tej klasie - heksachlorocyklotrifosfazen, $N_3P_3Cl_6$, (I) zawiera sześć reaktywnych atomów chloru związanych z atomami fosforu (3 grupy Pcl_2), które mogą być wykorzystane do różnorodnych przekształceń chemicznych, m. in. do wprowadzenia ugrupowań fosfazenowych, zawierających koordynacyjnie aktywne atomy azotu, do polieterowego szkieletu eterów koronowych.

Na Rys. 1 i 2 pokazano przykładowe widma fosforowe uzyskanych produktów (odsprężone od protonów sekwencją impulsów WALTZ, oraz z uwidocznionymi sprzężeniami z protonami, ułatwiające analizę widm)

PODSUMOWANIE

Zsyntezowany przez nas Mono-Ansa (oksytetraetylenoksy)- tetrachlorocyklotrifosfazen stanowi nowy reaktywny ligand makrocykliczny, typu PNP-koronandu, zdolny do kompleksowania kationów sodu, srebra oraz diamn alifatycznych, który łatwo może być przekształcony w całą gamę różnorodnych ligandów politopowych, typu bis-koronandów i kryptandów, w szczególności - zawierających chiralne ugrupowania bis- β -naftylenowe. Niezwykłą regioselektywność geminalnej substytucji MA bis-arylanami sodowymi oraz alkenodiaminami można wytłumaczyć jako efekt kontroli supramolekularnej procesu, związanej z tworzeniem się odpowiednich kompleksów przejściowych, których geometria determinuje kierunek reakcji podstawienia atomów chloru w pierścieniu fosfazenowym.

LITERATURA

1. K. Brandt, J. Drozd, T. Kupka, J. C. van de Grampel, A. Meetsma, *Inorg. Chimica Acta*, in press.
2. K. Brandt, Z. Jedliński, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 1672

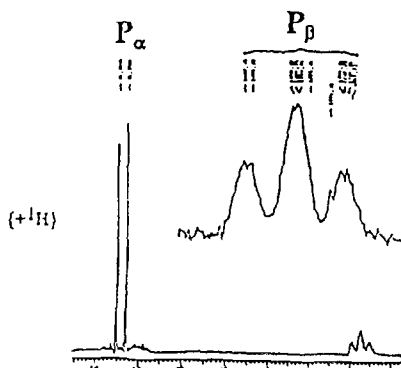
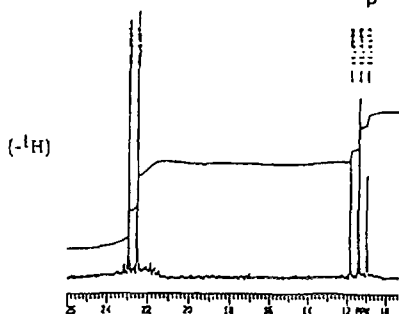
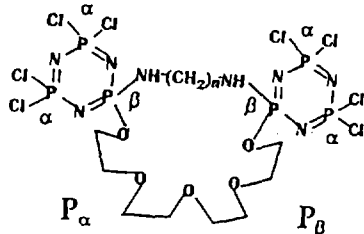


PL9801086

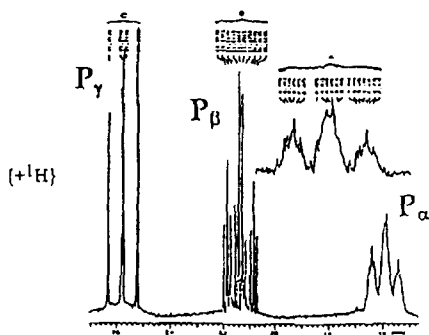
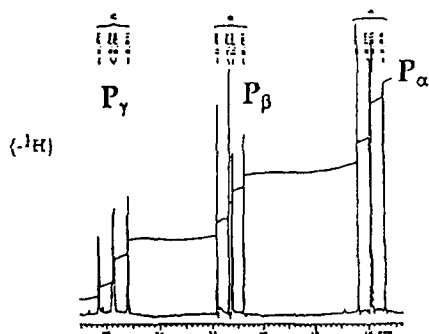
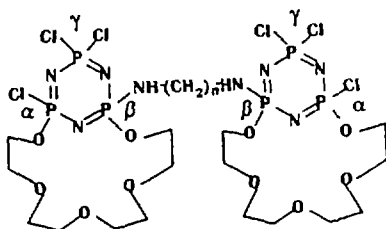
31P NMR SPECTRAL EVIDENCE

(via the comparison of the respective proton decoupled
{-1H}) and coupled {+1H} spectra)
for the structure of CROWNS formed by the stepwise substitution
of P₃N₃Cl₆ with tetraethylene glycol and alkylendianamines
(dependence on the order of the addition of dinucleophiles)

DIAMINE FIRST



GLYCOL FIRST



Rys. 1

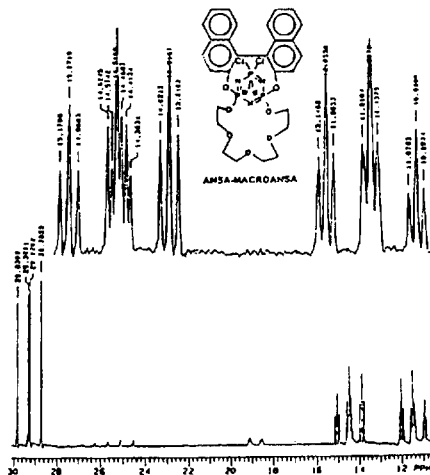
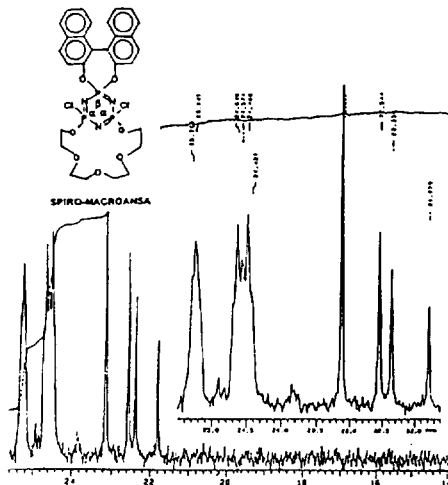
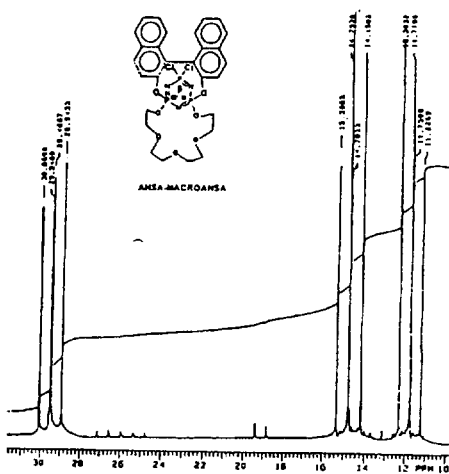
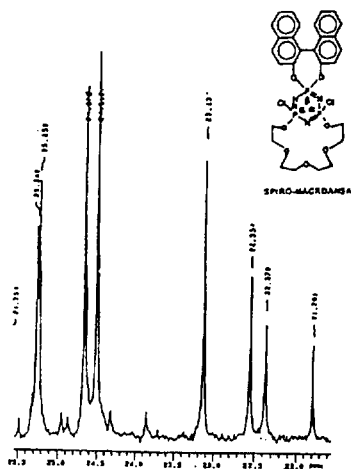
³¹P NMR SPECTRAL EVIDENCE

(via the comparison of the respective proton decoupled (-H*)
and coupled (+H*) ³¹P NMR spectra)

for the structure of isomeric CHIRAL CROWNS formed by the stepwise
substitution of P₃N₃Cl₆ with tetraethylene glycol and bis-β-naphthol
(dependence on the order of the addition of dinucleophiles)

BIS-β-NAPHTHOL FIRST

GLYCOL FIRST



EFEKTY SPEKTROSKOPOWE GRUPY X-Ph W WIDMACH ^1H NMR 4,4'-DIPODSTAWIONYCH SULFIDÓW 3,3'-DICHINOLINYLOWYCH

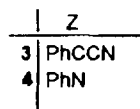
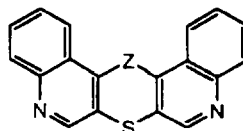
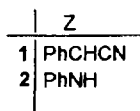
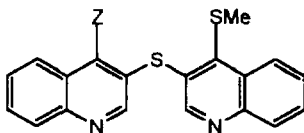


PL9801087

Krystian Pluta
Katedra i Zakład Chemii Organicznej
Śląska Akademia Medyczna
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

W poprzednich komunikatach ^{1,2} rozpatrywano efekty spektroskopowe obserwowane w widmach ^1H i ^{13}C NMR 4,4'-dipodstawionych sulfidów 3,3'-dichinolinylowych i 3,4-dipodstawionych chinolin. Stwierdzono, że podstawnik typu OR, SR i Cl w poz. 4 w pierścieniu chinoliny oddziałuje poprzez przestrzeń na atom wodoru w poz. 5 (efekt *peri*). Wynikiem tego oddziaływania jest odsłanianie sygnału protonu H-5_{chinoliny} w porównaniu z analogicznym sygnałem w samej chinolinie (7,68 ppm³). To odsłanianie dochodzi nawet do 1 ppm i powoduje, że sygnał protonu H-5_{chinoliny} bywa rejestrowany w polu o niższym natężeniu niż sygnał protonu H-8_{chinoliny} (8,05 ppm³). Wielkość efektu *peri* zależy od rodzaju podstawnika w poz. 4 (a w szczególności od elektroujemności heteroatomu i efektu indukcyjnego grupy alkilowej) oraz od obecności dodatkowego podstawnika w poz. 3 (oddziaływującego na podstawnik w poz. 4 - efekt *orto*).

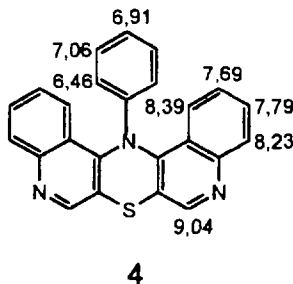
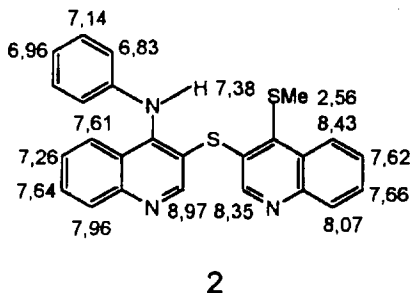
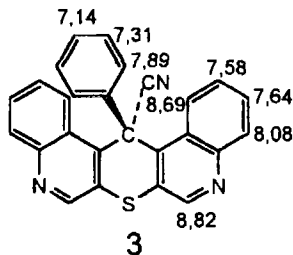
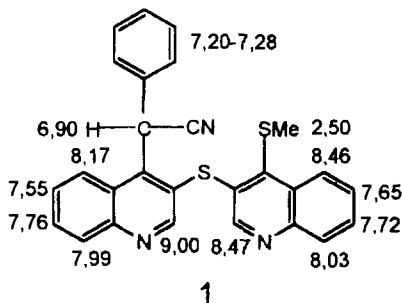
W niniejszym komunikacie rozpatrywane są efekty spektroskopowe, jakie wywołują podstawniki typu X-Ph (X = CHCN i NH) a w szczególności oddziaływanie grupy fenylowej w widmach 4-podstawionych sulfidów 4'-metylotio-3,3'-dichinolinylowych **1** i **2** oraz ich cyklicznych analogów **3** i **4**.



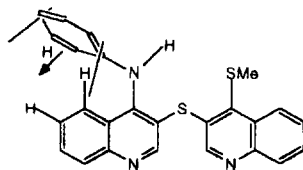
Widma ^1H NMR związków **1** - **4**^{4,5} rejestrowano w roztworze CDCl_3 na aparacie Bruker MSZ 300 przy 300 MHz. Sygnały protonów benzenowych i fenylowych występowały w postaci multipletów o układach ABCD i ABC. Rozwiązanie tych układów dokonano przy pomocy korelacji homojądrowej (COSY) i metody LAOCOON-3. Przesunięcia chemiczne protonów w związkach **1** - **4** przedstawiono na diagramach.

Sygnał protonu H-5_{chinoliny} w związku **1** (efekt oddziaływania grupy PhCHCN) występuje przy 8,17 ppm (efekt odsłaniania $\Delta\delta = +0,49$ ppm). Natomiast analogiczny sygnał w związku **3** (efekt oddziaływania grupy PhCCN) występuje przy 8,69 ppm (efekt odsłaniania $\Delta\delta = +1,01$ ppm). Tak duży efekt *peri* wydaje się być wynikiem nie tylko oddziaływania pomiędzy grupą PhCCN a atomami H-1 i H-13 (tj atomami H-5_{chinoliny}) ale także pomiędzy samymi atomami H-1 i H-13. Z kolei sygnał protonu H-5_{chinoliny} w związku **2** (efekt oddziaływania grupy PhNH) występuje nieoczekiwanie przy 7,61 ppm a więc w polu o wyższym natężeniu, co wskazuje na obecność efektu przesłaniania ($\Delta\delta = -0,43$ ppm). Natomiast analogiczny sygnał

w związku 4 występuje przy 8,39 ppm (efekt odsłaniania $\Delta\delta = +0,71$ ppm). Również sygnał protonu H-6_{chinoliny} w związku 2 występuje nieoczekiwanie przy 7,26 ppm a więc w polu o wyższym natężeniu w porównaniu z odpowiednim sygnałem w samej chinolinie (7,43 ppm³). Jednakże efekt przesłaniania tego sygnału ($\Delta\delta = -0,17$ ppm) jest jednak mniejszy od efektu przesłaniania sygnału H-5_{chinoliny}. Tak diametralnie różny wpływ grup PhNH i PhN ($\Delta\delta = +1,14$ ppm) wynika z różnego oddziaływania grupy fenylowej, będącego rezultatem różnej rotacji wokół wiązań N - C_{4-chinoliny} i N - P.



Większe wartości efektu odsłaniania w związkach 3 i 4 niż w związkach 1 i 2 (w tym ostatnim związku obserwuje się nawet efekty przesłaniania) wynika z oddziaływania o-fenylowych atomów wodoru z atomami H-1 i H-13. To oddziaływanie zostało zaobserwowane podczas naświetlania o-fenylowych protonów w związkach 3 i 4 (odpowiednio 7,89 i 6,46 ppm), co spowodowało wzrost intensywności sygnałów protonów H-1 i H-13 (efekt NOE) odpowiednio 8,69 ppm - 18,4% i 8,39 ppm - 10,2%. Efekty przesłaniania sygnałów protonów H-5_{chinoliny} i H-6_{chinoliny} w związku 2 są rezultatem takiego ułożenia grupy fenylowej, której indukowany prąd pierścieniowy powoduje przesunięcie sygnałów tych protonów w kierunku pola o wyższym natężeniu.



Literatura

1. K. Pluta, T. Głowiak, XXV Ogólnopolskie Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków, 1-2. 12. 1992.
2. K. Pluta, XXVI Ogólnopolskie Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków, 1-2. 12. 1993.
3. P. J. Black, M. C. Heffernan, Auustr. J. Chem., **17**, 558 (1964).
4. K. Pluta, Sulfur Lett., **13**, 9 (1991).
5. K. Pluta, Phosphorus and Sulfur (w druku).

Wiązanie wodorowe w niektórych podstawionych N-fenilo-benzylloiminach.

Wielojądrowy rezonans magnetyczny.

J. Sitkowski¹, T. Dziembowska², E. Grech², L. Stefaniak¹.

¹Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44, 01-224 Warszawa.

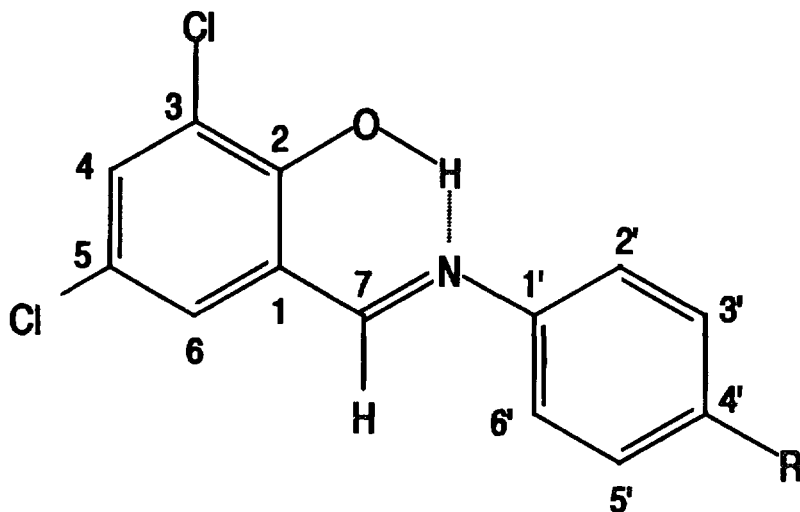
²Instytut Chemii Podstawowej Politechniki Szczecińskiej, Piastów 42, 71-065 Szczecin.



PL9801088

WPROWADZENIE

Występuje duże zainteresowanie konformacjami molekularnymi i strukturami N-fenilo-benzylloimin i związków pochodnych [1-2]. W N-fenilo-benzylloiminach podstawionych grupą OH w pozycji 2 badanych metodami IR, UV i spektroskopii rentgenowskiej wykazano występowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego [3-9]. Poszerzamy zakres badań poprzez zastosowanie metod ¹H, ¹³C i ¹⁵N NMR dla sześciu nowych pochodnych N-fenilo-benzylloimin przedstawionych na Rysunku 1.



Rysunek 1

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe stabilizuje formę trans badanych związków.

Numer związku:	1	2	3	4	5	6
Podstawnik R:	H	Me	OEt	N(CH ₃) ₂	Cl	NO ₂

W Tabeli 1 przedstawiono parametry spektralne widm ^1H i ^{13}C NMR sześciu zbadanych związków. Przypisania sygnałów ^{13}C NMR dokonano na podstawie w pełni sprzężonych widm. W przypadku widm ^1H NMR sygnały grup hydroksylowych i C7-H występują w charakterystycznych położeniach, sygnały H6 i H2' przypisano na podstawie eksperymentu NOE. Dane zebrane w Tabeli 1 są zbliżone do cytowanych dla podobnych związków [2,3,5], szczególnie położenia sygnałów C1', C4' i C7 zależą charakterystycznie od wybranego podstawnika R. W Tabeli 2 zebrano parametry spektralne ^{15}N NMR badanych związków. Przesunięcia chemiczne sygnałów ^{15}N NMR występujące w zakresie od ok. -85 do ok. -91 ppm silnie potwierdzają występowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego stabilizującego strukturę trans badanych związków. Odpowiednie przesunięcia chemiczne sygnałów ^{15}N NMR dla analogicznych związków lecz nie posiadających grupy -OH w pozycji 2 występują w zakresie od -71 do -84 ppm [4]. Zatem wpływ grupy 2-OH poprzez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe na wzrost przesunięcia chemicznego sygnałów ^{15}N NMR to kilka do kilkunastu ppm. W celu oszacowania czułości przesunięcia chemicznego sygnału ^{15}N NMR w związku 1 na protonowanie wykonano jego widmo w nadmiarze kwasu trifluorooctowego (TFA) otrzymując wartość -187,9 ppm. Wzrost przesunięcia chemicznego o ok. 100 ppm na skutek protonowania jest zgodny z obserwowanym wzrostem o ok. 10% tej wartości gdy występuje raczej wiązanie wodorowe niż protonowanie. Dalszym dowodem na obecność struktury przedstawionej na rys. 1 są obserwowane wzmocnienia ^1H - ^1H NOE pomiędzy protonami C7-H i C6-H oraz C2'-H.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane związki otrzymano według ogólnie znanych metod [5] poprzez kondensację aldehydu 3,5-dichloro-2-hydroksybenzoesowego z odpowiednimi anilinami. Pomiary ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR wykonano na spektrometrze Bruker AM 500. Stosowano 0,2 M roztwory w CDCl_3 . Pomiary ^1H i ^{13}C NMR wykonano według standartowych parametrów natomiast ^{15}N NMR za pomocą sekwencji "long range INEPT" zoptymalizowanej na stałą sprzężenia 5 Hz.

LITERATURA

1. Akaba R., Tokumaru K. i Kobayashi T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1993 (1980).
2. Akaba R., Sakuragi H. i Tokumaru K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 301 (1985).
3. Salman S.R., Al-Rawi J.M.A. i Behnam G.Q., *Org. Magn. Reson.*, **22**, 535 (1984).
4. Connor J.A., Kennedy R.J., Dawes H.M., Horsthame M.B. i Walker N.P.C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 203 (1990).
5. Kishore K., Sathyanarayana D.N. i Bhanu V.A., *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 471 (1987).
6. Calligaris M. i Randaccio L. w *Comprehensive Coordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, 1987, tom. 2, str. 715.
7. Lewis J. W. i Sandorfy C., *Can. J. Chem.*, **60**, 1738 (1982).
8. Carles M., Eloy D., Pujol L. i Bodot H., *J. Mol. Struct.* **156**, 43 (1987).
9. Hoshino N., Inabe T. i Maruyama Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4207 (1988).

Tabela 1. Dane ^1H i ^{13}C NMR badanych związków^(a)

Pozycja	Numer związku											
	1		2		3		4		5		6	
	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
1	-	120.1	-	120.1	-	120.4	-	120.7	-	120.0	-	119.8
2	14.30	156.0	14.41	156.0	14.55	155.9	15.03	156.1	13.95	155.7	13.38	155.9
3	-	122.9	-	122.7	-	122.7	-	122.5	-	122.8	-	123.2
4	7.45	132.7	7.36	132.3	7.42	132.1	7.37	131.4	7.42	132.9	7.54	133.9
5	-	123.3	-	123.0	-	123.1	-	122.8	-	123.5	-	124.0
6	7.30	129.7	7.20	129.4	7.27	129.3	7.21	128.8	7.27	129.8	7.37	130.3
7	8.56	160.3	8.47	158.9	8.53	157.4	8.48	154.1	8.51	160.6	8.60	163.4
1'	-	146.8	-	143.8	-	139.3	-	134.7	-	145.3	-	146.7
2'	7.29	121.2	7.19	120.9	7.28	122.4	7.27	122.3	7.21	122.5	7.40	121.9
3'	7.45	129.6	7.16	130.1	6.94	115.3	6.71	112.5	7.39	129.7	8.34	125.3
4'	7.34	127.9	-	138.1	-	159.0	-	150.4	-	133.6	-	152.7
R	-	-	2.36	21.0	4.06 1.44	63.8 14.7	3.01	40.4	-	-	-	-

^(a) w ppm; od TMS.

Tabela 2. Dane ^{15}N NMR badanych związków^(a)

Numer Związku	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR ^a w ppm
1	-84.6 ppm
2	-87.0 ppm $^2J_{\text{N-H}} = 5.3 \text{ Hz}$
3	-87.7 ppm
4	-91.3 ppm -331.7 ppm (NMe_2)
5	-85.9 ppm
6	-85.7 ppm -14.1 ppm (NO_2)

^(a) w ppm; od zewnętrznego nitrometanu.

Książka o nowej metodzie diagnostycznej

Książka poświęcona jest metodzie tworzenia obrazów wnętrza ciała ludzkiego w oparciu o magnetyczny rezonans jądrowy.

Przeznaczona jest dla osób chcących gruntownie zrozumieć zasadę metody, a znających fizykę i matematykę jedynie na poziomie szkoły średniej. Jest to więc książka dla dociekliwych lekarzy, pracowników technicznych w służbie zdrowia i studentów.

NOWOŚĆ!

Wydawnictwo Instytutu Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Kraków 1995



88 stron, 45 ilustracji
ISBN 83-902980-0-7

Jacek W. Hennel

Instytut Fizyki Jądrowej
im. H. Niewodniczańskiego
w Krakowie

Teresa Kryst-Widzowska

Instytut Psychiatrii i Neurologii
w Warszawie

**Na czym polega
tomografia
magnetyczno-rezonansowa ?**
Zasada i przykłady zastosowań w medycynie

Kraków 1995

Wydawca: Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków
fax (0-12) 37 54 41

Konto bankowe: BPH IV O/Kraków, Nr 323415-1573

Książka tłumaczy następujące zagadnienia:

podstawy fizyczne, transformacja Fouriera, magnetyzacja jądrowa, relaksacja, precesja magnetycznych momentów jądrowych, magnetyczny rezonans jądrowy, echo spinowe, zdejmowanie obrazu, obliczanie obrazu, regulacja kontrastu, angiografia, spektroskopia zlokalizowana, wskazania i przeciwwskazania.

Zrozumienie tych zagadnień ułatwiają przejrzyste rysunki z objaśnieniami. Książka zawiera też szereg obrazów ilustrujących możliwości metody.

Do nabycia w księgarniach i sprzedaży wysyłkowej

Książkę wysyłamy po wpłaceniu 9,- zł na podane wyżej konto. Do książki załączamy rachunek.
Hurtowniom i księgarniom udzielamy rabatu.



PL9801089

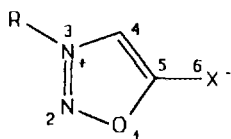
Wielojądrowy ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O NMR jako niezastąpione narzędzie identyfikacji struktury i przegrupowań sydnonów i izosydnonów.

Wojciech Bocian i Lech Stefaniak

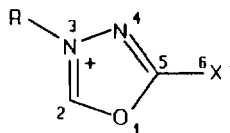
Instytut Chemii Organicznej PAN ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa.

ĘP

Sydnony i izosydnony są nietypowymi cząsteczkami organicznymi, których wzorów strukturalnych nie można przedstawić w sposób klasyczny, lecz wyłącznie z uwzględnieniem delokalizacji ładunków. Strukturę taką nazywamy mezojonową:



Sydnony



Izosydnony

Do niedawna nie było jednak dobrej metody badawczej pozwalającej w sposób niezaprzeczalny potwierdzić istnienie proponowanych struktur mezojonowych. Dopiero badania prowadzone w naszej pracowni technikami wielojądrowego NMR pozwoliły dla wielu związków heteroaromatycznych nie tylko potwierdzić istnienie struktur mezojonowych, ale również określić dokładną lokalizację ładunków i rozmieszczenie wiązań podwójnych.

Wielojądrowy NMR okazał się również niezastąpionym narzędziem w śledzeniu przegrupowań i tautomerii walencyjnej, której mogą ulegać związki mezojonowe.

Celem poniższej pracy jest dalszy rozwój metodyki badawczej wykorzystującej wielojądrowy NMR ze szczególnym zwróceniem uwagi na pomiary azotowe ^{14}N i ^{15}N NMR oraz tlenowe ^{17}O NMR. Praca ta jak sądzimy pozwoli również bliżej poznać strukturę mało znanych mezojonowych związków heteroaromatycznych jakimi są sydnony i izosydnony.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Badane w naszej pracy sydnony produkowane są przez WZF Polfa jako leki wykorzystywane w zwalczaniu nadciśnienia (molsidomina), natomiast izosydnony zsyntetyzowaliśmy wykorzystując odpowiednie informacje z prac [1,2]. Pomiary NMR prowadziliśmy na aparacie Bruker AM 500 z wykorzystaniem standardowego oprogramowania i standardowych warunków eksperymentu. Pomiary ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR prowadzone były w roztworze $\text{DMSO}-d_6$ w stężeniu 0,2-0,5 mol, natomiast ^{17}O i częściowo ^{14}N NMR w roztworze CDCl_3 w stężeniu 0,2-0,3 mol. Jako standardów użyto TMS w

widmach ^1H i ^{13}C , zewnętrznego CH_3NO_2 w widmach ^{14}N i ^{15}N oraz H_2O w widmach ^{17}O NMR.

WYNIKI I DYSKUSJA

W widmach ^{15}N NMR sydnonów (związki 2-4) sygnał azotowy leżący przy najwyższej częstotliwości przypisaliśmy atomowi N-2 (typu pirydynowego), następny sygnał w widmie przypisaliśmy atomowi azotu N-3 (typu pirolowego) dodatkowym dowodem na to przypisanie jest obecność na atomie N-3 stosunkowo dużej stałej sprzężenia (dublet $\sim 10\text{Hz}$) z protonem w pozycji 4. Morfolinowy atom azotu przypisaliśmy wykorzystując stałe sprzężenia $J(\text{N-H})$ z protonami grup $-\text{CH}_2-$ w postaci szerokiego multipletu. Pozostały sygnał w widmie przypisaliśmy egzocyklicznemu atomowi azotu. W widmie ^{15}N NMR związku 1 obserwujemy natomiast całkowicie różne od poprzednich wartości przesunięć chemicznych dowodzi to, że związek ten występuje w zupełnie innej izomerycznej strukturze liniowej.

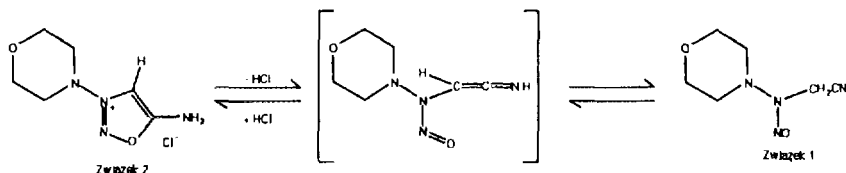
W izosydnonach (związki 5-9) przypisać ^{15}N NMR dokonaliśmy na podstawie wiedzy, że sygnał NMR atomu azotu N-3 (typu pirolowego) jest położony przy niższej częstotliwości niż sygnał azotu N-4 (typu pirydynowego) [3]. Reguła ta sprawdza się bardzo dobrze dla związków 5 i 6 natomiast może zawieść z powodu bardzo małej różnicy wartości przesunięć ^{15}N NMR dla związków 7-9, dlatego jako dodatkowy dowód przypisania wykorzystaliśmy wartości stałych sprzężenia z protonami grup bocznych.

W widmach ^{14}N NMR związków 2-9 obserwujemy po jednym stosunkowo wąskim sygnale NMR atomu azotu N-3. Dowodzi to, że ładunek dodatni zlokalizowany jest właśnie na tym atomie azotu [4]. Przypisania sygnałów w widmach ^{17}O NMR związków 7-9 dokonaliśmy na podstawie danych literaturowych [5], oraz poprzez porównanie ze związkami 5 i 6 posiadającymi tylko po jednym atomie tlenu. Przesunięcia chemiczne ^{17}O NMR atomu O-1 mają typową wartość dla pięciocłonowych heterocykli [6], natomiast egzocykliczny atom tlenu znajduje się w nietypowym zakresie przy stosunkowo niskiej częstotliwości (około 170 ppm) jest to prawdopodobnie spowodowane ekranującym wpływem ujemnego ładunku zlokalizowanego na tym atomie. Przesunięcie chemiczne egzocyklicznego atomu tlenu jest więc ważnym parametrem identyfikującym strukturę mezojonową.

Przypisania sygnałów w widmie ^1H i ^{13}C NMR dokonaliśmy na podstawie ogólnie stosowanych reguł w tym z wykorzystaniem nieodsprzęganych od protonów widm ^{13}C NMR. Również te widma pozwoliły dostarczyć dowodów na cykliczną mezojonową strukturę związków 2-9 i liniową związku 1. Najwięcej informacji niesie przesunięcie chemiczne ^{13}C NMR atomu C-5, którego wartość jest charakterystyczna dla wszystkich związków mezojonowych. Interesujące są również wartości stałych sprzężenia węgiel-węgiel $^1J(\text{C4-C5})$ w związkach 2-4. Mają one wartość charakterystyczną dla podwójnego wiązania węgiel-węgiel (około 80 Hz).

WNIOSKI

Opierając się na zarejestrowanych widmach ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O przypisaliśmy mezojonową strukturę z lokalizacją ładunku dodatniego na atomie azotu N-3 i ładunku ujemnego w grupie egzocyklicznej. Widma ^{17}O NMR okazały się szczególnie przydatne w rozważaniach strukturalnych związków 7-9, dla których widma azotowe były mniej przydatne z uwagi na niewielkie zróżnicowanie sygnałów atomów azotu N-3 i N-4. Stałe sprzężenia $J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ pomiędzy atomami C-4 i C-5 pozwalają natomiast domniemywać istnienie podwójnego wiązania pomiędzy tymi atomami. Udowodniliśmy również, że związek 1 istnieje w niemezojonowej liniowej formie. Związek ten tworzy się natychmiast po zobojętnieniu związku 2 w drodze następującego przegrupowania [7]:



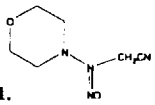
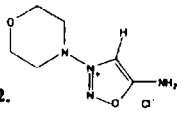
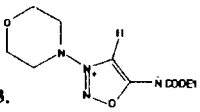
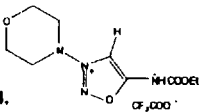
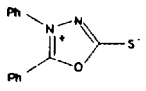
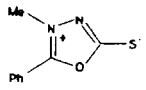
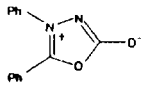
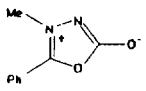
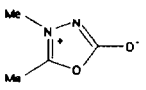
Podziękowanie

Praca jest częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych grant nr. 3T09A 044 08.

LITERATURA

1. M. Hashimoto and M. Ohta., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **34** (1961) 668.
2. A.R. McCarthy, W.D. Ollis and C.A. Ramsden, *J. C.S. Perkin I*, (1974) 627.
3. M. Witanowski, L. Stefaniak, G.A. Webb, "Annual Reports on NMR Spectroscopy" ed. G.A. Webb, Academic Press, London, tom. **25**, str. 49, 56, 61 (1993).
4. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, "Nitrogen NMR" ed. M. Witanowski and G.A. Webb, Plenum Press, London, str. 163 (1973).
5. J. Jaźwiński and L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac.: Chem.* **39** (1991) 265.
6. H. Dahn and M. Ung-Truong, *Helv. Chim. Acta.* **71** (1988) 241.
7. L. Stefaniak, *Tetrahedron* **33** (1977) 2571.

Tabela 1: Dane eksperymentalne NMR dla sydnonów i izosydnonów.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm]				Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR i (^1H NMR) [ppm]			Przesunięcia chemiczne ^{17}O NMR [ppm]	
	N-2	N-3	N-4	N-inne	C-2	C-4	C-5	O-1	egzocyk.
1. 	nitrozo +172.2	-129.1	-	nitryl. -111.3 morfo. -277.2	-	32.2 {4.84}	113.7	-	-
2. 	-30.7	-71.9 [746] ^a	-	egzo. -309.6 morfo. -258.6	-	101.7 {7.93}	173.7 (81.8) ^c	-	-
3. 	-42.9	-73.2 [355] ^a	-	egzo. -219.8 morfo. -260.3	-	98.8 {7.47}	173.6 (76.2) ^c	-	-
4. 	-22.3	-68.4 [900] ^a	-	egzo. -274.4 morfo. -253.8	-	104.0	165.3 (86.0) ^c	-	-
5. 	-	-163.9 [750] ^a	-115.6	-	158.9	-	179.4	288.5 [600] ^a	-
6. 	-	-173.2 [500] ^a	-116.6	-	158.7	-	179.5	294.3 [400] ^a	-
7. 	-	-173.2 [1660] ^a	-173.8	-	155.5	-	159.9	265 [620] ^a	173 [490] ^a
8. 	-	-182.6 [730] ^a	-175.2	-	152.6	-	159.0	264.1 [670] ^a	172.9 [380] ^a
9. 	-	-183.0 [410] ^a	-182.6	-	155.0	-	159.6	270.9 [260] ^a	169.6 [220] ^a

^a - szerokości w połowie wysokości sygnału ^{14}N NMR w Hz.^b - szerokości w połowie wysokości sygnału ^{17}O NMR w Hz.^c - stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ pomiędzy węglami C-4 i C-5 w Hz.

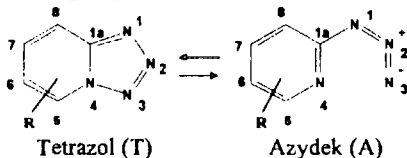
WPLYW RODZAJU I POŁOŻENIA PODSTAWNIKÓW ORAZ CHARAKTERU ROZPUSSZCZALNIKA NA TAUTOMERIĘ TETRAZOŁOWO-AZYDKOWĄ W SZEREGU PODSTAWIONYCH TETRAZOŁO [1,5-a] PIRYDYN

Piotr Cmoch, Lech Stefaniak

Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

WSTĘP

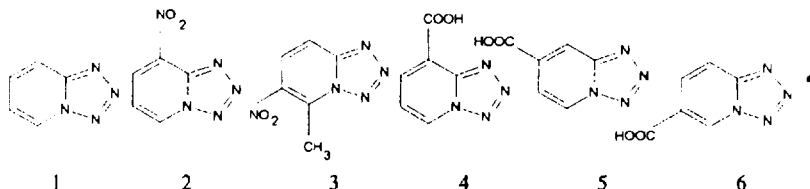
Tetrazole stanowią ciekawą klasę związków, mających zastosowanie w medycynie, rolnictwie, fotografice i jako materiały wybuchowe [1]. Jedną z podgrup są tetrazole o skondensowanych pierścieniach, w cząsteczkach których występuje zjawisko otwierania bądź zamykania pierścienia tetrazolowego (rys. 1).



Rys. 1. Równowaga tetrazol - azydek.

Tautomeria typu tetrazol - azydek jest z reguły procesem wolnym w skali czasu NMR toteż łatwo daje się zaobserwować jednocześnie oba tautomery. W niektórych przypadkach, co wynika z wpływu rodzaju podstawnika usytuowanego w konkretnej pozycji oraz wpływu temperatury i charakteru rozpuszczalnika obserwuje się istnienie jednej bądź drugiej formy. Często zdarza się i tak, że obie formy występują w równowadze dynamicznej. Metody NMR są skutecznym środkiem służącym do określania struktury związków, a w tym przypadku szczególnie usługi oddaje rezonans azotowy ^{15}N . Na podstawie parametrów spektralnych, w szeregu badanych tetrazoli o skondensowanych pierścieniach, można określić, który z izomerów jest formą dominującą i rozróżnić je między sobą. Istotną rzeczą jest występowanie sygnałów atomów azotu charakterystycznych dla odpowiednich form tautomerycznych, przy czym różnice przesunięć chemicznych wynoszą nawet ponad 100 ppm.

W niniejszej pracy zbadano wpływ rodzaju podstawnika i jego położenia oraz charakteru rozpuszczalnika na zachowanie się pierścienia tetrazolowego skondensowanego z pierścieniem sześcioczłonowym w kilku pochodnych tetrazolo [1,5-a] pirydyny. Przeanalizowano również wpływ protonowania przeprowadzając badania tautomerii walencyjnej w kwasie trifluorooctowym (TFA). Wzory badanych związków przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Cząsteczki tetrazolo [1,5-a] pirydyn.



W tabeli 1 zaprezentowano wartości przesunięć chemicznych ^1H , ^{13}C i ^{15}N dla tetrazolu i jego pochodnych. Przypisania sygnałów protonowych dokonano we wszystkich przypadkach na podstawie stałych sprzężenia $^3J_{\text{H-H}}$ w pierścieniu pirydyny [3]. W przypisaniu sygnałów węgla ^{13}C posłużono się widmami korelacyjnymi ^{13}C - ^1H na dużą i małą stałą sprzężenia, widmami sprzężonymi oraz selektywnie odsprzęganymi od protonu. Przypisania przesunięć chemicznych sygnałów azotowych ^{15}N w rozpuszczalniku aprotonowym (DMSO) oraz protonującym (TFA - kwas trifluorooctowy) dokonano na podstawie [4] i [5] stosując metody INVGATE i INEPT.

Wartości przesunięć chemicznych dla jąder wodoru i węgla nie są diagnostyczne, jednakże na podstawie ilości sygnałów w obu rodzajach widm, można wyciągnąć wnioski o istnieniu odpowiednich form: tetrazolowej, azydkowej bądź obu równocześnie. Ponadto z widm protonowych można określić wielkość stałej równowagi K dla reakcji izomeryzacji tetrazol-azydek. Dla związku 3 oraz 6 (w TFA) stałe równowagi $K_{\text{T/A}}$ wynoszą odpowiednio: 6.0 i 1.4. Chociaż wartości przesunięć chemicznych dla jąder ^1H i ^{13}C nie są diagnostyczne to obserwuje się tu pewne prawidłowości. Mianowicie sygnał protonu H_5 w tetrazolach, przed i po protonowaniu cząsteczek leży zawsze w najniższym polu. Po podstawieniu pierścienia tetrazolowego podstawnikiem elektronoakceptorowym ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$) w odpowiedniej pozycji następuje przesunięcie sygnału węglowego, dla atomu węgla który podstawiono, w kierunku niższego pola. Przesunięcia liczone względem niepodstawionego tetrazolu są większe dla grupy $-\text{NO}_2$ niż dla grupy $-\text{COOH}$ i wynoszą (dla roztworów w DMSO): związek 2 - C_8 (20.5), 3 - C_6 (21.0), 4 - C_8 (4.2), 5 - C_7 (15.4), 6 - C_6 (4.3) ppm. Podobne zjawisko obserwuje się po protonowaniu cząsteczek w TFA. Można stąd wyciągnąć wniosek potwierdzający fakt, że grupa nitrowa $-\text{NO}_2$ działa silniej akceptorowo niż grupa karboksylowa $-\text{COOH}$. W roztworach w DMSO tetrazoli 1 - 6 sygnały węgla czwartorzędowego C_{1a} leżą zawsze przy najniższym polu. Świadczy to o silnym charakterze odslaniającym azotu w pozycji 1. Sygnały węgla C_6 znajdują się przy najwyższym polu, oczywiście jeśli atom C_6 nie jest podstawiony. W roztworach w TFA nie występuje podobna zależność. W przypadku związków 3 i 6, po protonowaniu następuje otwarcie pierścienia tetrazolowego i w roztworze pojawia się forma azydkowa. Dla niej sygnały wszystkich jąder węgla ulegają przesunięciu w kierunku niższych pól, przy czym najbardziej charakterystyczne są przesunięcia dla węgla C_5 i C_7 o około $12 \div 15$ ppm. Dla formy tetrazolowej nie obserwuje się podobnej regularności. Jednoznacznego rozróżnienia między tautomerami można dokonać na podstawie widm ^{15}N NMR, bowiem tetrazol i azydek mają charakterystyczne położenia sygnałów. W DMSO wszystkie badane związki istnieją w formie tetrazolowej. Stwierdzenia powyższego faktu dokonano na podstawie tego, iż dla formy tetrazolowej sygnały poszczególnych jąder azotu mają swoje określone wartości. Odpowiednio dla azotu N_1 : $(-65.0 \div -68.0)$; N_2 : $(+19.0 \div +24.0)$; N_3 : $(-28.0 \div -32.0)$; N_4 : $(-122.0 \div -129.0)$ oraz NO_2 : $(-14.0 \div -19.0)$ ppm. Po rozpuszczeniu w TFA związki 2, 4 i 5 ulegają protonowaniu i istnieją w formie protonowanych tetrazoli, przy czym sygnały azotów N_1 , N_2 , N_3 i N_4 ulegają przesunięciu w górę pola odpowiednio o około: -80, -30, -3 i -3 ppm. Związki 3 i 6 (w TFA) nie tylko są protonowane ale równocześnie następuje otwarcie pierścienia tetrazolowego a w roztworze obie formy istnieją ze sobą w równowadze. Forma azydkowa protonowana występuje jako składnik mieszaniny równowagowej właśnie w tych dwu przypadkach. Charakterystyczne jest tutaj to, że sygnały azotowe dla tej formy leżą w innym zakresie niż sygnały formy tetrazolowej, a najbardziej charakterystyczne jest przesunięcie azotu N_4 .

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz powyższej analizy wnioskujemy, że :

- a) rozpuszczalnik aprotonowy DMSO wpływa stabilizująco na trwałość formy tetrazolowej,
- b) w szeregu pochodnych tetrazolowych pirydyny, po sprotonowaniu, podstawnik elektronoakceptorowy w pozycji 6 uaktywnia pierścień tetrazolowy w taki sposób, że ten otwiera się częściowo do azydku, jednak obie formy pozostają w równowadze.
- c) w przypadku tetrazoli z podstawnikami elektronoakceptorowymi w pozycji innej niż 6, (w roztworach w TFA) następuje jedynie protonowanie cząsteczek na atomie azotu N₁, zaś tetrazole z takimi podstawnikami w pozycji 6 istnieją w obu formach, a protonowanie zachodzi na atomie azotu N₁ (forma tetrazolowa) i N₄ (forma azydkowa).

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Pochodne tetrazolu 2 - 6 otrzymano ogrzewając odpowiednie 2-chloro pochodne pirydyny z azydkiem sodowym w wodnym roztworze etanolu i w obecności jonów H⁺ [2]. Widma ¹H i ¹³C NMR rejestrowane były na aparacie VARIAN BB 200 przy częstotliwości rezonansowej odpowiednio: 200 i 50 MHz. Widma ¹⁵N wykonano na aparacie BRUKER AM 500, przy częstotliwości rezonansowej 50 MHz. Stosowano roztwory 0.1+0.3 mol/dm³ a pomiary wykonywano w temperaturze 300 K.

Warunki pomiarów :

¹H NMR : AQ = 5s, NS = 16-32, RD = 0s, PW = 85°; ¹³C NMR : AQ = 1s, NS = 1000-2000, RD = 2s, PW = 45°; ¹⁵N NMR : AQ = 1s, RD = 10-20s, NS = 500-2000, PW = 60°

Techniki specjalne:

HETCOR na dużą i małą stałą sprzężenia (170-190, 6-10 Hz), INVGATE, INEPT

PODZIĘKOWANIA

Praca jest częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych - grant nr 3 TO9A 04408

LITERATURA

- [1] A. Katritzky, Ch.Rees, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol.5, (1984).
- [2] Ch. K. Lowe-Ma, R. A. Nissan, J. Org. Chem. 55, 3755 (1990).
- [3] N. Chamberlain, The Practice of NMR Spectroscopy, Plenum Press, New York 1974.
- [4] M. Witanowski, L. Stefaniak and G. A. Webb, Annual Report on NMR Spectroscopy, vol. 18 (1986) i vol. 25 (1993).
- [5] J. Wiench, L. Stefaniak, Magn. Reson. Chem. 32, 373 (1994).

Tabela 1. Wartości protonowych, węglowych i azotowych przesunięć chemicznych związków 1 - 6 w roztworach DMSO i TFA.

	DMSO			TFA Tetrazol			TFA Azydek		
	¹ H	¹³ C	¹⁵ N	¹ H	¹³ C	¹⁵ N	¹ H	¹³ C	¹⁵ N
1 ^a	5 9.30	1a 148.1	1 -67.8	5 9.10	1a 140.2	1 -161.3			
	6 7.43	5 126.4	2 +18.3	6 7.74	5 129.9	2 -13.5			
	7 7.84	6 117.3	3 -31.8	7 8.32	6 120.3	3 -34.9			
	8 8.20	7 133.1	4 -128.3	8 8.24	7 140.6	4 -131.3			
		8 115.2			8 110.9				
2	5 9.77	1a 143.2	1 -67.3	5 9.30	1a 140.5	1 -147.0			
	6 7.70	5 132.9	2 +20.7	6 7.71	5 131.6	2 b			
	7 8.90	6 116.2	3 -30.0	7 8.93	6 117.2	3 -31.5			
		7 132.0	4 -122.9		7 133.4	4 -125.7			
		8 135.7	NO ₂ -19.9		8 134.4	NO ₂ -26.0			
3	7 8.44	1a 148.2	1 -65.9	7 8.52	1a 145.8	1 b	7 8.96	1a 155.3	1 -268.0
	8 8.27	5 139.4	2 +23.8	8 8.15	5 139.2	2 b	8 7.67	5 151.6	2 -129.7 ^c
	5Me 3.22	6 138.3	3 -28.3	5Me 3.30	6 140.0	3 -30.3	5 Me 2.97	6 140.9	3 -153.1 ^c
		7 128.8	4 -126.7		7 131.1	4 -128.6		7 142.5	4 -203.4
		8 112.6	NO ₂ -14.2		8 110.8	NO ₂ -19.5		8 113.9	NO ₂ -23.4
		5Me 15.5			5Me 13.2			5 Me 17.7	
4	5 9.56	1a 146.8	1 -63.3	5 9.30	1a 140.0	1 -149.0			
	6 7.58	5 130.3	2 +19.1	6 7.86	5 131.2	2 -9.2			
	7 8.44	6 116.8	3 -31.7	7 8.92	6 120.0	3 -33.5			
		7 136.6	4 -125.9		7 143.2	4 -128.7			
		8 119.4			8 115.5				
		COOH 163.5			COOH 163.6				
5	5 9.31	1a 140.4	1 -64.8	5 9.05	1a 136.4	1 b			
	6 7.82	5 125.7	2 +20.4	6 8.08	5 126.2	2 b			
	8 8.34	6 115.0	3 -31.5	8 8.94	6 117.6	3 -32.7			
		7 148.5	4 -127.3		7 140.2	4 -128.9			
		8 117.1			8 116.5				
		COOH 165.2			COOH 166.5				
6	5 9.82	1a 149.0	1 -67.9	5 9.86	1a 145.4	1 -142.9	5 8.94	1a 155.1	1 -269.4
	7 8.20	5 129.6	2 +22.3	7 8.25	5 129.9	2 b	7 8.90	5 141.7	2 -131.6 ^c
	8 8.30	6 121.6	3 -28.9	8 8.57	6 122.2	3 -31.9	8 7.77	6 123.0	3 -153.1 ^c
		7 132.5	4 -128.9		7 136.2	4 -130.6		7 147.5	4 -203.7
		8 115.0			8 112.9			8 116.3	
		COOH 164.6			COOH 166.2			COOH 164.9	

a - dane z literatury [5]

b - brak sygnału ze względu na krótkie sumowanie

c - sygnały mogą być odwrotnie przypisane

STALE SPRĘŻENIA ^{13}C - ^{15}N ORAZ ^{15}N - ^{15}N JAKO ISTOTNY PARAMETR SPEKTRALNY W OKREŚLANIU STRUKTURY ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH

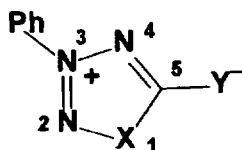
Jarosław Jaźwiński, Lech Stefaniak
Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
01-224 WARSZAWA
ul. Kasprzaka 44/52



PL9801091

WPROWADZENIE

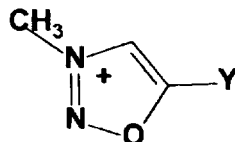
Mezojonowe oksa- i triazole typu A **1** + **3** oraz sydnoniminy **4** + **6** były przez nas intensywnie badane metodami magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O) [1 - 5]. Parametry spektralne (przesunięcia chemiczne, szerokości w połowie wysokości sygnałów i sprzężenia ^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N oraz ^{13}C - ^{13}C) stosowano do opisu i charakterystyki struktury układów mezojonowych.



1 X = O, Y = S

2 X = S, Y = O

3 X = Y = S



4 Y = N^+H / HCl

5 Y = N^+COCH_3

6 Y = NHCOCH_3 / Cl^-

Interesującymi parametrami spektralnymi, mogącymi posłużyć do oceny charakteru wiązań C-N i N-N są również sprzężenia $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{15}\text{N})$ oraz $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$.

Z powodu bardzo niskiej naturalnej zawartości izotopu ^{15}N (0.38%) i izotopomeru ^{15}N - ^{15}N (0.0013%) bezpośredni pomiar sprzężeń ^{15}N - ^{15}N jest możliwy tylko w nielicznych przypadkach, dla bardzo stężonych próbek. Zazwyczaj konieczne jest użycie związków wzbogaconych w izotop ^{15}N .

Najdogodniejszy do badań jest związek znaczony izotopem ^{15}N w 100%, we wszystkich pozycjach; do przeprowadzenia pomiaru wystarcza kilka miligramów związku. Uzyskane wyniki są czasami trudne do interpretacji; szczególnie kłopotliwe jest przypisanie sprzężeń dalekiego zasięgu, przez kilka wiązań. Problem można rozwiązać badając związki znaczone selektywnie w jednej pozycji. Związek taki jest niezbyt dogodny do badania sprzężeń ^{15}N - ^{15}N (zawartość izotopomeru ^{15}N - ^{15}N wynosi bowiem 0.38%, i do pomiaru potrzeba kilkaset miligramów próbki); umożliwia za to jednoznaczne przypisanie sprzężeń ^{13}C - ^{15}N .

TABELA 2

Związek	1	2	3
C5	6.1 2.4 * 0.9	2.2 0.9 * 0.5	6.8 1.9
C1'	15.8 4.4 * 4.4	18.3 6.3 5.6 *	17.4 5.4 * 5.4
C2'	2.3 1.7 1.2 *	2.4 * 2.1 1.1	2.3 2.3 1.0
C3'	2.3 0.2	2.4 0.3	2.4
C4'	0.7 0.7	0.6 0.6	0

Znakiem * oznaczono zidentyfikowane sprzężenia $^1J(C-N_2)$.

Sprzężenia ^{15}N - ^{15}N w sydnoniminach

Pomiary wykonano na związkach znaczonech w jednej pozycji. Sprzężenia $^1J(15N-15N)$ wynoszą odpowiednio: 12.6 Hz dla soli sydnoniminy 4, 14.7 Hz dla acetylosydnoniminy 5 i 14.1 Hz dla soli acetylosydnoniminy 6. Wartości te są zbliżone do wartości obserwowanych dla oksa- i tiatriazoli. Na uwagę zasługują stosunkowo duże wartości sprzężeń poprzez trzy wiązania ($^3J(NMe-N^-) \approx ^3J(N_2-N^-) \approx 4.7$ Hz).

WNIOSKI

Sprzężenia ^{13}C - ^{15}N oraz ^{15}N - ^{15}N są interesującymi parametrami opisującymi wiązania C-N i N-N. Szczególnie przydatne mogą być sprzężenia poprzez jedno wiązanie. Określenie znaków stałych sprzężeń jest niezbędne do ostatecznej interpretacji wyników.

Badania nad sprzężeniami ^{13}C - ^{15}N oraz ^{15}N - ^{15}N w układach mezojonowych są kontynuowane. W najbliższym etapie pracy określone zostaną znaki stałych sprzężenia; pomiary zostaną rozszerzone o następne układy mezojonowe (tetrazole typu A, tiatriazole i tetrazole z węglową grupą egzocykliczną).

SYNTEZA ZWIĄZKÓW I POMIARY ^{15}N

Badane związki otrzymano przy pomocy opisanych w literaturze procedur [6].

Mezojonowe oksa- i tiatriazole otrzymano zgodnie ze schematem 1. Jako substratów zawierających izotop ^{15}N użyto aniliny i azotynu potasu. Stosując znaczone substraty w odpowiednich etapach reakcji można selektywnie wprowadzić atom ^{15}N w dowolną pozycję związku, lub też otrzymać produkt znaczoney we wszystkich pozycjach.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wartości sprzężeń $^{13}\text{C}-^{15}\text{N}$ i $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ odczytano z konwencjonalnych widm 1D. Technika ta pozwala na zmierzenie **wartości bezwzględnej** stałej sprzężenia, nie pozwala jednak na określenie jej **znaku**.

Sprzężenia $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ w oksa- i tiatriazolach

Pomiary wykonano na związkach znaczonech w pozycji 2 oraz na związkach znaczonech we wszystkich pozycjach. Wartości bezwzględne sprzężeń $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ (Hz) w badanych związkach mezojonowych zestawiono w TABELI 1.

TABELA 1.

Związek	1	2	3
$^1\text{J}(\text{N2-N3})$	15.5	15.8	15.7
$^1\text{J}(\text{N3-N4})$	17.0	15.9	17.0
$^3\text{J}(\text{N2-N4})$	0.3	0.8	0.7

Na uwagę zasługuje niewielki wpływ struktury triazolu na wartości $^1\text{J}(\text{N2-N3})$ i $^1\text{J}(\text{N3-N4})$. Z poprzednich prac [1,2] wiadomo, że rodzaj heteroatomu w pozycji 1 oraz w grupie egzocyklicznej silnie wpływa na przesunięcie chemiczne ^{15}N atomów N2 i N4. Zmiana atomu tlenu na atom siarki powoduje zmiany rzędu kilkudziesięciu ppm. Możliwe są dwa wyjaśnienia faktu niewielkiego zróżnicowania wartości sprzężeń $^1\text{J}(\text{N2-N3})$:

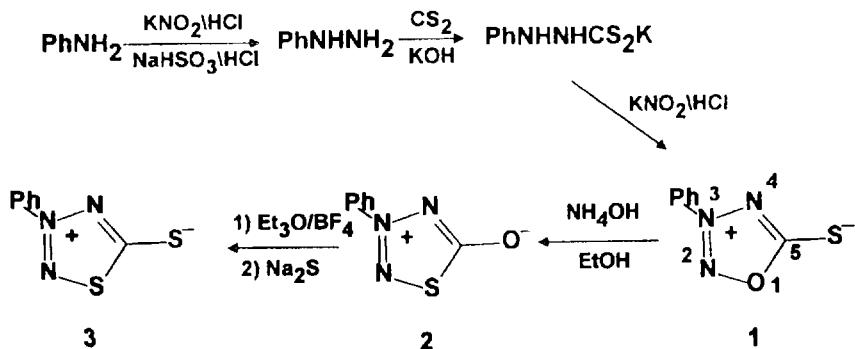
i) Sprzężenia $^1\text{J}(\text{N15-N15})$ są tego samego znaku. Rodzaj heteroatomu w pozycji 1 i w grupie egzocyklicznej wywiera silny wpływ na ekranowanie atomów N2 i N4, ale nie zmienia charakteru wiązań we fragmencie cząsteczki $\text{N2}=\text{N3}(\text{Ph})-\text{N4}$.

ii) Sprzężenia $^1\text{J}(\text{N15-N15})$ mają zbliżoną wartość bezwzględną, ale przeciwne znaki. W rzeczywistości wartości $^1\text{J}(\text{N15-N15})$ zmieniają się w zakresie ok. 33 Hz i silnie zależą od rodzaju heteroatomu. Do ostatecznej interpretacji wyników konieczne jest określenie znaków $^1\text{J}(\text{N15-N15})$.

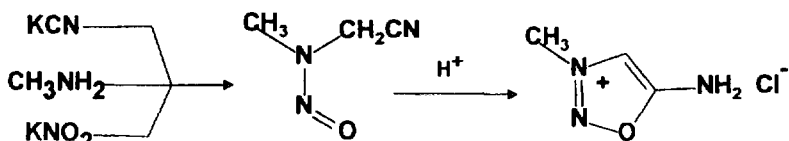
Sprzężenia $^{13}\text{C}-^{15}\text{N}$ w oksa- i tiatriazolach.

Wartości bezwzględne sprzężeń $^{13}\text{C}-^{15}\text{N}$ (Hz) w mezojonowych oksa- i tiatriazolach zestawiono w TABELI 2.

Najbardziej znaczące są sprzężenia obserwowane na sygnałach atomów C5 i C1'. Założono, że sprzężenia poprzez jedno wiązanie mają największą wartość ($^1\text{J}(\text{C5-N4})=2.2 + 6.8$ Hz; $^1\text{J}(\text{C1'-N3})=15.8 + 18.3$ Hz, odpowiednio). Pozostałe sprzężenia $^1\text{J}(\text{C13-N5})$ atomów grupy fenylowej ($0 + 6.3$ Hz) mają mniejszą wartość diagnostyczną. Identyfikacji sprzężeń $^1\text{J}(\text{C13-N2})$ dokonano w oparciu o widma związku znaczonego w pozycy 2.



Sydnoniminy otrzymano ze znaczonych odczynników: cyjanku potasu, metyloaminy i azotynu potasowego (schemat 2). Acetylowanie sydnoniminy 4 chlorkiem acetylu prowadzi do acetylosydnonimin 5 i 6.



Pomiary wykonano na aparacie BRUKER AM500. Próbkę mierzono w postaci roztworów w CH_3OD (sydnoniminy) lub w CDCl_3 (oksa- i tiazazole). Używano roztworów o stężeniu ok. 1M (związki znaczone w jednej pozycji) lub 0.01 M (związki znaczone we wszystkich pozycjach).

Zazwyczaj stosowano rozdzielczość spektralną $0.7 \div 0.8$ Hz/pkt, następnie pomiar powtarzano dla każdego sygnału oddzielnie stosując rozdzielczość rzędu $0.02 \div 0.1$ Hz/pkt. Umożliwiło to detekcję stałych sprzężeń o małej wartości ($J < 1$ Hz).

PODZIĘKOWANIE

Praca jest częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych - grant nr 3T09A 044 08

LITERATURA

1. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **26** (1988) 1012
2. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac.; Chem.*, **39** (1991) 266
3. L. Stefaniak, M. Witanowski, B. Kamieński, G.A. Webb, *Org. Magn. Reson.*, **13** (1980) 274
4. L. Stefaniak, M. Witanowski, J.D. Roberts, *Spectrosc. Int. J.*, **2** (1983) 178
5. J.D. Roberts, L. Stefaniak, G.A. Webb, M. Witanowski, *Bull. Pol. Ac.; Chem.*, **34** (1986) 81
6. G. Newton, C.A. Ramsden, *Tetrahedron* **38** (1982) 2965

IDENTYFIKACJA SAPONIN TRITERPENOWYCH WYIZOLOWANYCH Z KLĄCZA
Potentilla erecta (L.) NA PODSTAWIE ANALIZY WIDM ¹³C NMR.

ELŻBIETA BEDNAREK*, LECH STACHURSKI, ALEKSANDER P. MAZUREK

*Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, ul. Rydygiera 8
Instytut Leków, Warszawa, ul. Chełmska 30/34



WSTĘP

PL9801092

Przez wiele lat *Potentilla erecta* (L.) była uważana za jedno z głównych źródeł garbników. Okazało się jednak, że poza garbnikami *Potentilla erecta* (L.) zawiera również znaczne ilości saponin.

W 1915 r. Goris i Vishniac [1] wyizolowali z kłacza *Potentilla erecta* (L.) związek, który nazwali tormentol. W 1966 r. Potier i współpracownicy [2] ustalili strukturę części aglikonowej tormentolu jako kwasu 2 α ,3 β ,19 α -trihydroksy-urs-12-en-28-owego. Związek ten nazwali kwasem tormentilowym. Ze względu na glikozydowy charakter tormentolu Potier i współpracownicy zaproponowali zmianę nazwy związku z tormentolu na tormentozyd. Tormentozyd był następnie wyizolowany z innych surowców roślinnych [3-6].

Celem naszej pracy było wydzielenie i ustalenie struktury związków zawartych w kłaczu *Potentilla erecta* (L.) i dających charakterystyczne reakcje dla saponin (m.in. reakcje Molisha i Liebermanna-Burcharda). W naszej poprzedniej pracy [7] opisaliśmy trzy związki, które przy pomocy metod spektroskopowych zidentyfikowaliśmy jako saponiny triterpenowe: glikozyd kwasu tormentilowego, glikozyd kwasu euskapowego i arjunetyna. Kontynuując nasze badania wyizolowaliśmy kolejne dwa związki, które należą do tej samej rodziny :

- glikozyd kwasu pomolowego (ester O- β -D-glikopiranozowy

kwasu 3 β , 19 α -dihydroksy-urs-12-en-28-owego) - I,
- pochodną octanową glikozydu kwasu tormentilowego (ester O- β -D-glikopiranozowy kwasu 2 α ,19 α -dihydroksy-3 β -acetoksy-urs-12-en-28-owego) - II.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Saponiny zostały wydzielone z metanolowego, czerwonego ekstraktu z kłącza *Potentilla erecta* (L.), a następnie oczyszczone przy pomocy chromatografii kolumnowej i cienkowarstwowej.

Widma ^{13}C -NMR otrzymanych związków mierzone były w probówkach 5 mm na spektrometrach firmy Bruker WP-100 SY i AM 500. Związki rozpuszczane były w pirydynie-D₅, a TMS był stosowany jako wzorzec wewnętrzny. Dla wszystkich związków rejestrowane były widma ^{13}C -NMR z szerokopasmowym rozsprzęganiem od protonów (BB) oraz techniką DEPT.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Widmo ^{13}C NMR związku I składa się z 36 sygnałów : 7 to sygnały atomów węgla grup CH₃, 10 pochodzi od atomów węgla grup CH₂, 11 od atomów węgla grup CH a 8 to czwartorzędowe atomy węgla.

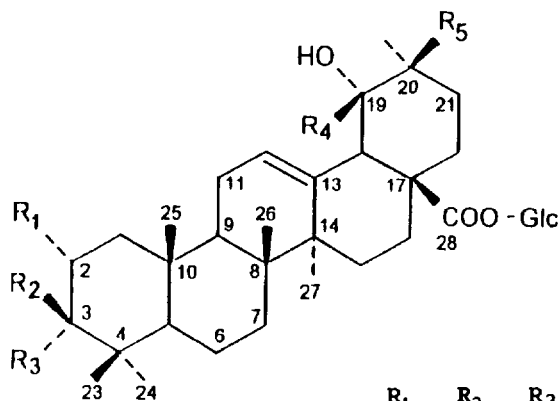
Widmo ^{13}C NMR związku II składa się z 38 sygnałów : 8 to sygnały atomów węgla grup CH₃, 9 pochodzi od atomów węgla grup CH₂, 12 od atomów węgla grup CH a 9 to czwartorzędowe atomy węgla.

Rzędowość atomów węgla była określana przy pomocy widm ^{13}C NMR wykonanych techniką DEPT. Przesunięcia atomów węgla zestawione są w tabeli 1. System oznaczeń atomów węgla znajduje się na rysunku.

Na podstawie widma ^{13}C NMR związku I możemy stwierdzić obecność β -D-glikozy. Analiza wartości przesunięć chemicznych sygnałów należących do atomów węgla przy wiązaniu podwójnym C12 i C13 oraz położenia i rzędowość sygnałów atomów węgla C19

TABELA 1. Wartości przesunięć chemicznych ^{13}C NMR w skali δ (ppm) względem TMS dla związków I i II rozpuszczonych w pirydyynie- D_5 .

C	(I)	(II)	C	(I)	(II)
1	39.16 t	48.05 t	20	42.17 d	42.09 d
2	28.18 t	68.65 d	21	26.76 t	26.67 t
3	78.30 d	83.87 d	22	37.77 t	37.77 t
4	39.44 s	38.50 s	23	28.85 q	29.36 q
5	55.95 d	55.97 d	24	17.50 q	17.65 q
6	19.05 t	19.05 t	25	15.75 q	16.65 q
7	33.63 t	33.53 t	26	16.74 q	17.02 q
8	40.62 s	40.62 s	27	24.62 q	24.60 q
9	47.88 d	47.86 d	28	177.04 s	176.96 s
10	37.42 s	39.85 s	29	27.08 q	26.96 q
11	24.13 t	24.17 t	30	16.57 q	17.48 q
12	128.52 d	128.39 d	1'	95.85 d	95.65 d
13	139.34 s	139.28 s	2'	74.11 d	73.93 d
14	42.17 s	42.13 s	3'	79.30 d	78.65 d
15	29.30 t	29.13 t	4'	71.30 d	71.08 d
16	26.19 t	26.08 t	5'	79.00 d	76.02 d
17	48.70 s	48.70 s	6'	62.40 t	64.43 t
18	54.52 d	54.38 d			20.74 q
19	72.71 s	72.62 s			170.80 s



	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
I	H	OH	H	CH_3	H
II	OH	AcO	H	CH_3	H

i C20 pozwalają na zaklasyfikowanie tego związku do grupy glikozydów triterpenowych typu ursenowego [8]. Analiza położen wszystkich sygnałów w widmie ^{13}C NMR oraz zgodność otrzymanego przez nas widma z widmem literaturowym [9] pozwala nam twierdzić, że wyizolowany przez nas związek I to ester O- β -D-glikopiranozowy kwasu 3 β , 19 α -dihydroksy-urs-12-en-28-owego.

Widmo ^{13}C NMR związku II jest bardzo podobne do widma ^{13}C NMR otrzymanego przez nas poprzednio glikozydu kwasu tormentilowego. Położenia 36 spośród 38 sygnałów pokrywają się dokładnie z położeniami sygnałów tworzących widmo esteru O- β -D-glikopiranozowego kwasu 2 α ,3 β ,19 α -tri- hydroksy-urs-12-en-28-owego [7]. Dwa dodatkowe sygnały to kwartet przy 20.74 ppm i singlet przy 170.80 ppm. Sygnały te pochodzą od grupy acetoksy. Dokładna analiza położen sygnałów w widmie ^{13}C NMR, pozwala nam sugerować, że otrzymany związek II to ester O- β -D-glikopiranozowy kwasu 2 α ,19 α -dihydroksy-3 β -acetoksy-urs-12-en-28-owego).

LITERATURA

1. A. Goris, Ch. Vishniac, C. R. Ac. Sc., 160 (1915) 77,
3. P. Potier, C. B. Das, A. Bui, M. M. Janot, A. Pourrat, H. Pourrat, Bull. Soc. Chim. Fr., 11 (1966) 3458,
3. P. Gillot, H. Wioland, Bull. Soc. Chim. biol., 14 1932) 313,
4. A. Villar, M. Paya, M. D. Hortiguella, D. Cortes, Planta Med., 52 (1986) 43,
5. H.-Q Du, X. Zhao, T.-Z. Zhao, M.-T. Wang, Z.-W. Zhang, M. Yao, S.-Z. Yu, Yaoxue Xuebao, 18 (1983) 314,
6. N. Gopalsamy, D. Vargas, J. Guého, C. Ricaud, K. Hostettmann, Phytochemistry, 27 (1988) 3593,
7. L. Stachurski, E. Bednarek, J. Cz. Dobrowolski. H. Strzelecka, A. P. Mazurek, Planta Med., 60 (1994),
8. M. T. Wang, Youji Huaxue 8 (1988) 352,
9. D.-L. Cheng, X.-P. Cao, Phytochemistry, 31 (1992) 1317,

ANALIZA STRUKTURY PREPOLIMERÓW URETANOWYCH METODĄ SPEKTROSKOPII ¹³C-NMR

Maciej Skarżyński i Janusz Kozakiewicz

Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa

Uretany, grupa związków o ogólnym wzorze $R-NH-(C=O)-OR'$, są pochodnymi (estrami) nie istniejącego w stanie wolnym kwasu karbaminowego $H_2N-COOH$ lub kwasów alkilokarbaminowych $R-NH-COOH$. **Poliuretany** najczęściej otrzymuje się jako produkty poliaddycji di- lub triizocyjanianów z poliglikolami.

W prezentowanej pracy są analizowane sieciujące pod wpływem wilgoci prepolimery uretanowe, syntetyzowane z diizocyjanianu izoforonu (isophorone diisocyanate, IPDI) i oligomerycznych dioli - dwóch oligomerów siloksanowych (siloxane oligomer diols: SOD-1 i SOD-2) i glikolu polioksypropylenowego (PPG). Wzory strukturalne surowców i produktów są naszkicowane obok.

Dane doświadczalne

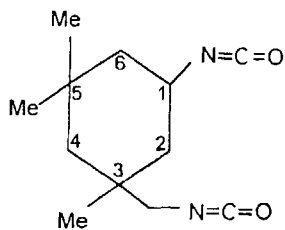
Widma ¹³C-NMR (25 MHz) ok. 70% roztworów prepolimerów w $CDCl_3$ były otrzymywane w temperaturze pokojowej (25°C) za pomocą spektrometru Bruker WP-100 SY. Impulsy 45° były podawane w odstępach 5s, krzywe FID rejestrowano przy pamięci operacyjnej 32K, wzorcem przesunięcia chemicznego był tetrametylosilan.

Wartości czasów relaksacji podłużnej jąder ¹³C IPDI były mierzone przy użyciu sekwencji Inversion-Recovery, przerwa relaksacyjna była równa 180s.

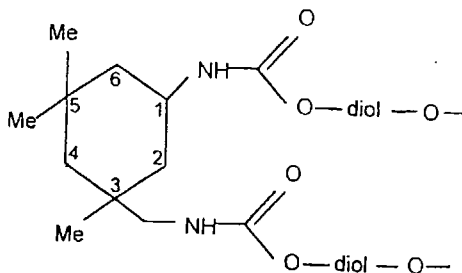
Wyniki

Spektroskopia ¹³C-NMR umożliwia pełną analizę średniej struktury prepolimeru. Atomy węgla karbonylowych grup uretanowych podstawionych w położeniach 1 i 3 pierścienia IPDI dają w widmie ¹³C-NMR oddzielne sygnały w zakresie 155 - 157 ppm, sygnały te dalej różnicują się w zależności od tego, jakiego diolu jednostka strukturalna jest związana z rezonującą grupą uretanową, p.rys.1 i 2. Na rys. 1 pokazano zakres węgli karbonylowych (uretanowych) widma ¹³C-NMR prepolimeru syntetyzowanego z IPDI i SOD-1 (a) i z IPDI i SOD-2 (b). Na rys.2 jest przedstawiony ten sam zakres widma mieszanych prepolimerów,



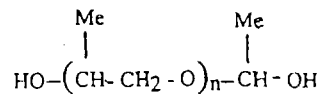


IPDI

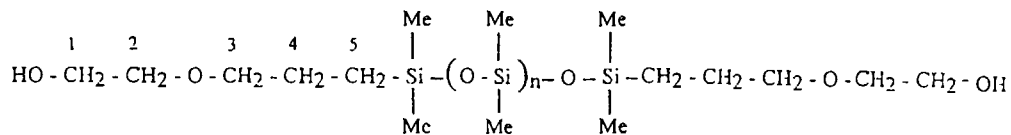


prepolimer z IPDI

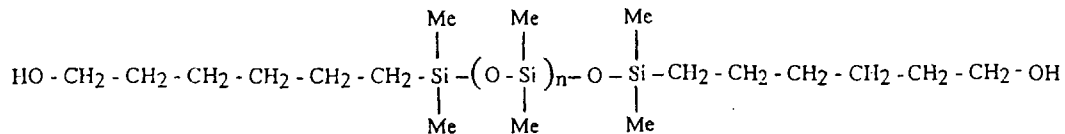
Me = methyl



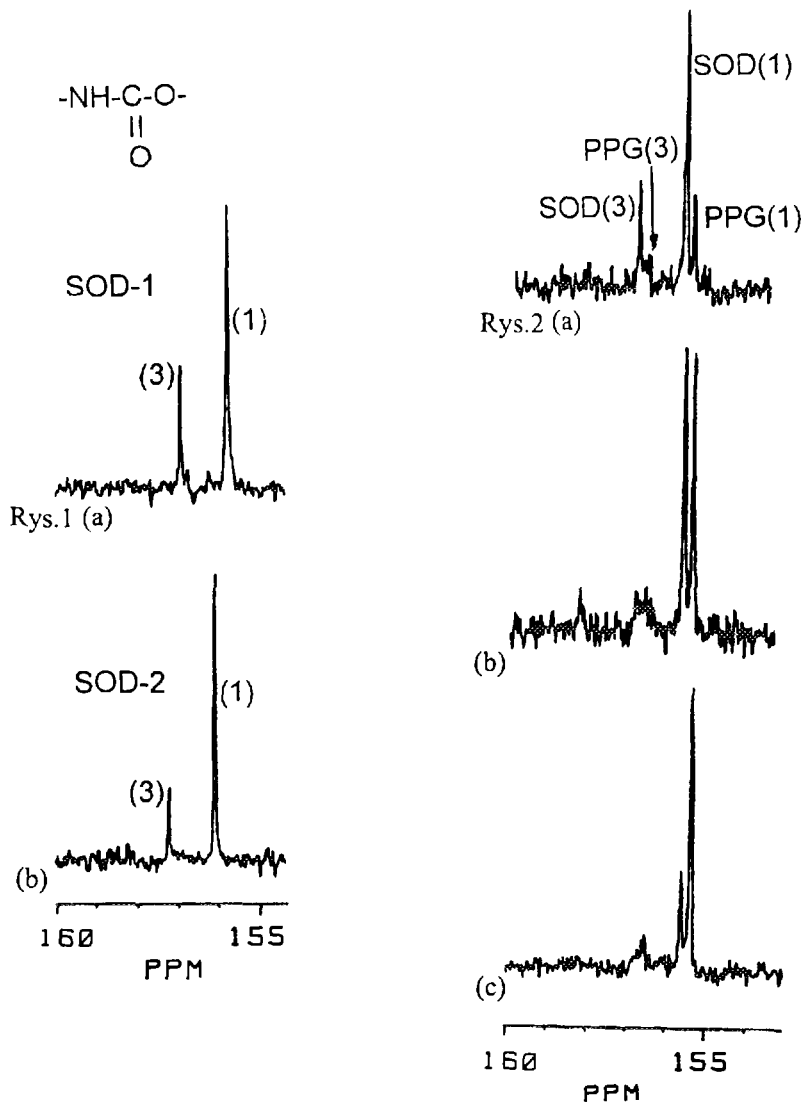
PPG



SOD-1



SOD-2

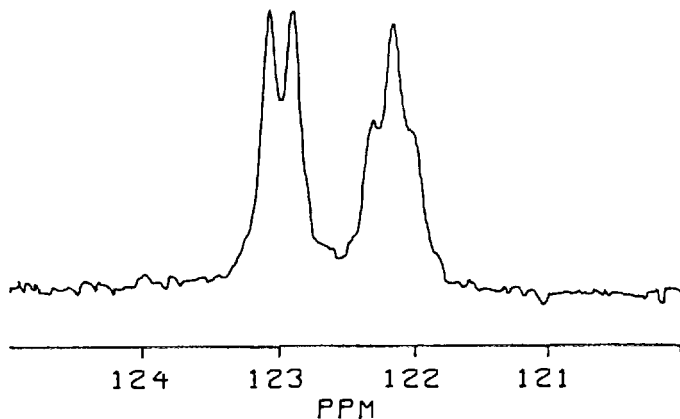


Rys.1 Widmo węgli uretanowych prepolimeru syntetyzowanego z IPDI i SOD-1 (a) i z IPDI i SOD-2(b).

Rys.2 Widma węgli uretanowych prepolimerów syntetyzowanych z IPDI, SOD-1 i PPG, stosunek molowy SOD-1/PPG równy 3/1(a), 1/1(b) i 1/3(c).

syntetyzowanych z IPDI, SOD-1 i PPG, stosunek molowy SOD-1/PPG jest kolejno równy 3/1 (a), 1/1 (b) i 1/3 (c).

Jądra ^{13}C grup izocyjanianowych IPDI dają sygnały rezonansowe przy 123.0 ppm (grupa związana z węglem 1 pierścienia) i 122.1 ppm (grupa - CH_2NCO związana z węglem 3). Pierwsza z tych grup jest znacznie bardziej reaktywna¹ - w widmach produktów syntezy sygnał przy 123.0 ppm znika całkowicie, pozostaje natomiast szczątkowy sygnał przy 122.1 ppm. (Przyporządkowanie sygnałów grup NCO potwierdza widmo sprzężone z protonami - sygnał przy 123.0 ppm jest dubletem, podczas gdy sygnał przy 122.1 ppm pojawia się tam jako poszerzony tryplet o stałej sprzężenia poniżej 4 Hz, p. rys.3).



Rys.3 Sprzężone z protonami widmo ^{13}C -NMR węgli grup izocyjanianowych IPDI.

Przedstawione dane dają podstawę do **pełnej jakościowej i ilościowej analizy** prostych i mieszanych prepolimerów uretanowych syntetyzowanych z IPDI i różnych oligomerycznych dioli. Zakończenia hydroksylowe cząsteczki, jeśli występują, mogą być identyfikowane i oznaczane za pomocą sygnałów węgla grup - CH_2OH i - CHOH przy 72.1 ppm (SOD-1), 62.8 ppm (SOD-2) i 66.8 i 65.5 ppm (PPG). Długość łańcucha oksypropylenowego bądź siloksanowego łatwo może być obliczona z intensywności sygnałów węgla grup metylowych $\text{CH}_3\text{-CH}$ przy 17.3 ppm i $\text{CH}_3\text{-Si}$ przy 0.07 ppm.

Ilościową analizę układu utrudnia powolna relaksacja podłużna węgla grup izocyjanianowych IPDI - zmierzone wartości T_1 są odpowiednio równe 28.6s dla grupy NCO w położeniu 1 i 27.5s dla węgla izocyjanianowego w strukturze CH_2NCO - zatem odstęp między kolejnymi impulsami $\pi/2$ bez użycia odczynników relaksujących musi być równy ok. 2.5 min.

Cytowana literatura

1. N.Bialas, H.Hoecker, M. Marschner and W.Ritter, Makromol.Chem.**191**, 1843 - 1852 (1990).

BADANIA PORÓWNAWCZE REAKTYWNOŚCI MONOMERÓW WINYLOWYCH Z ZASTOSOWANIEM SPEKTROSKOPII NMR

Andrzej Chmielewski*), Włodzimierz Makulski**), Janina Żurakowska-Orszagh*)

WSTĘP

Współczynniki reaktywności, które wyznaczamy w badaniach procesów kopolimeryzacji [1,2], są parametrami o charakterze kinetycznym i wyrażają stosunek stałych szybkości konkurencyjnych procesów: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ oraz $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Wielkości te są jednak związane ze strukturą monomeru, co ujmuje empirycznie potwierdzony chemat Alfrey-Price'a Q-e [3,4]. Schemat ten pozwala uporządkować dane dotyczące kopolimeryzacji, gdzie Q jest związane ze stabilizacją rezonansową, a e z polarnością podwójnego wiązania. W wielu pracach próbowano powiązać dane ze spektroskopii ^{13}C NMR monomerów z wielkościami Q i e [5-10].

Interesującą propozycją obliczenia parametrów strukturalnych Q-e z danych spektroskopii ^{13}C NMR są równania otrzymane przez Borchardta i Dalrympela [10], które niezależnie pozwalają wyznaczyć oba parametry z położenia sygnałów rezonansowych węgla α i β . We wcześniejszej pracy Herman i Teyssie [8] zaproponowali dwie liniowe zależności do wyznaczenia parametrów polarności monomeru e na podstawie przesunięcia sygnału rezonansowego węgla δ_{CP} :

$$(a) \quad e = (\delta_{\text{CP}} - 113.5) / 22 \quad \text{ i } \quad (b) \quad e = (\delta_{\text{CP}} - 115.5) / 3.5 \quad (1)$$

Równanie (a) właściwe jest dla różnych monomerów poza styrenem, natomiast (b) dotyczy styrenu i jego pochodnych. Wychodząc ze znanej zależności Alfrey-Price [3,4] możemy reaktywność monomeru wyrazić za pomocą stałych Q-e:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad \text{ i } \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (2)$$

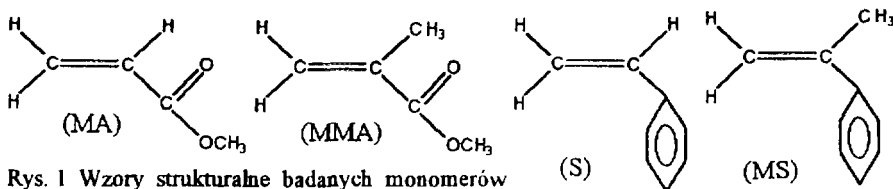
gdzie: Q - stała rezonansowa monomeru; e - stała polarna monomeru; 1,2 - dotyczy monomerów 1 i 2. Z tego uzyskujemy:

$$\ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2 \quad (3)$$

Cel pracy: Badania porównawcze zachowania iloczynu współczynników reaktywności względem parametrów polarnych monomerów obliczonych z danych δ_{CP} przesunięcia chemicznego ^{13}C NMR uzyskanych za pomocą różnych spektrometrów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Monomery: Badania prowadzono dla czterech monomerów winylowych: MA - akrylanu metylu, MMA - metakrylanu metylu, S - styrenu i MS - α -metylostyrenu. Charakterystykę fizykochemiczną monomerów można znaleźć w [13,14], a wzory strukturalne monomerów przedstawia rys. 1.



Rys. 1 Wzory strukturalne badanych monomerów

*) Instytut Przemysłu Gumowego "STOMIL", 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

**) Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, ul. Pasteura 1



Pomiary ^{13}C NMR monomerów : Pomiary prowadzono dla 30% roztworów monomeru w CDCl_3 względem TMS za pomocą dwóch spektrometrów:

- JEOL FX 90Q przy 22.7 MHz z szerokopasmowym odsprzęgnięciem od protonów [11]
 - VARIAN UNITYplus 200 NB przy 50.288 MHz techniką APT (ang. attached proton test) w następujących warunkach: szerokość widma 10000.0 Hz, czas akwizycji 1.498 s, opóźnienie relaksacji 0.0 s, szerokość impulsu 5 μs , szerokość pierwszego impulsu 16.0 μs , temp. RT, liczba skanów 72 - 112, szerokość linii 1 Hz, rozmiar pamięci 32 k [12]. Widma wykonano w Laboratorium Spektroskopii Cząsteczkowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

TABLICA 1 WSPÓŁCZYNNIKI REAKTYWNOŚCI i $\text{LRR} = \ln(r_1 \cdot r_2)$

Układ	Sym-bol	Metoda [16] RREVM		Iloczyn	Logarytm iloczynu
M_1/M_2	x	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$\ln(r_1 \cdot r_2)$
MA/MS	C	0.0513	0.3566	0.01829	- 4.00121
MMA/MS	D	0.4396	0.2466	0.10841	- 2.22188
MA/S	E	0.1798	0.6798	0.12223	- 2.10119
MMA/S	G	0.4379	0.5517	0.24159	- 1.42052
S/MS	A	1.1402	0.3488	0.39770	- 0.92205
MA/MMA	B	0.5914	1.8509	1.09462	+ 0.09041

TABLICA 2. PRZESUNIĘCIA CHEMICZNE WYBRANYCH SYGNAŁÓW REZONANSOWYCH ^{13}C NMR BADANYCH MONOMERÓW

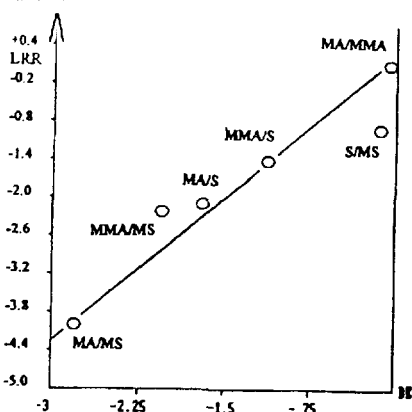
Monomer	Dane literaturowe [15]		Dane z aparatu JEOL		Dane z aparatu VARIAN	
M	δ_{C_α} (ppm)	δ_{C_β} (ppm)	δ_{C_α} (ppm)	δ_{C_β} (ppm)	δ_{C_α} (ppm)	δ_{C_β} (ppm)
MA	128.7	129.9	128.409	130.628	128.420	130.690
MMA	136.2	125.0	136.428	125.375	136.540	125.409
S	137.0	113.2	136.969	113.671	136.953	113.648
MS	143.3	112.4	143.307	112.371	143.289	112.373

TABLICA 3. PARAMETRY POLARNOŚCI e 1 $\text{DE} = -(e_1 - e_2)^2$ OBLICZONE NA PODSTAWIE δ_{C_β} MONOMERÓW

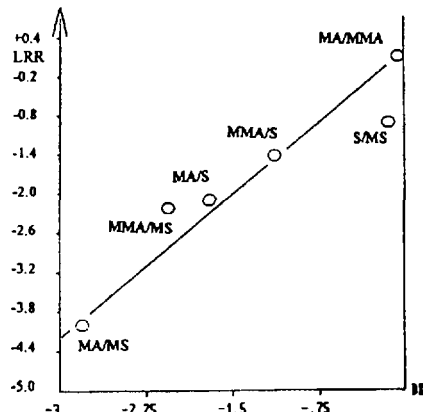
Układ	JEOL			VARIAN		
M_1/M_2	e_1	e_2	$-(e_1 - e_2)^2$	e_1	e_2	$-(e_1 - e_2)^2$
MA/MS	0.7786	-0.8940	-2.79759	0.7814	-0.8934	-2.80496
MMA/MS	0.5398	-0.8940	-2.05578	0.5413	-0.8934	-2.05836
MA/S	0.7786	-0.5226	-1.69312	0.7814	-0.5291	-1.70042
MMA/S	0.5398	-0.5226	-1.12869	0.5413	-0.5291	-1.13188
S/MS	-0.5226	-0.8940	-0.13794	-0.5291	-0.8934	-0.13749
MA/MMA	0.7786	0.5398	-0.05703	0.7814	0.5413	-0.05765

W tabl. zestawiono dane współczynników reaktywności monomerów obliczone metodą RREVM [16] na podstawie poprzednich badań [17]. Logarytm z iloczynu (równ. 3) współczynników reaktywności, stanowiący miarę przemienności kopolimeru [13,14,18], porównaliśmy z wartościami obliczonymi z danych spektralnych zestawionych w tab.2.

Wykresy korelacyjne pokazane na rys. 1 i 2 wskazują na dość silną zależność reaktywności od parametrów polarnych wyznaczonych z danych ^{13}C NMR zebranych w tab. 3.



Rys. 1 Wykres korelacyjny wartości LRR względem DE na podstawie badań na aparacie JEOL FX 90Q 90 MHz



Rys. 2 Wykres korelacyjny wartości LRR względem DE na podstawie badań na aparacie VARIAN UNITYplus 200 MHz

LITERATURA

1. T. Tsuruta, K.F. O'Driscoll ed.: "Structure and Mechanism in Vinyl polymerization", Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork 1969;
2. M. Kucera: "Mechanismus a kinetika polymeraci", Academia, Praga 1984;
3. T. Alfrey, C. L. Price: *J. Polym. Sci.*, **2** (1947) 101;
4. T. Alfrey, L.J. Young: w "Copolymerization", G.E. Ham ed., Wiley, Interscience, Nowy Jork 1964, rozdz. 11;
5. K. Hatada, K. Nagata, H. Yuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43** (1970) 3195;
6. K. Hatada, K. Nagata, H. Yuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43** (1970) 3267;
7. K. Hatada, K. Nagata, T. Hasegawa, H. Yuki: *Makromol. Chem.*, **178** (1977) 2413;
8. J.J. Herman, P. Teyssie: *Macromolecules*, **11** (1978) 839;
9. J.K. Borchardt, E.D. Dalrymple: *Polym. Prepr. ACS, Div. Polym. Chem.* **20** (1980) 245;
10. J.K. Borchardt, E.D. Dalrymple: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20** (1982) 1745;
11. A. Derome: "Modern NMR Techniques for Chemistry Research" Pergamon Press, Oxford 1987;
12. R.N. Ibbett: "NMR Spectroscopy of Polymers" Blackie Acad. Prof., Glasgow 1993;
13. G. Odian: "Principles of Polymerization" 2nd ed., J. Wiley & Son, Nowy Jork 1992;
14. R.Z. Greenley "Q and e Values for Free Radical Copolymerization of Vinyl Monomers and Telogens", str. 267 w rozdz. II "Polymer Handbook", 3rd ed., J. Brandrup i E.H. Immergut, red., Wiley-Interscience, Nowy Jork 1989;
15. H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: " ^{13}C NMR Spektroskopie" Georg Thieme Verlag, Sztutgart, Nowy Jork 1984;
16. M. Dube, R. Amin Sanayei, A. Penlidis, K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **29** (1991) 703;
17. Janina Żurakowska-Orszagh, Andrzej Chmielewski: "Wpływ podstawników na mechanizm kopolimeryzacji monomerów winylowych", Warszawa 1994, Raport z projektu badawczego KBN nr 2 2645 91 02;
18. A. Chmielewski, J. Żurakowska-Orszagh, W. Makulski: *Polimery* **39** (1994) nr 3, 142 ; "Zastosowanie spektroskopii ^{13}C -NMR z transformacją Fouriera do badania struktury kopolimerów winylowych. Cz. 1. Badanie kopolimerów styrenu i α -metylostyrenu z akrylanem metylu i metakrylanem metylu"

**Badania strukturalne disiarczku i diselenku
bis[(2,3,4,6)-tetra-O-acetylo- β -D-glukopiranozy]
z wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii magnetycznego
rezonansu jądrowego w cieple stałym, rentgenografii oraz modelowania
molekularnego**

Marek J. Potrzebowski^a, Maria Michalska^b, Jarosław Błaszczyk^c, Michał W. Wieczorek^c, Włodzimierz Ciesielski^a,

Sławomir Kaźmierski^a, Januariusz Pluskowski^b.

a) Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, 90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112

b) Laboratorium Chemii Organicznej, Instytut Chemii Akademii Medycznej, 90-151 Łódź, ul.

Muszyńskiego 1

c) Politechnika Łódzka, Instytut Biotechnologii, 90-924 Łódź, ul. Stefanowskiego 4/10

W trakcie badań strukturalnych diselenku 1 i disiarczku 2 bis[(2,3,4,6)-tetra-O-acetylo- β -D-glukopiranozy] stwierdzono, że w zależności od warunków krystalizacji z metanolu diselenek tworzy trzy formy polimorficzne.

Rozpuszczenie diselenku 1 we wrzącym metanolu i następnie krystalizacja w temp. pokojowej daje kryształy ortorombowe diselenku 1a, należące do niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej $P2_12_12_1$, w której jednostką niezależną w komórce elementarnej jest cała cząsteczka. Krystalizowanie diselenku 1 w temp. -10°C prowadzi do otrzymania diselenku 1b, którego kryształy są również ortorombowe i należą do centrosymetrycznej grupy przestrzennej $P2_12_12$ z połową cząsteczki jako jednostką niezależną w komórce elementarnej. Krystalizacja poprzez izotermiczne odparowanie metanolu w temp. pokojowej prowadzi do otrzymania mieszaniny kryształów diselenku 1b i 1c.

Disiarczek 2 krystalizowany w analogicznych warunkach daje tylko jedną formę, której kryształy są również ortorombowe i należą do grupy przestrzennej $P2_12_12_1$.

Przez analogię do wcześniejszych prac dotyczących natury wiązania dichalkogenowego w związkach fosforoorganicznych^[1,2] założono, że główny łańcuch szkieletu C2a-C1a-X1a-X1b-C2b-C1b (X=S, Se) może tworzyć trzy konformacje: *anti-anti*, *anti-syn*, *syn-syn*.

Szkielet C2a-C1a-Selb-C2b-C1b w diselenku 1a przyjmuje geometrię *anti-syn*. Dane rentgenograficzne otrzymane dla diselenku 1a pokazują silne zakłócenia geometrii cząsteczki: różne długości wiązań C1-Se, różne kąty Se-C1-C2, różne długości wiązań C1-C2 przy zbliżonej długości wiązań C1-O1 obu pierścieni glukopiranozowych. Z powyższych danych wynika, że tlen w pozycji anomerycznej nie wpływa na geometrię, natomiast dominującą rolę odgrywa efekt stereoelektronowy pochodzący od atomu selenu. Dla konformacji *syn* efekt ten polega na oddziaływaniu ułożonej antiperiplanarnie wolnej pary elektronowej p_y atomu selenu z antywiązącym orbitalem σ^*_{C1-C2} . Prowadzi to w konsekwencji, do skrócenia wiązania Se-C1b, wydłużenia wiązania C1b-C2b i odchylenia wartości kąta Selb-C1b-C2, od wartości odpowiadającej tetraedrowi. Również w przypadku disiarczku 2 dane rentgenograficzne świadczą o deformacji geometrii cząsteczki. Łańcuch C2a-C1a-S1a-S1b-C2b-C1b przyjmuje konformację odpowiadającą układowi *anti-syn*.

W przypadku diselenku 1b nie obserwuje się dużych różnic w parametrach krystalograficznych obu pierścieni cukrowych; kąt torsyjny C1a-Selb-C1b wynosi 109.2° a długość wiązania Se-Se jest znacznie dłuższa niż w przypadku diselenku 1a. W tym przypadku nie obserwuje się wyżej opisanego efektu hiperkonjugacji. Formie polimorficznej 1b przypisano ułożenie łańcucha C2a-C1a-S1a-S1b-C2b-C1b w konformacji *anti-anti*.

Widma ^{13}C (nie pokazane) i ^{77}Se [Rys. 1 i 2] NMR w cieple stałym wykonane techniką CP/MAS pozostają w doskonałej zgodności z danymi rentgenograficznymi i w jasny sposób oddają budowę krystalograficzną otrzymanych związków. Na podstawie analizy widm ^{77}Se wyznaczone zostały główne elementy tensora przesunięcia chemicznego oraz parametry przesłaniania. Zgodność tych obliczeń potwierdzona została widmami symulowanymi. Do w/w obliczeń oraz symulacji widm wykorzystano program MASNMR^[3].



PL9801095

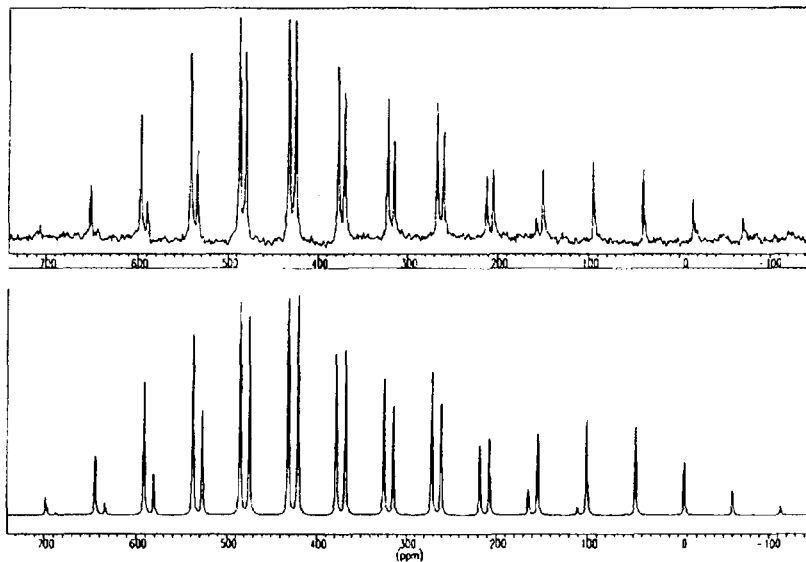
W przypadku diselenku 1c widmo ^{77}Se było jedynym sposobem pozwalającym na identyfikację trzeciej formy polimorficznej [Rys. 3]. Na podstawie widma "czystej" formy 1c [Rys. 3b] można wywnioskować, że prawdopodobnie kryształy tej formy należą do grupy niecentrosymetrycznej a w komórce elementarnej jednostką niezależną jest cała cząsteczka. Ponadto podobne wartości parametrów przesłaniania obu atomów selenu sugerują podobieństwo ich otoczeń.

Wszystkie postulowane formy polimorficzne diselenku 1 i disiarczku 2 zostały poddane obliczeniom teoretycznym z wykorzystaniem mechaniki molekularnej. Obliczenia te wykonano metodą MM+ przy użyciu programu HyperChem[4,5]. Otrzymane wartości minimalnych energii są potwierdzeniem postulowanych zmian polimorficznych i pozostają w zgodności z danymi rentgenograficznymi.

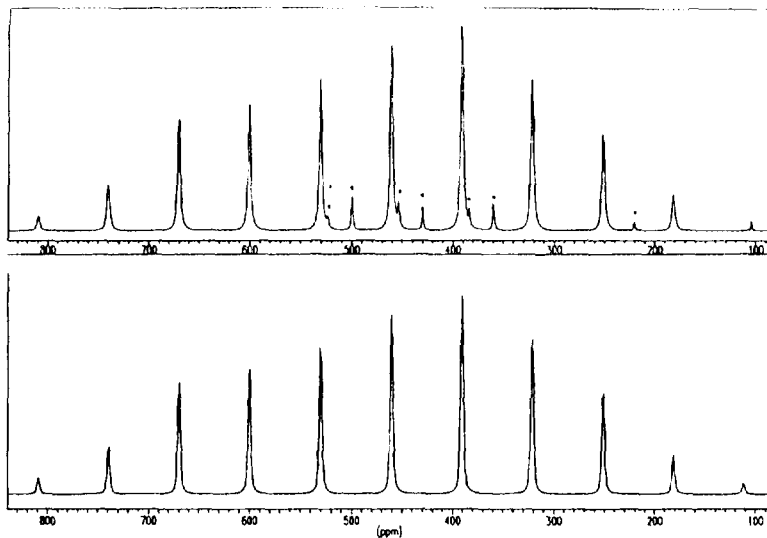
Nie można było wyznaczyć minimalnej energii dla formy anti-anti disiarczku 2. W tym przypadku w konsekwencji obliczeń otrzymywano wartości kątów torsyjnych C-C-S-S odpowiadające geometrii anti-syn.

Cytowana literatura

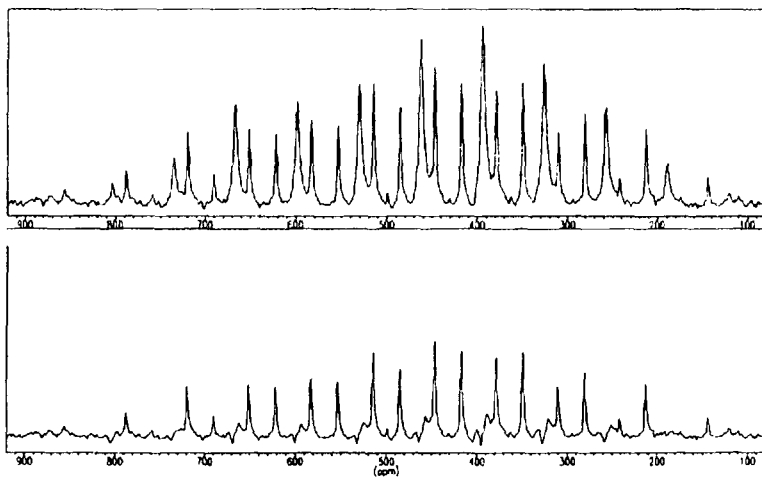
1. Potrzebowski, M. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1993, 63-66
2. Potrzebowski, M. J., Reibenspies, J. H., Zhong, Z., *Heteroatom Chem.*, 1991, 2, 453-460
3. Jeschke, O., Grossmann, G., *J. Magn. Reson.*, 1993, A103, 323-328
4. HyperChem is commercially available computation program from Autodesk, Inc., 2320 Marinship Way, San Jose, California 94965, USA
5. MM+ for HyperChem is derived from public domain code developed by N.L. Allinger, referred to MM2 (1977) and distributed by the Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE).



Rys. 1 Eksperymentalne a) i symulowane b) widma ^{77}Se CP/MAS diselenku 1a



Rys. 2 Eksperymentalne a) i symulowane b) widma ^{77}Se CP/MAS diselenku 1b



Rys. 3 a)Eksperymentalne widmo ^{77}Se CP/MAS diselenku 1c i 1c
Widmo b) otrzymano przez odjęcie od widma a) symulowanego widma diselenku 1b z rys 2b

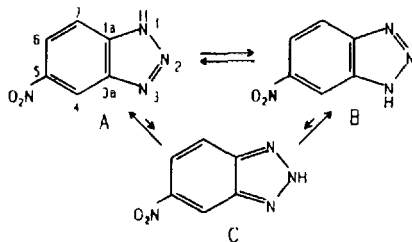
Tautomeria prototropowa 5-nitrobenzotriazolu - NMR w roztworze i w ciele stałym.

Jerzy W. Wiench, Lech Stefaniak

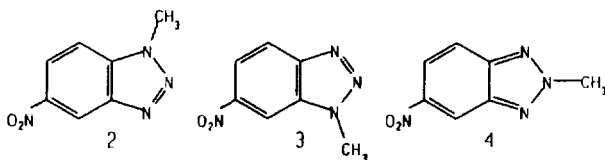
Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

WSTĘP

Benzotriazole mogą występować w stanie równowagi tautomerycznej. Proton może być związany z atomami N1, N2 i N3 tworząc w ten sposób odpowiednio dwie formy benzenoidowe **A** i **B** oraz jedną formę chinonoidową **C** (rys 1.). Wcześniej zaobserwowaliśmy, iż niepodstawiony benzotriazol w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej, występuje w stanie szybkiej równowagi prototropowej w skali czasu NMR [1]. W tym przypadku proton jest wymieniany pomiędzy formami **A** i **B**, natomiast udział formy **C** jest niewielki i szacowany na podstawie przesunięć chemicznych jąder azotu na około 5%. Celem obecnej pracy jest poszerzenie tych badań. Chcemy zaprezentować przesunięcia chemiczne jąder wodoru, węgla i azotu w rozpuszczalniku aprotowym, kwasie trifluorooctowym (TFA) i w fazie stałej (zarejestrowane techniką CP-MAS), a także stałe ekranowania tych jąder obliczone *ab initio* metodą GIAO-CHF. Naszą intencją jest ustalenie, czy równowaga tautomeryczna występuje tylko w cieczy, czy również w kryształach.



Rys. 1 Tautomeria prototropowa 5-nitrobenzotriazolu 1.



Rys. 2 N-metylo pochodne 5-nitrobenzotriazolu.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki pomiarów ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w roztworach 5-nitrobenzotriazolu i jego trzech N-metylowych pochodnych przedstawiono w tabeli 1., natomiast przesunięcia chemiczne jąder węgla i azotu otrzymane techniką CP-MAS w fazie stałej oraz absolutne stałe ekranowania ^1H , ^{13}C i ^{15}N obliczone metodą GIAO-CHF dla związku 1 w tabeli 2.

Do przypisania sygnałów protonów pierścienia aromatycznego posłużono się wartościami stałych sprzężenia $^J_{\text{H-H}}$, a położenie grupy metylowej w pierścieniu triazolowym przy pomocy NOE. Sprzężone, odprężone i selektywnie odprężane od protonów widma węglowe oraz korelacje ^{13}C - ^1H optymalizowane na dużą i małą stałą sprzężenia $J_{\text{C-H}}$ były pomocne przy



przypisaniu sygnałów jąder węgla. Sygnały rezonansowe jąder azotu przypisano w oparciu o wcześniejsze obserwacje, a mianowicie, iż w danej cząsteczce sygnały jąder azotu typu pirolowego (N1) są przesunięte w górę pola o około 100 ppm od jąder typu pirydynowego (N3) [2]. Atom N2 ma również charakter pirydynowy, ale ze względu na sąsiedztwo dwóch innych atomów azotu sygnał ten jest przesuwany w dół pola [2]. Azotowe przesunięcia chemiczne N-metylowych pochodnych 2-4 są zgodne z literaturowymi danymi dla niepodstawionego w pierścieniu sześciocznym benzotriazolu [1].

W widmie ^{15}N NMR w roztworze DMF-d, w temperaturze 60°C związku 1 zaobserwowano cztery wąskie sygnały ($\Delta\nu_{\text{H}} = 4 \div 8\text{Hz}$), co wynika z uśrednienia położenia sygnałów w wyniku szybkiej wymiany prototropowej w skali czasu NMR. Dane ^1H i ^{13}C NMR potwierdzają tę tezę. Oszacowany na podstawie azotowych przesunięć chemicznych N-metylowych pochodnych [3] skład mieszaniny tautomerycznej wynosi odpowiednio dla form A, B i C: 71%, 25% i 4% i jest porównywalny do składu otrzymanego poprzez porównanie energii elektronowych tautomerów A i B obliczonych metodą SCF (A - 83%, B - 17%).

Różnice pomiędzy otrzymanymi wartościami wynikają z: 1. zamiany atomu wodoru na grupę metylową; 2. różnych warunków rejestracji widm azotowych. Pomimo to wartości te mieszczą się w granicach błędu doświadczalnego. W roztworze TFA związki 1-3 ulegają protonowaniu na atomie N3 związki 1 i 2 oraz na atomie N1 związek 3, co zostało potwierdzone dużymi zmianami azotowych przesunięć chemicznych odpowiednich atomów azotu w górę pola o około 100 ppm podobnie jak w przypadku pochodnych indolizyny [4]. Sygnał atomu N2 jest przesuwany w górę pola o około 20 ppm z powodu dużych zmian ekranowania sąsiednich atomów. W widmie ^{15}N CP-MAS NMR obserwujemy podwójną

Tabela 1. Wartości protonowych, węglowych i azotowych przesunięć chemicznych związków 1-4 w roztworach.

	forma nieprotonowana ^(a)			forma protonowana ^(b)		
	^1H	^{13}C	$^{15}\text{N}(\text{e})$	^1H	^{13}C	$^{15}\text{N}(\text{e})$
1	4 8.91	1a 140.3	1 -117.0	4 8.64	1a 136.5	1 -152.5
	6 8.32	3a 145.7	2 4.4	6 8.25	3a 134.4	2 -17.6
	7 8.12	4 114.2	3 -68.4	7 7.86	4 111.6	3 -142.0
		5 141.1	NO ₂ -11.0		5 148.7	NO ₂ -14.4
		6 121.2			6 125.4	
		7 115.1			7 115.3	
2	4 8.97	1a 136.0	1 -163.1	4 9.05	1a 136.0	1 -154.2
	6 8.41	3a 144.6	2 8.6	6 8.68	3a 133.6	2 -18.2
	7 7.68	4 117.1	3 -36.2	7 8.16	4 111.7	3 -150.5
	1Me 4.41	5 144.9	NO ₂ -13.9	1Me 4.64	5 148.2	NO ₂ -12.1
		6 122.4			6 124.7	
		7 109.8			7 112.9	
		1Me 34.6			1Me 36.2	
3	4 8.55	1a 147.9	1 -41.6	4 9.01	1a 136.8	1 -143.8
	6 8.25	3a 146.8	2 11.0	6 8.69	3a 135.0	2 -18.7
	7 8.18	4 106.5	3 -160.5	7 8.29	4 109.0	3 -153.2
	3Me 4.46	5 132.7	NO ₂ -14.1	3Me 4.70	5 148.3	NO ₂ -12.9
		6 118.8			6 125.1	
		7 120.8			7 115.6	
		3Me 34.8			3Me 36.7	
4	4 8.82	1a 146.5	1 -62.5	4	1a	1
	6 8.21	3a 146.3	2 -110.4	6	3a	2
	7 7.97	4 115.9	3 -56.5	7	4	3
	2Me 4.62	5 143.0	NO ₂ -13.0	2Me	5	NO ₂
		6 120.5			6	
		7 119.0			7	
		2Me 43.9			2Me	

(a) 1 w DMF-d, w 60°C; 2-4 w CDCl₃ w 20°C. (b) w TFA w 20°C. (c) W ppm od zewnętrznego czystego nitrometanu.

ilość sygnałów rezonansowych. Przy ich interpretacji wykorzystaliśmy obliczone metodą GIAO-CHF stałe ekranowania oraz wartości przesunień chemicznych N-metylowych pochodnych i nie ulega wątpliwości, że w kryształach współistnieją dwa tautomery A i B. Różnice pomiędzy wartościami sygnałów N2 i NO₂ wynikają przypuszczalnie z istnienia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, podobnych do tych obserwowanych w kryształach niepodstawionego benzotriazolu [5]. Rezonans węglowy w ciele stałym dostarcza mniej informacji o procesie tautomerii ze względu na znaczne oddalenie jąder ¹³C od pierścienia triazolowego.

Do obliczeń GIAO-CHF (Gauge Invariant Atomic Orbitals - Coupled Hartree Fock) wykorzystano dane krystalograficzne benzotriazolu [5] i optymalizowane metodą SCF standardowe parametry grupy nitrowej. Prezentowane stałe ekranowania przeliczono na przesunięcia chemiczne w stosunku do TMS dla ¹H i ¹³C oraz czystego nitrometanu dla ¹⁵N i wody dla ¹⁷O. Powszechnie wiadomo, że obliczenia CHF stałych ekranowania nie są zbyt dokładne dla atomów z wolną parą elektronową bądź z wiązaniami wielokrotnymi [6], toteż w przypadku azotowych przesunień chemicznych użyto przelicznik 0.6 odpowiedzialny za korelację elektronową. Taki sam przelicznik zastosowano w przypadku podobnych obliczeń do przeliczenia wyników teoretycznych celem porównania z wynikami eksperymentalnymi otrzymanymi dla związków mezojonowych [7]. Pomimo to, przedstawione obliczenia GIAO-CHF obu tautomerów A i B związku 1 są wystarczające do określenia kolejności danego typu jąder w cząsteczce, a w związku z tym pomocne przy przypisaniu wartości eksperymentalnych prezentowanych w tabeli 2.

Tabela 2. Węgłowe i azotowe przesunięcia chemiczne w ciele stałym oraz obliczone *ab initio* dla tautomerów A i B związku 1.

	CP-MAS ^(a)		GIAO-CHF ^{(b)(c)}							
	¹³ C	¹⁵ N	¹ H		¹³ C		¹⁵ N		¹⁷ O	
			$\sigma_{abs.}$	$\delta_{calc.}$	$\sigma_{abs.}$	$\delta_{calc.}$	$\sigma_{abs.}$	$\delta_{calc.}$	$\sigma_{abs.}$	$\delta_{calc.}$
1A		1 -158.6	1 19.19	11.81	1a 50.2	135.2	1 36.9	-157.1	4a -378.9	686.8
		2 -11.2	4 21.94	9.06	3a 49.9	135.5	2 -219.1	-3.6	4b -384.7	692.6
		3 -38.6	6 23.14	7.86	4 62.6	122.8	3 -174.6	-30.2		
		NO ₂ 0.8	7 24.51	6.49	5 52.0	133.4	NO ₂ -245.1	12.0		
	1a 131.7				6 66.4	119.0				
	3a 139.9				7 87.8	97.6				
	4 117.6									
1B	5 133.1	1 -45.3	3 18.93	12.07	1a 42.7	142.7	1 -160.1	-38.9	4a -404.4	712.3
	6 119.0	2 -9.3	4 22.97	8.03	3a 59.1	126.3	2 -232.4	4.5	4b -376.9	684.8
	7 107.6	3 -155.6	6 23.17	7.83	4 83.0	102.4	3 30.8	-153.5		
		NO ₂ 0.8	7 23.42	7.58	5 51.3	134.1	NO ₂ -245.8	12.5		
					6 69.9	115.5				
					7 68.4	117.0				

(a) W ciele stałym. (b) Absolutne stałe ekranowania $\sigma_{abs.}$ przeliczono na przesunięcia chemiczne $\delta_{calc.}$ wg odpowiednich wzorów: ¹H: $\delta_{calc.} = 31.00 - \sigma_{abs.}$; ¹³C: $\delta_{calc.} = 185.4 - \sigma_{abs.}$; ¹⁵N: $\delta_{calc.} = -135.0 - 0.6\sigma_{abs.}$; ¹⁷O: $\delta_{calc.} = 307.9 - \sigma_{abs.}$. (c) Obliczona różnica energii elektronowej pomiędzy tautomerami A i B wynosi: $\Delta E = E_A - E_B = -4.444$ kJ/mol.

Reasumując związek 1 w roztworze występuje w stanie szybkiej równowagi prototropowej w skali czasu NMR, natomiast w kryształach tego związku współistnieją dwa tautomery A i B. Protonowanie w roztworach TFA związków 1-3 następuje na atomie N3.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Związek 1 zsyntetyzowano wg odpowiednich przepisów [8], a związki 2-4 metylując 1 jodkiem metylu i otrzymaną mieszaninę rozdzielano na kolumnie chromatograficznej.

Pomiary NMR w roztworach wykonano używając standardowych parametrów na spektrometrze Bruker AM 500 o częstotliwości rezonansowej 500.2, 125.8 i 50.7 MHz odpowiednio dla wodoru, węgla i azotu. Do korelacji ^{13}C - ^1H XHCORR i COLOC optymalizowanych odpowiednio na dużą $^1J = 170$ Hz i małą $^2J = 5 \div 10$ Hz stałą sprzężenia użyto tablicy punktów 2048x128, a w przypadku korelacji ^1H - ^1H COSY matrycy 512x256. Pomiary CP-MAS NMR w cieple stałym wykonano na aparacie Bruker ASX 300 o częstotliwości rezonansowej 75.4 i 30.4 MHz odpowiednio dla węgla i azotu. Próbkę wirowano z częstością 5 kHz, sumowano 12 i 2310 FID'ów odpowiednio w przypadku widma węglowego i azotowego. Do standaryzacji azotowych przesunięć chemicznych względem czystego zewnętrznego nitrometanu użyto sygnału glicyny o wartości przeliczeniowej na nitrometan -347.6 ppm.

Do obliczeń GIAO absolutnych stałych ekranowania wykorzystano program GIAO-CHF K. Wolińskiego i innych [9] zainstalowany w komputerze SUN SPARC IPX i bazę [3s,3p,1d/3s,1p].

Podziękowania

Praca jest częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych, Grant nr 3 T09A 044 08. Dziękujemy panom A. Barszczewiczowi i J. Jaszuńskiemu za pomoc przy instalacji programu GIAO, obliczaniu stałych ekranowania oraz za dyskusje. Dziękujemy również panu S. Stauernagel'owi z Bruker GmbH w Rheinstetten za wykonanie widm CP-MAS.

LITERATURA CYTOWANA

1. W. Schilf, L. Stefaniak, M. Witanowski, G.A. Webb, *Bull. Pol. Acad. Sci.: Chem.*, **33** (1985) 437.
2. M. Witanowski, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G.A. Webb ed., Academic Press, London, vol. **25** (1993) pp. 56, 63.
3. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, *Nitrogen NMR*, M. Witanowski and G.A. Webb eds., Plenum Pres, London, (1973) p. 215.
4. J.W. Wiench, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **32** (1994) 373.
5. P.A. Escande, J.L. Geligné, J. Lapasset, *Acta Cryst.*, **B30** (1974) 1490.
6. D.B. Chesnut, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G.A. Webb ed., Academic Press, London, vol. **29**, w druku.
7. A. Barszczewicz, M. Jaszuński, L. Stefaniak, *Chem. Phys. Letters*, **186** (1991) 313.
8. G.P. Ellis, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, E.C Taylor ed., New York, vol. **47** (1987) pp. 410.
9. K. Woliński, J.F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8251.

STUDIA KONFORMACYJNE N-NITROZO-2,6-DIFENYLO-4-PIPERYDYNONÓW ORAZ N-NITROZO-2,6-DIFENYLOPIPERYDYN W OPARCIU

O WIDMA ^1H NMR

Maria J. Milewska, Maria Gdaniec*, Tadeusz Połowski

Katedra Chemii Organicznej Politechniki Gdańskiej, 80-952 Gdańsk

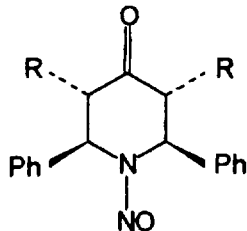
*Zakład Krystalografii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, 60-780 Poznań

N-Nitrozoaminy ze względu na silne właściwości kancerogenne są od lat przedmiotem wszechstronnych studiów chemicznych oraz biochemicznych. Szczególnym zainteresowaniem cieszy się stereochemia tych związków, gdzie podstawowym narzędziem badawczym są różnego typu techniki NMR.¹ Silna anizotropia magnetyczna grupy N-nitrozoaminowej pozwala łatwo rozróżnić izomery geometryczne będące skutkiem zahamowanej rotacji wokół wiązania N-N oraz lokalizować w przestrzeni protony z nią sąsiadujące.

Tematem tego komunikatu jest analiza konformacyjna N-nitrozo-2,6-difenylo-4-piperidynonów i N-nitrozo-2,6-difenylopiperydyn (1) - (8).



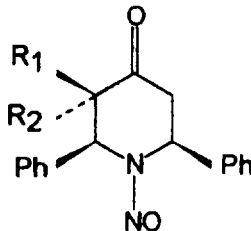
PL9801097



(1) R = H

(2) R = Me

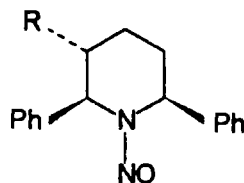
(3) R = Ph



(4) R₁ = H, R₂ = Me

(5) R₁ = H, R₂ = Ph

(6) R₁ = R₂ = Me



(7) R = H

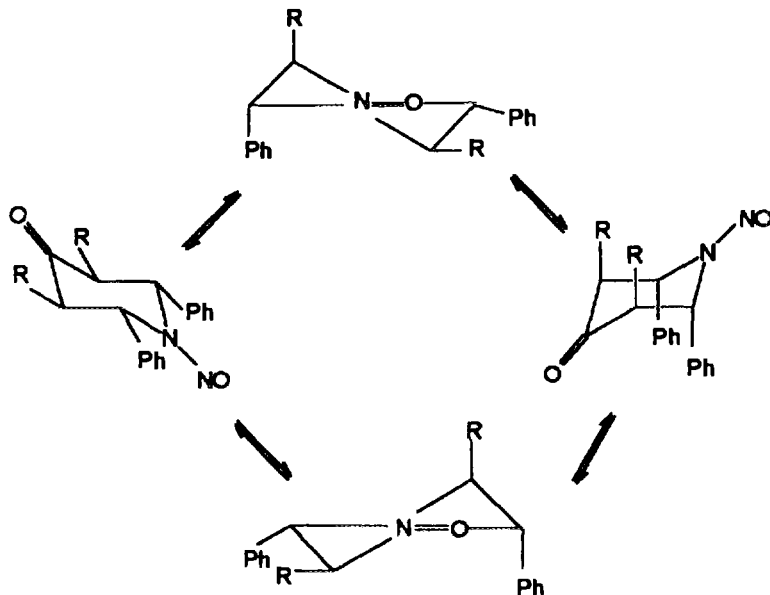
(8) R = Me

Interesującym wydaje się tu być ustalenie wpływu grupy N-NO na geometrię pierścienia sześciocłonowego. Niezwykle łatwe do otrzymania wyjściowe piperidyny i piperidyny bez wątplenia istnieją w konformacji krzesłowej z objętościowymi podstawnikami w położeniach ekwatorialnych. Potwierdzają to zarówno studia ^1H NMR jak i badania krystalograficzne. Autorzy wcześniejszych studiów sugerowali, że grupa N-NO nie ma wielkiego wpływu na konformację pierścienia i odpowiednie N-nitrozoaminy pozostają w roztworze w konformacji

krzesłowej z podstawnikami aryłowymi w położeniach ekwatorialnych.² Sugestia taka musi budzić daleko idące wątpliwości zważywszy na silny efekt A^(1,3) grupy N-NO, którego rezultatem jest np. występowanie *cis*-2,6-dimetylo-N-nitrozopiperidydy w konformacji diaksjalnej.³ W przypadku tytułowych związków można spodziewać się jeszcze silniejszego oddziaływania sterycznego objętościowych podstawników fenylowych z podstawnikiem na atomie azotu.

Analiza danych ¹H NMR przedstawionych w Tabeli wskazuje na dużą zmienność przesunięć chemicznych oraz wycinalnych stałych sprzężenia protonów benzytowych (przy atomach C-2 i C-6) oraz ich zależność od podstawników. W wielu przypadkach stałe sprzężenia protonów *syn* i *anti* do grupy nitrozowej różnią się zasadniczo, co jest nie do pogodzenia z konformacją diekwatorialną. Dane powyższe generalnie wskazują na istnienie równowag konformacyjnych w roztworach związków (1) - (8), a udział poszczególnych konformerów musi zależeć od rodzaju podstawników w pierścieniu.

Potwierdzają to obliczenia mechaniki molekularnej (MM2) oparte o opracowaną przez nas wcześniej parametryzację, która obecnie została udoskonalona i rozszerzona. Ogólnie w przypadku związków podstawionych symetrycznie w równowadze należy spodziewać się dwóch giętkich konformerów typu skręconej łodzi oraz dwóch form krzesłowych, jednej z grupami fenylowymi w pozycjach aksjalnych, a drugiej w ekwatorialnych (rys. 1).

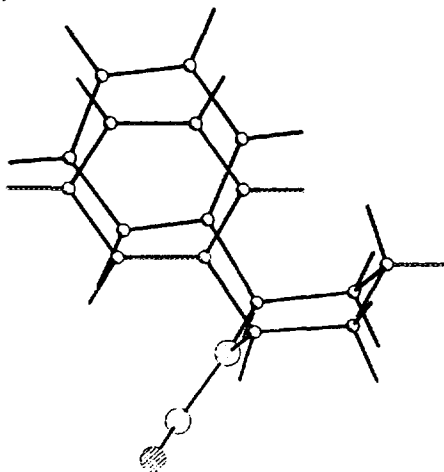


rys. 1
300

Tabela 1. Dane ^1H NMR N-nitrozoamin (1) - (8) w roztworze CDCl_3 (δ w ppm, J w Hz).

	<i>syn</i> - C_αH $\delta(^3 J_{\text{HCH}})$	<i>anti</i> - C_αH $\delta(^3 J_{\text{HCH}})$
(1)	6.03 (6.4 i 7.0)	6.48 (5.3 i 5.8)
(2)	5.21 (10.1)	6.16 (3.6)
(3)	6.17 (7.6)	6.33 (6.4)
Z - (4)	5.23 (10.2)	6.65 (2.6 i 6.8)
E - (4)	6.05 (6.4 i 6.9)	5.93 (6.3)
Z - (5)	6.19 (7.8)	6.54 (4.0 i 6.5)
E - (5)	6.18 (6.6)	6.55 (5.0)
Z - (6)	6.41	6.34 (6.8 i 7.3)
E - (6)	5.69 (8.8)	6.26
(7)	6.14 (4.4 i 5.9)	6.11 (4.4 i 5.9)
Z - (8)	5.27 (8.8)	6.17 (3.9 i 7.3)
E - (8)	5.79 (6.8)	5.58 (5.4)

Natomiast w przypadku związków niesymetrycznie podstawionych, jak np. (4) - (6) i (8), obok dwóch konformerów krzesełowych należy rozpatrywać cztery konformery typu skręconej łodzi. Istotne jest tu, że forma diekwatorialna ze względu na wysoką energię nie ma praktycznie żadnego udziału w równowagach N-nitrozopiperdydynonów a ujawnia się jedynie w przypadku N-nitrozopiperdydiny (8).



rys. 2

Ponadto steryczny efekt podstawników powoduje, że w niektórych przypadkach w roztworze zdecydowanie przeważa jeden konformer, i tak symetryczny związek (2) istnieje w formie skróconej łodzi z grupą *syn*-fenyłową w położeniu ekwatorialnym, a N-nitrozopiperdydina (7) w diaksjalnej konformacji krzesłowej. Ten niezwykle ważny rezultat został dodatkowo potwierdzony przy pomocy struktury rentgenograficznej (7) (rys.2).

Tabela 2. Względne energie steryczne (kcal/mol) konformerów obliczone metodą MM2.

	tb- <i>syn</i> -eq	tb- <i>syn</i> -ax	ch-ax	ch-eq
(1)	1.89	2.44	0.00	4.52
(2)	0.00	0.45	1.49	0.72
(3)	0.60	1.24	0.00	4.29
Z - (4)	0.38	2.05	0.00	2.32
E - (4)	0.72	1.77	0.03	2.61
Z - (5)	0.72	0.99	0.20	3.65
E - (5)	1.33	0.40	0.00	3.78
Z - (6)	4.73	3.28	0.00	4.86
E - (6)	4.89	2.51	0.10	4.33
(7)	2.11	2.58	0.00	1.35
Z - (8)	0.80	2.32	0.05	0.18
E - (8)	1.13	1.74	0.00	0.06

Praca częściowo finansowana przez KBN.

Literatura:

1. M. J. Milewska, T. Połoński, *Magn. Reson. Chem.* **32**, 631 (1994).
2. T. Ravindram, R. Jeyaraman, R. W. Murray, M. Singh, *J. Org. Chem.* **56**, 4833 (1991).
3. Y. L. Chow, C. J. Colón, J. N. S. Tam, *Can. J. Chem.* **46**, 2821 (1968).
4. T. Połoński, M. J. Milewska, A. Katrusiak, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11410 (1993).

Anna Michnik, Anna Sułkowska
Wydział Farmaceutyczny, Śląska Akademia Medyczna
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec



PL9801098

Denaturowane chlorowodorkiem guanidyny białka globularne ulegają znacznym zmianom konformacyjnym, aż do całkowitego rozwinięcia łańcuchów polipeptydowych przy wysokich stężeniach (powyżej 6 mol dm⁻³) Gu·HCl. Do tej pory brak zgody, czy obserwowane efekty denaturacyjne powodowane przez Gu·HCl lub mocznik można przypisać tworzeniu międzycząsteczkowych kompleksów denaturantów z fragmentami łańcuchów polipeptydowych, modyfikacji solwatacji białka poprzez zmianę struktury wody, osłabieniu oddziaływań hydrofobowych, zrywaniu wiązań disulfidowych, czy jednoczesnemu występowaniu tych procesów [1,2].

Wpływ chlorowodoru guanidyny na asocjacje alkoamidów z BSA polega głównie na ograniczeniu oddziaływań hydrofobowych, które w kompleksowaniu amidów odgrywają dominującą rolę [3]. W oddziaływaniach alkiłomoczników z BSA najistotniejszą rolę pełnią wiązania wodorowe, wspomagane jednak oddziaływaniami hydrofobowymi [4]. Celem pracy było zbadanie asocjacji alkiłomoczników ze zdenaturowaną Gu·HCl albuminą surowicy.

MATERIAŁY I METODY

Do badań wykorzystane zostały następujące odczynniki:

- alkiłomoczniki: N-metylomocznik, N-propylomocznik, produkcji Eastman Kodak, USA,
- Gu·HCl, produkcji Sigma Chemical Company,
- D₂O o czystości izotopowej 99.8%, produkcji IBJ w Świerku,
- BSA, liofilizowana, frakcja V, o czystości elektroforetycznej 95%, produkcji WSiS Biomed w Krakowie.

Roztwory metylo- i propylo- mocznika o stężeniach odpowiednio: 0.5 M/l i 0.4 M/l sporządzano w D₂O oraz w 2, 3, 4 M Gu HCl. Stężenie BSA w D₂O i w Gu·HCl zmieniano w zakresie 0-6% w/v. Widma ¹H NMR rejestrowano na spektrometrze BRUKER SPEKTROSPIN przy częstotliwości rezonansowej 100 MHz w temperaturze pokojowej. Preparatykę próbek i ich rejestrację powtarzano 3-krotnie.

Analizowanymi parametrami sygnałów ¹H NMR były: szerokość połówkowa oraz przesunięcie chemiczne przy ustalonej pozycji sygnału HDO-4.8ppm. Wycinki widm do analizy szerokości połówkowych wykonano przy szerokości przemiatania 2Hz/cm. Wartości przesunięć chemicznych i szerokości połówkowych poszczególnych sygnałów widm analizowane były dla najwyższej linii w danym multiplicie. Obliczono współczynniki względnego poszerzenia P wg wzoru:

$$P = \frac{\Delta \nu_{1/2} \text{ x \% BSA}}{\Delta \nu_{1/2} \text{ 0 \% BSA}}$$

gdzie licznik przedstawia szerokość połówkową sygnału przy danym stężeniu x% BSA, a mianownik szerokość połówkową sygnału przy zerowym stężeniu BSA.

WYNIKI I DYKUSJA

Porównując widma ^1H NMR alkilomoczników w D_2O oraz w roztworach $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ stwierdza się zmiany w multipletowości, bądź poszerzenia sygnałów pochodzących od grup metylowych lub metylenowych sąsiadujących z azotem amidowym, a także różnice w wartościach przesunięć chemicznych dla wszystkich grup protonów łańcuchów alkilowych. Dla N-metylomocznika przedstawiono w Tabeli 1 zmiany parametrów linii ^1H NMR przy wzroście stężenia $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ od 0 do 4 M/l. Przesunięcie chemiczne rośnie w tym przypadku o 0.18 ppm. Jeśli obserwowane jest rozszczepienie singletu na tryplet, szerokość połówkowa sygnału nie zmienia się ze zmianą stężenia $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$. Jeśli singlet jest nierozszczepiony, poszerza się ze wzrostem stężenia $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$.

W układach z białkiem rozszczepienia sygnałów alkilomoczników powodowane obecnością $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ są wyraźne, a szerokości połówkowe linii alkilomoczników maleją ze wzrostem stężenia $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$. Efekt ten zilustrowano w Tabeli 1 dla N-metylomocznika w obecności 4% w/v BSA. Już chlorowodorek guanidyny o stężeniu 2 M/l powoduje znaczne wyoszczenie linii metyloamocznika. Przy stężeniu $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ równym 4 M/l szerokość połówkowa jest taka sama, jak w układach bez białka. Oznacza to uniemożliwienie wiązania N-metylomocznika do BSA przez 4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$.

Tabela 1. Zależność parametrów linii ^1H NMR N-metylomocznika od stężenia $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ w D_2O i w roztworach 4% w/v BSA.

Stężenie $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ [M/l]	Przes. chem. [ppm + 0.01]	Szer. poł. [Hz + 0.1]	
		D_2O	4% w/v BSA
0	2.71	1.1	1.6
2	2.80	1.1* ; 1.4**	1.2
3	2.85	1.1* ; 1.4**	1.2
4	2.89	1.1* ; 1.5**	1.1

Tabela 2. Zależność parametrów linii ^1H NMR N-metylomocznika od stężenia BSA w D_2O i w roztworach 4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$.

Stężenie BSA [% w/v]	Przes. chem. [ppm + 0.01]		Szer. poł. [Hz + 0.1]		Współcz. poszerz.	
	D_2O	4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$	D_2O	4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$	D_2O	4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$
0	2.71	2.89	1.1	1.1* ; 1.5**		
2	2.71	2.88	1.1	1.2	1.4	1.1
4	2.71	2.88	1.1	1.1	1.5	1.0
6	2.71	2.86	1.1	1.1	1.6	1.0

* w przypadku rejestracji rozszczepienia na tryplet

** poszerzony singlet

Zależności parametrów sygnałów ^1H NMR metylo- i propylomocznika od stężenia BSA w D_2O i w obecności 4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ zestawiono odpowiednio w Tabelach 2 i 3. Zredukowane w układach z $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ wartości współczynników poszerzeń świadczą o znacznej osłabionej asocjacji alkilomoczników z BSA. W stężonych roztworach chlorowodoru guanidyny i mocznika znika tendencja do hydrofobowych asocjacji grup niepolarnych [1]. W wiązaniu alkilomoczników przez zdenaturowaną albuminę surowicy ograniczeniu ulegają zarówno oddziaływania hydrofobowe (por. współczynniki poszerzeń dla grupy metylowej na końcu łańcucha alkilowego propylomocznika - Tabela 3), jak i wiązania wodorowe (o czym świadczą bliskie jedności w obecności 4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ wartości współczynników poszerzeń dla grupy metylenowej sąsiadującej z grupą NH , w porównaniu z ich dużymi wartościami w układach bez $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$).

Tabela 3. Zależność parametrów linii ^1H NMR propylomocznika od stężenia BSA w D_2O i roztworach 4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$.

Grupa protonów	Stężenie BSA [% w/v]	Przes. chem. [ppm+0.01]		Szer. poł. [Hz+0.1]		Współ. poszerz.	
		D_2O	4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$	D_2O	4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$	D_2O	4M $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$
$\text{CH}_3(\text{t})$	0	0.92	1.07	1.8	1.8		
	2	0.92	1.07	2.1	1.8	1.2	1.0
	4	0.91	1.08	2.3	1.9	1.3	1.1
	6	0.91	1.06	2.9	1.9	1.6	1.1
$\text{CH}_2(\text{m})$	0	1.49	1.63	2.2	2.3		
	2	1.48	1.63	2.9	2.4	1.3	1.1
	4	1.47	1.64	3.8	2.6	1.7	1.2
	6	1.47	1.62	4.8	2.8	2.2	1.3
$\text{CH}_2(\text{t})$	0	3.08	3.23	1.7	2.0		
	2	3.08	3.22	2.4	1.8	1.4	1.1
	4	3.07	3.24	3.4	1.9	2.0	1.1
	6	3.07	3.21	4.0	2.0	2.4	1.2

Wyraźnie słabsze kompleksowanie alkilomoczników z BSA w obecności $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$ może też wynikać z konkurencyjnego wiązania przez białko molekuł chlorowodoru guanidyny. Zmniejszenie frakcji molekuł alkilomoczników związanych z białkiem może być także spowodowane ich asocjacją z molekułami $\text{Gu}\cdot\text{HCl}$, na co wskazują zmiany przesunień chemicznych.

LITERATURA

1. G.R. Hedwig, T.H. Lilley, H. Linsdell, J.Chem.Soc. Faraday Trans., **87**, 2975-2982, (1991);
2. G.J. Makhatadze, P.L. Privalov, J. Mol. Biol., **226**, 491-505, (1992);
3. A. Michnik, A. Sułkowska, Materiały XXVI Sem. MRJ (Kraków), Raport IFJ No 1658/PL, 378-383, (1994);
4. A. Michnik, B. Lubas, Int.J.Biol.Macromol. **8**, 289-294, (1986);

Struktura hydroksyfenylo-imidazolinyonów i hydroksyfenylo- imidazolidynyldionów (hydantoin) w świetle badań



¹³C NMR.

PL9801099

Iwona Wawer, Agnieszka Majewska, Zbigniew Kęcki
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul.Pasteura 1,
02-093 Warszawa

Vera Koleva
Uniwersytet w Sofii, Wydział Chemii, Bułgaria

Imidazolinyonami i hydantoinami zainteresowano się ze względu na ich zbliżoną budowę do znanych herbicydów. Badania wykazały, że związki te posiadają właściwości chwastobójcze. Skuteczność, a zwłaszcza selektywność ich działania zależą od podstawników znajdujących się przy pierścieniu aromatycznym i heterocyklicznym. Bardzo istotna okazała się możliwość tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy grupą karbonylową pierścienia heterocyklicznego a grupą hydroksylową pierścienia aromatycznego. Przeprowadzone obliczenia metodami mechaniki molekularnej, potwierdzone z kolei przez półempiryczną metodę AM1, wskazywały, że układ z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym jest korzystniejszy energetycznie. Do analizy struktury badanych związków posłużyliśmy się widmami ¹³C NMR w roztworze oraz w ciele stałym.

Widma ¹³C NMR w roztworze rejestrowano przy częstotliwości 25 MHz na aparacie JEOL FX 90Q. Stosowano rozpuszczalniki: DMSO mieszanina DMSO/CDCl₃, gdyż badane związki nie rozpuszczały się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Ten fakt utrudniał interpretację struktury, gdyż, w skutek oddziaływania z silnie polarnym rozpuszczalnikiem, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe jest rozrywane.

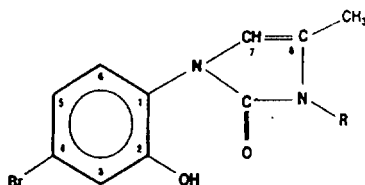
Widma ¹³C NMR w ciele stałym, zarejestrowano na przyrządzie BRUKER MSL 300, wykorzystując technikę CP MAS. Próbkę proszkową umieszczono w rotorze o średnicy 7 mm i wirowano pod kątem magicznym z szybkością 3 kHz. Wzorcem przesunięć chemicznych ¹³C CP MAS był sygnał węgla grupy C=O glicyny (176.3 ppm wzgl. TMS)

W tabelach 1 i 2 przedstawiono otrzymane przesunienia chemiczne ^{13}C badanych związków. Gwiazdką * oznaczono wyniki uzyskane z widm CP MAS.

tabela 1

przesunięcia chem. ^{13}C
hydroksyfenylo-imidazolinyonów

	R
1	CH_3
2	C_4H_9
3	C_6H_5
4	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$



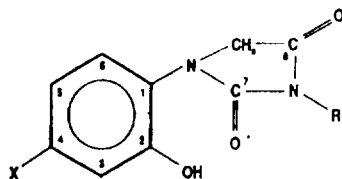
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	$\text{C}=\text{O}$	$-\text{CH}_3$	R
1	124.34 *123.4	152.14 *155.4	120.12 *120.7	119.46 *119.0	122.17 *120.7	127.70 *131.5	107.28 *106.9	120.08 *120.6	152.14 *152.8	9.70 *10.1	CH_3 26.98 *28.5
2	122.09	151.21	121.9	119.84	123.47	123.75	107.0	123.04	154.03	10.18	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$... CH_3 ... 27.46 CH_2 ... 27.46 CH_2 ... 16.04 CH_3 ... 13.12
3	121.96	151.52	119.58	119.9	123.68	127.72	109.23	118.82	152.68	10.62	C_6H_5 ... C_1 ... 164.56 C_2 ... 127.46 C_3 ... 129.33 C_4 ... 126.35
4	122.18	151.21	121.09	119.84	123.15	123.75	107.00	123.04	154.03	9.81	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$... CH_3 ... 26.25 CH_2 ... 136.37 CH_2 ... 127.16 CH_2 ... 126.85 CH_3 ... 127.97

*CP MAS

tabela 2

przesunięcia chem. ^{13}C
hydroksyfenylo-imidazolidynyldionów

X	R
H	CH_3
Br	CH_3
Cl	CH_3
Br	C_4H_9
H	NH_2
Br	NH_2



X	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	CH_2	$\text{CO}(7)$	$\text{CO}(8)$	R
H	120.3 *123.7	152.7 *152.0	117.73 *114.3	128.8 *129.7	127.5 *127.6	120.6 *118.7	51.96 *50.13	155.37 *154.1	170.40 *173.5	CH_3 ... 24.97 ... 25.78
Br	122.67 *122.1	153.98 *151.9	120.3 *122.1	121.36 *122.1	126.6 *122.1	129.22 *129.8	51.87 *49.7	155.88 *154.9	170.13 *173.3	CH_3 ... 24.87 ... 25.9
Cl	123.9	153.97	117.36	133.5	129.1	119.58	51.74	155.9	170.13	CH_3 ... 24.81
Br	123.15	153.38	120.87	121.26	123.03	128.41	51.55	156.09	170.07	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$... 38.96; 30.12; 20.0; 13.60
H	128.58	153.2	116.07	128.57	128.35	119.2	50.33	155.18	168.28	NH_2
Br	122.88	154.2	119.96	121.04	122.17	129.49	50.23	155.0	168.06	NH_2

*CP MAS

Przesunięcie chem. grupy C=O (w pozycji α do azotu N-aryl) wynosi odpowiednio: 152.1-154.1 ppm dla imidazolinylonów i 155.0-156.1 ppm dla hydantoin. Bardzo zbliżone wartości przesunięć chem. tej grupy w roztworze i w ciele stałym wskazują na to, że w obu przypadkach grupa C=O jest zaangażowana w wiązanie wodorowe. Raczej należy przypuszczać, że jest to wiązanie wewnątrzcząsteczkowe.

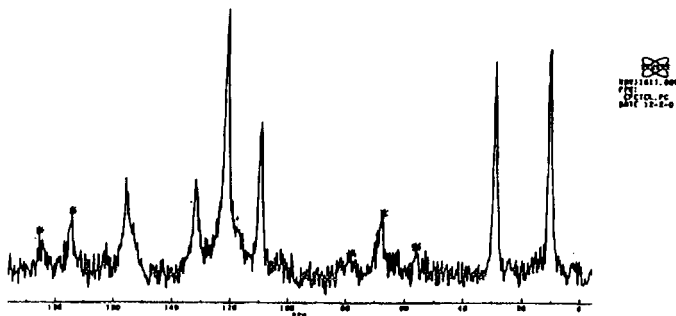
Porównując wartości przesunięć chem. ^{13}C węgla karbonylowego (α -N-aryl) i węgla C-OH dla obydwu grup związków, stwierdzamy, że wpływ podstawników zarówno przy pierścieniu aromatycznym jak i heterocyklicznym na ekranowanie tych atomów węgla jest bardzo niewielki.

Dość znaczne różnice występują w przesunięciach chem. sygnałów węgla C2 i C6 imidazolinylonów w widmach roztwów i ciała stałego: 3.26 ppm dla C2 i 3.8 ppm dla C6. Sugeruje to, że w roztworze następuje szybki obrót pierścienia aromatycznego wokół wiązania Aryl-N, natomiast w ciele stałym struktura jest sztywna i rotacja zostaje zahamowana. Ten efekt może być wywołany zmianą hybrydyzacji wiązań atomu azotu z sp^3 na sp^2 (udział składowej Π w wiązaniu), oraz tworzeniem wiązania wodorowego przez grupę OH pierścienia aromatycznego z grupą C=O.

Zarejestrowano również widma IR badanych substancji w proszku KBr. Występuje w nich szerokie pasmo OH poniżej 3500 cm^{-1} . Świadczy to o istnieniu wiązania wodorowego w ciele stałym we wszystkich związkach. Jednak trudno jednoznacznie stwierdzić, czy mamy do czynienia z wiązaniem wewnątrz- czy międzymolekularnym. Ostateczną odpowiedź przyniesie struktura krystalograficzna.

Literatura : [1] W.Kołodziejki, I.Wawer, K.Woźniak, J.Klinowski;
J.Phys.Chem. 97, 12147(1993).

Widmo CP MAS hydroksyfenylo-imidazolinylonu (nr.1)



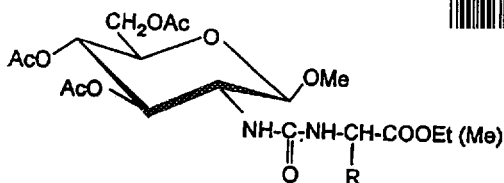
BADANIA STRUKTURY GLUKOZYLOMOCZNIKÓW POCHODNYCH AMINOKWASÓW METODĄ ^1H NMR (500 MHz) ORAZ ^{13}C CP MAS NMR

I. WAWER, B. PIEKARSKA-BARTOSZEWICZ i A. TEMERJUSZ

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, 02-093 Warszawa, ul Pasteura 1

Połączenia cukier-aminokwas są często spotykane w związkach organicznych występujących w przyrodzie (np. glikoproteiny) i spełniają ważną rolę w procesach biologicznych. Na ogół są to połączenia O-glikozydowe (np. GalNAc z Ser lub Tyr) lub N-glikozydowe (np. GlcNAc z Asp). Polifunkcyjność obu składników, tzn. cukrów i aminokwasów stwarza możliwości innych (nie występujących w przyrodzie) połączeń. Do takich nienaturalnych połączeń (neoglikoproteiny) należą związki, w których pomiędzy glukozą i aminokwasem występuje mostek ureilenowy (mocznikowy).

W prezentowanej pracy badane były moczniki, pochodne glukozaminy (2-amino-2-deoksy-D-glukopiranoz) i aminokwasów o strukturze przedstawionej na Rys. 1.



PL9801100

- | | |
|---|--|
| 1. R = H (Gly) | 4. R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ (L-Leu) |
| 2. R = CH_3 (L-Ala) | 5. R = CH_2Ph (L-Phe) (Me) |
| 3. R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (L-Val) | |

Rys. 1

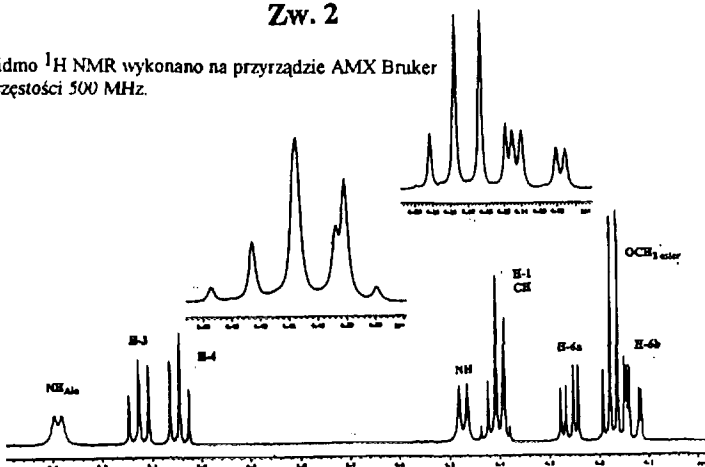
Widma ^1H i ^{13}C NMR (w CDCl_3) pozwoliły określić ogólną strukturę badanych związków, jednak do pełnej interpretacji sprzężeń spinowo-spinowych potrzebne jest rejestrowanie widm wysokiej rozdzielczości. W tym celu wykonane zostały widma ^1H NMR na przyrządzie AMX Bruker o częstotliwości 500 MHz. Na Rys. 2 przedstawiony jest fragment widma ^1H NMR związku 2 w zakresie 5.3 - 4.1 ppm. Przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia dla fragmentu cukrowego moczników 1 - 5 pokazano w Tablicy I. Wartości te nie odbiegają od danych

otrzymanych wcześniej* dla moczników pochodnych N-glukozaminy i amin alifatycznych. Oznacza to, że reszty aminokwasowe nie mają większego wpływu na rozkład gęstości elektronowej (struktury) pierścienia cukrowego (piranozowego) badanych moczników.

Interesującym zagadnieniem jest porównanie widm ^{13}C w roztworze i w ciele stałym. W tym celu zostały zarejestrowane widma ^{13}C CP MAS (MSL - 300 Bruker przy częstotliwości 75.5 MHz, rotor 7 mm, częstość wirowania 3 - 3,5 KHz). Cząsteczki badanych moczników są labilne i mogą w roztworze występować w wielu konformacjach i w widmie NMR otrzymane sygnały są średnią ważoną różnych form, w ciele stałym natomiast równowagi konformacyjne są zamrożone i można spodziewać się występowania jednej uprzywilejowanej konformacji. Rys. 3 przedstawia widmo ^{13}C CP MAS związku 2. Widoczne są wszystkie sygnały grup acetylowych ($\text{CH}_3 \sim 20$ ppm i $\text{C}=\text{O} \sim 170$ ppm). Atomy węgla połączone z atomem azotu dają sygnały poszerzone wskutek resztkowego kwadrupolowego sprzężenia z jądrem ^{14}N ($\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N} \sim 160$ ppm i $\text{C}\alpha-\text{N} \sim 55$ ppm). Porównanie przesunięć chemicznych węgli ^{13}C w cieczy i w ciele stałym (Tablica II) pozwala stwierdzić, że największa różnica występuje dla atomów węgla C-5 i C-6 fragmentu cukrowego cząsteczki, oraz dla atomów węgla fragmentu aminokwasowego. Szczególnie interesujące jest odekranowanie tych ostatnich o wartość 3 - 4 ppm. Świadczy to o różnej konformacji fragmentu aminokwasowego mocznika w roztworze i w ciele stałym.

Zw. 2

Widmo ^1H NMR wykonano na przyrządzie AMX Bruker o częstotliwości 500 MHz.



Rys. 2

* I. Wawer, B. Piekarska-Bartoszewicz, A. Temeriusz, *Carbohydr. Res.*, w druku

TABLICA I

Dane ^1H NMR (CDCl_3 , δ w ppm, J w Hz)* dla moczniaków, peracetylowych pochodnych metylo- β -D-glukopiranozydu i aminokwasów (1 - 5).

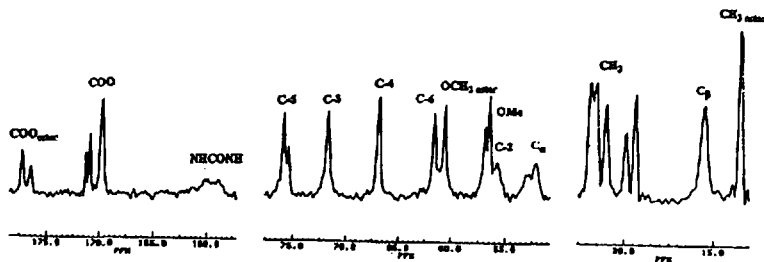
Atom	1 Glu-OEt	2 Ala-OEt	3 Leu-OEt	4 Val-OEt	5 Phe-OMe
H-1	4.40d	4.40d	4.44d	4.38d	4.37d
$J_{1,2}$	8.2	8.2	8.2	8.2	8.0
H-2	3.60ddd	3.60ddd	3.64ddd	3.52ddd	3.54ddd
$J_{2,3}$	7.9	7.9	7.8	7.7	7.9
$J_{2,4}$	10.4	10.3	10.3	10.3	10.3
H-3	5.13dd	5.13dd	5.16dd	5.12dd	5.12dd
$J_{3,4}$	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
H-4	5.06dd	5.04dd	5.04dd	5.05dd	5.02dd
$J_{4,5}$	9.5	9.5	9.6	9.7	9.7
H-5	3.67ddd	3.66ddd	3.69ddd	3.66ddd	3.64ddd
$J_{5,6a}$	4.8	4.8	4.9	4.8	4.9
$J_{5,6b}$	2.6	2.6	2.3	2.6	2.6
H-6a	4.25dd	4.34dd	4.26dd	4.28dd	4.25dd
$J_{6a,6b}$	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
H-6b	4.13dd	4.15dd	4.15dd	4.12dd	4.12dd
N-1-H	4.69d	4.47d	4.95d	4.53d	4.55d
N-3-H	5.45b	5.29d	5.36d	5.70b	5.26d

* Widma zostały zarejestrowane na przyrządzie AMX Bruker o częstotliwości 500 MHz ..

CUKOWO-ALB 80-3188

Zw. 2

^{13}C CP MAS MSL - 300 Bruker 75.5 MHz
(rotor 7 mm, częstotliwość wirowania 3 - 3.5 KHz)



Rys. 3

TABLICA II

Chemiczne przesunięcia peracetylowanych moczników metylo β -D-glukopiranozydu i aminokwasów w ^{13}C NMR w stanie stałym oraz (w nawiasach) różnice wartości Δ (ppm) = $\delta_{\text{roztwór}} - \delta_{\text{ciało stałe}}^*$

Atom	1	2	3	5
C-1	104.6 101.5	102.7	102.7	102.75
C-2	54.5	55.8	57.1	57.1
C-3	71.5	71.7	72.6 71.4	71.0
C-4	69.7	66.9	67.7	67.8 71.0
C-5	71.5	75.85	74.8	75.15
		(-2.7)	(-1.7)	(-2.0)
C-6	60.7	61.6	61.2	60.3
	(-1.7)	(-1.0)	(-1.2)	(-2.2)
OMe	68.3	56.5	57.1	57.1
CH ₂ COO	171.15 170.4	171.3 170.9	171.6 170.6	170.4 169.9
	169.7	169.8	169.7	
CH ₂ COO	21.2 20.6	21.9 21.6 21.0	21.6 21.0	21.6 21.11
	19.63	19.9 19.4	20.3 19.5	20.5
NCON	160.5	159.8	159.0	159.0
	(-2.5)	(-2.5)	(-2.0)	(-2.0)
OCH ₂	55.0	60.6	63.0 61.0	52.3
			(-1.8)	
CH ₂	14.4	13.5	13.1 13.4	
C _a	43.5	52.1	53.3	57.1
	(-1.2)	(-3.6)	(-1.5)	(-2.9)
C ₀		15.5	26.1	39.6
		(-3.6)	(-2.2)	(-1.2)
C ₁			42.8	
C ₂			24.1 23.0	
C _{aromat.}				136.4 129.8 128.3
COO _{ester}	172.8	177.2 176.5	176.6 175.9	173.3

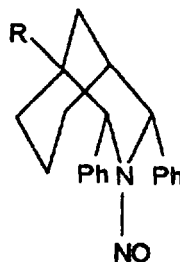
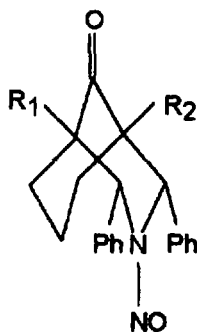
*Wartości $\Delta < 1$ nie zostały pokazane

BARIERA ROTACJI WOKÓŁ WŁĄZANIA N-N
W N-NITROZO-2,4-DIARYLO-3-AZABICYKLO[3.3.1]NONANACH

Tadeusz Połoniński, Maria J. Milewska

Katedra Chemii Organicznej Politechniki Gdańskiej, 80-952 Gdańsk

Na skutek częściowo podwójnego charakteru wiązania N-N w N-nitrozoaminach od dawna znany jest fakt ograniczonej rotacji wokół tego wiązania. Studia temperaturowe NMR pozwalają określić precyzyjnie parametry aktywacji powyższego procesu. Bariery rotacji zostały wyznaczone dla dużej liczby N-nitrozoamin;¹ typową wartością jest dla nich ok. 23 kcal/mol.¹



(1) $R_1 = R_2 = H$

(4) $R = H$

(2) $R_1 = Me; R_2 = H$

(5) $R = Me$

(3) $R_1 = R_2 = Me$

Badając widma 1H i ^{13}C NMR N-nitroso-2,4-difenylo-3-azabicyklo[3.3.1]nonanów (1) - (5) stwierdziliśmy znaczne poszerzenie szeregu sygnałów rezonansowych. Założyliśmy, że jest to efektem obniżonej bariery rotacji wokół wiązania N-N w tych związkach. Aby to udowodnić zbadaliśmy zależność tych widm od temperatury. Na podstawie temperatury koalescencji sygnałów odpowiadających protonom benzyłowemu w widmach 1H NMR oraz odpowiednich atomów węgla w widmach ^{13}C NMR stwierdziliśmy niezwykle niskie bariery rotacji dla N-nitrozoamin (1) - (5) (Tabela)



PL9801101

Tabela: Bariery rotacji wokół wiązania N - N dla N-nitrozoamin (1) - (5) w CDCl_3 .

	$^1\text{H NMR}$		$^{13}\text{C NMR}$	
	t_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔG^* (kcal/mol)	t_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔG^* (kcal/mol)
(1)	21	13.4	28	13.4
(2)	7	13.1 ^a	15	13.2 ^a
(3)	2	12.4	5	12.3
(4)	34	15.5	45	15.3
(5)	42	14.8 ^b	-	-

^a wartość średnia $\Delta G^*_{\text{ZB}} = 12.8$; $\Delta G^*_{\text{ZZ}} = 13.4$

^b wartość średnia $\Delta G^*_{\text{ZB}} = 14.5$; $\Delta G^*_{\text{ZZ}} = 15.0$

Przyczyny tego intrygującego zjawiska należy upatrywać w geometrii badanych związków. Bicykliczny szkielet, zbudowany z dwóch pierścieni sześciocłonowych o konformacji dwukrzesłkowej, wymusza ekwatorialną orientację podstawników fenyłowych.¹ Jest ona w tym przypadku niekorzystna energetycznie, ponieważ powoduje silne oddziaływania steryczne tych podstawników z grupą N-NO (napięcie A^(1,2)). Aby zmniejszyć w/w napięcie aminowy atom azotu ulega piramidalizacji, czego rezultatem jest znaczne obniżenie bariery rotacji. Silną piramidalizację atomu azotu w związkach (3) i (4) potwierdzają badania rentgenograficzne.¹

Praca częściowo finansowana przez KBN.

Literatura:

1. J.D. Cooney, S.K. Brownstein, J.W. ApSimon, *Can. J. Chem.* **52**, 3028 (1974); R.K. Harris, T. Pryce-Jones, F.J. Swinbourne, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 476 (1980) i cytaty.
2. R. Jayaraman, S. Avila, *Chem. Rev.* **81**, 149 (1981).
3. V. Priya, N. Shamala, M.A. Viswanitra, T. Ravindran, R. Jayaraman, *Acta Cryst. C49*, 1519 (1993); M. Gdaniec, dane niepublikowane.

**OCENA STOPNIA PODSTAWIENIA ATOMÓW CHLORU
W POLI(DICHLORO)FOSFAZENIE GRUPAMI ALKOKSYLOWYMI.
³¹P NMR**



PL9801102

Anna SUŁKOWSKA

Wydział Farmaceutyczny, Śląska Akademia Medyczna
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4

Wiesław SUŁKOWSKI

Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska
42-200 Częstochowa ul. Dąbrowskiego 69

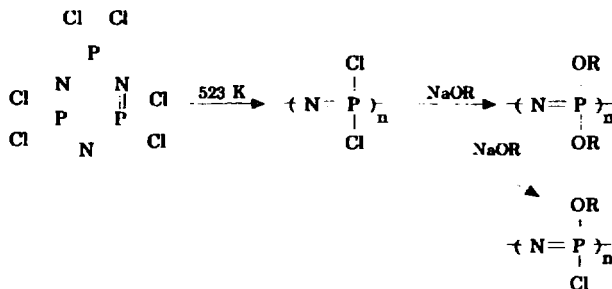
WSTĘP

Poliorganofosfazeny - polimery, których główny łańcuch zbudowany jest z następujących po sobie atomów fosforu i azotu —P=N— - różnią się między sobą jedynie rodzajem bocznych grup organicznych związanych z atomami fosforu łańcucha głównego. Możliwość otrzymania właściwie nieograniczonej liczby materiałów polimerowych o różnorodnych właściwościach na drodze modyfikacji jednego wyjściowego polimeru - poli(dichloro)fosfazenu, wywołuje rosnące zainteresowanie poliorganofosfazenami. Różne organiczne grupy boczne mogą zapewniać tym polimerom znaczną elastyczność w niskiej temperaturze, odporność na działanie czynników chemicznych, dobre właściwości mechaniczne itp. [1].

W procesie syntezy poli(diorgano)fosfazenu staramy się osiągnąć całkowite podstawienie atomów chloru w wyjściowym poli(dichloro)fosfazenie. Obecność w poli(diorgano)fosfazenie śladowych ilości chloru prowadzi, w wielu przypadkach, do znacznej zmiany jego własności fizykochemicznych, a także ogranicza możliwości stosowania tej grupy polimerów np. ze względu na zmianę ich własności pod wpływem warunków zewnętrznych. Jednak wykrycie śladowych ilości chloru w poli(diorgano)-fosfazenie lub oznaczenie innych anomalii budowy często jest trudne, a całkowite podstawienie atomów chloru w poli(dichloro)fosfazenie i brak zdefektowanych fragmentów łańcucha poli(diorgano)fosfazenu nie zawsze można osiągnąć. Dlatego przeprowadzono próby analizy zmian widm ³¹P NMR poli(dialkoksy)fosfazenu oraz poli(alkoksychloro)fosfazenu w celu opracowania szybkiej i skutecznej metody oceny stopnia podstawienia atomów chloru w poli(dichloro)fosfazenie grupami alkoksylowymi.

Dla syntezy poli(dialkoksy)fosfazenu i poli(alkoksychloro)fosfazenu jako substratu fosfazenowego użyto poli(dichloro)fosfazenu o wysokiej masie cząsteczkowej a reakcje nukleofilowego podstawienia atomów chloru przeprowadzono się w roztworach.

Syntezy poli(dichloro)fosfazenu, poli(alkoksychloro)fosfazenu i poli(dialkoksy)fosfazenu o różnej zawartości chloru w łańcuchu polimerowym przeprowadzono zgodnie z przedstawionym schematem:



R=C₂H₅, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, CH₂C₆H₅

MATERIAŁY I METODY

Synteza poli(dichloro)fosfazenu

Poli(dichloro)fosfazen otrzymywano na drodze termicznej polimeryzacji heksachlorocyklotrifosfazenu w masie, w szklanych ampułkach, pod ciśnieniem 1,33 Pa, w temperaturze 523K w ciągu 25-50h. Heksachlorocyklotrifosfazen umieszczono w jednej części dokładnie wymytej i osuszonej podwójnej ampuły szklanej. Ampułę zatopiono pod próżnią i ogrzewano przez 1 h do temperatury 523K po czym heksachlorocyklotrifosfazen sublimowano do drugiej, pustej części podwójnej ampuły i drugą część ampuły zatapiano. Po procesie polimeryzacji nieprzereagowany monomer oddzielano przez pięciokrotne przemywanie polimeru n-heksanem, otrzymując poli(dichloro)fosfazen o lepkości zredukowanej 1,3-1,4 dl/g (0,5-proc. roztwór poli(dichloro)fosfazenu w benzenie, temp. 298K) z wydajnością 30-40%. Przed przeprowadzeniem serii syntez poli(dialkoksy)fosfazenów i poli(alkoksychloro)fosfazenów uzyskany z różnych syntez poli(dichloro)fosfazen uśredniano przez rozpuszczenie w benzenie i wytrącanie eterem naftowym.

Synteza poli(dibenzyloksy)fosfazenu

Poli(dibenzyloksy)fosfazen otrzymywano w reakcji poli(dichloro)fosfazenu z benzylnem sodu. Do roztworu poli(dichloro)fosfazenu w benzenie, ogrzewanego do temperatury 333K wkraplano roztwór benzylnu sodu w dioksanie. Po zakończeniu wkraplania alkoholanu, temperaturę podwyższono do 373K, oddestylowując równocześnie benzen i wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej dioksan. W tych warunkach syntezę prowadzono jeszcze w ciągu 50-60 h. Chlorek sodu oddzielono z mieszaniny reakcyjnej przez odwirowanie. Po oddestylowaniu rozpuszczalników poli(dibenzyloksy)fosfazen oczyszczano przez pięciokrotne wytrącenie metanolem z roztworu w chloroformie.

Analogicznie przeprowadzono syntezę poli(dibenzyloksy)fosfazenu w tetrahydrofuranie w 333 K i w eterze dimetylowym glikolu dietylenowego (diglimie) w 390 K.

Synteza poli(dibutoksy)fosfazenu

Poli(dibutoksy)fosfazen był syntezowany w reakcji poli(dichloro)fosfazenu z butanolanem sodu w roztworze dioksanu w ciągu 18 h w temperaturze 343 K. Po odwirowaniu chlorku sodu polimer wydzielano i rozfrakcjonowywano z roztworu w etanolu wodą.

Analogicznie w dioksanie przeprowadzono syntezę poli(dietoksy)fosfazenu, poli(diheksyloksy)fosfazenu, poli(dioktyloksy)fosfazenu i poli(didodecyloksy)fosfazenu.

Prowadzono również badania nad syntezą tych poli(dialkoksy)fosfazenów w diglimie, tetrahydrofuranie i mieszaninie benzen-dioksan.

Synteza poli(butoksychloro)fosfazenów

Poli(butoksychloro)fosfazeny otrzymywano w reakcji poli(dichloro)fosfazenu z określoną ilością butanolanu sodu w dioksanie w temperaturze nie wyższej niż 343 K w ciągu 18 h. Po ochłodzeniu roztworu osad chlorku sodu odwirowywano a z roztworu pod próżnią oddestylowywano rozpuszczalnik, otrzymując polimery zawierające zgodnie z danymi analizy elementarnej od 1,66 do 21,87% nieprzereagowanego chloru.

Rejestracja widm ^{31}P NMR

Widma ^{31}P NMR zarejestrowano na spektrofotometrach R-20A i Joel FX-60 o częstotliwości rezonansowej 24,28 MHz oraz na spektrofotetrze Bruker HX-90 o częstotliwości rezonansowej 36,43 MHz. Widma wykonano dla 0,7 molowych roztworów w chloroformie lub benzenie stosując H_3PO_4 jako wzorzec zewnętrzny. Przesunięcia chemiczne zmierzono z dokładnością $\pm 0,01$ ppm.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DISKUSJA

Całkowitość podstawienia atomów chloru w poli(dichloro)fosfazenie grupami alkoksylowymi, wpływająca na zmiany własności fizykochemicznych syntezowanych polimerów i ograniczająca możliwości stosowania tych polimerów dla celów medycznych, zależy zarówno od rodzaju grupy alkoksylowej, rodzaju użytego rozpuszczalnika oraz od czasu i temperatury reakcji (tabela 1-3).

Rezultaty badań pokazują, że warunki syntezy należy zawsze optymalizować indywidualnie dla każdego podstawnika, chociaż można zauważyć, że optymalne warunki prowadzenia reakcji dla poli(dibenzylksy)-, poli(dietyksy)- i poli(dibutoksy)-fosfazenów [2] to użycie jako rozpuszczalnika diglimu w temperaturze 390 K przy 20% nadmiarze odpowiedniego alkoholu sodu. Prowadzenie reakcji w takich warunkach nie prowadzi do całkowitego podstawienia atomów chloru w poli(dichloro)fosfazenie heksanolanem, oktylanem i dodecylanem sodu nawet dla dłuższych czasów reakcji (80 h). W tym przypadku jedynie poszczególne frakcje syntezowanych polimerów nie zawierały chloru w ilościach oznaczalnych metodą analizy elementarnej.

Tabela 1. Wpływ czasu reakcji na zmianę zawartości chloru w procesie syntezy poli(dietyksyloksy)fosfazenu, poli(dioktyloksy)fosfazenu i poli(didodecyloksy)fosfazenu prowadzonych w diglimie w temperaturze 390 K.

Czas reakcji [h]	Zawartość chloru w $[-N-P(OR)_2]_n$ [%]*		
	R = C_6H_{13}	R = C_8H_{17}	R = $C_{12}H_{25}$
1.5	13.8	15.2	25.1
8.5	10.0	10.8	20.8
20.0	1.2	1.4	15.3
40.0	> 0.1	1.3	8.2
60.0	> 0.1	> 0.1	3.1
80.0	> 0.1	> 0.1	> 0.1

* Dane analizy elementarnej.

Tabela 2. Wpływ rozpuszczalnika, temperatury i czasu reakcji na zawartość chloru w procesie syntezy poli(dibenzylksy)fosfazenu.

Rozpuszczalnik	Temperatura reakcji [K]	Czas reakcji [h]	Zawartość chloru w polimerze* [%]
Benzen, dioksan**	333	70	3.5
Tetrahydrofuran	333	60	4.1
Benzen, dioksan**	373	60	0.0
Diglim	390	50	0.0

* Dane analizy elementarnej.

** Syntezę przeprowadzono zgodnie z opisem w części eksperymentalnej.

Tabela 3. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i czasu reakcji na zmianę zawartości chloru w procesie syntezy poli(dibenzylksy)fosfazenu.

Czas reakcji [h]	Zawartość chloru w polimerze dla syntez prowadzonych w: [%]*		
	Tetrahydrofuran (333 K)	Benzen-dioksan (373 K)	Diglim (390 K)
5	6.0	3.9	3.0
10	5.2	3.0	2.3
20	4.8	1.6	1.1
40	4.3	0.2	0.0
50	4.1	0.0	0.0
60	4.1	0.0	0.0

*Dane analizy elementarnej.

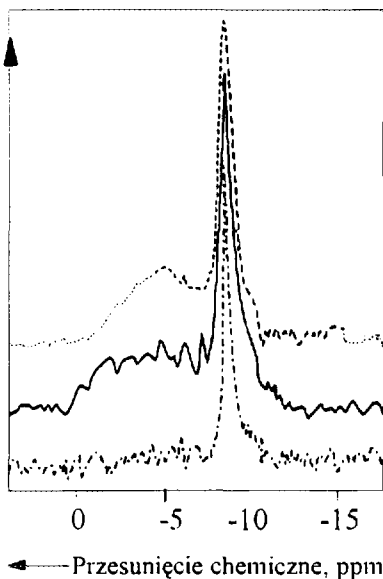
Na widmach ^{31}P NMR zsyntezowanych polimerów obserwujemy singlety odpowiednio przy: -7,10 ppm dla poli(dibenzylksy)fosfazenu, -7,30 ppm dla poli(dietyksy)fosfazenu, -8,58 ppm dla poli(dibutoksy)fosfazenu, -8,24 ppm dla poli(dietyksyloksy)fosfazenu, -8,18 ppm dla poli(dioktyloksy)fosfazenu i -8,17 ppm dla poli(didodecyloksy)fosfazenu.

Ze względu na to, że w wielu przypadkach dla frakcji poli(dibutoksy)fosfazenu o podobnych masach cząstkowych (różniących się jedynie tym, że pochodziły z różnych syntez tego polimeru) obserwowano różne własności mechaniczne i relaksacyjne, postanowiono zjawisko to zbadać dokładnie na podstawie analizy dwóch frakcji wykazujących ekstremalne różnice.

Metodą analizy elementarnej w badanych frakcjach nie oznaczono chloru. Zgodnie z danymi chromatografii żelowej frakcje te nie miały charakteru bimodalnego a ich masy cząsteczkowe, w porównaniu do masy cząsteczkowej polistyrenu, były jednakowe. Analiza rentgenograficzna wykazała, że frakcje te różnią się stopniem uporządkowania ciekłokrystalicznego.

Szczegółowa analiza widm ^{31}P NMR otrzymanych frakcji (rys.) i porównanie tych widm z widmami syntezowanych poli(butoksychloro)fosfazenów pozwoliła ustalić, że przyczyną różnic własności mechanicznych i relaksacyjnych frakcji poli(dibutoksy)fosfazenu o porównywalnych masach cząsteczkowych jest obecność w polimerze grup P-Cl lub P-OH (grupy P-OH mogą znajdować się w polimerze w równowadze tautomerycznej z grupami $-\text{P}(\text{O})-\text{NH}-$) o czym świadczy obserwowany na widmach frakcji szeroki sygnał przesunięty w stronę zera (rys.). Obecność w polimerze takich grup została potwierdzona analizą widm w podczzerwieni.

Analiza widm ^{31}P NMR okazała się w tym przypadku przydatna dla identyfikacji przyczyn różnic własności mechanicznych i relaksacyjnych frakcji poli(dibutoksy)fosfazenu.



Rys. Widma ^{31}P NMR poli(dibutoksy)fosfazenu A ———, B - - - - i poli(butoksychloro)fosfazenu - - - - -

LITERATURA

1. W. Sułkowski, V.V. Kireev, Polimery Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 34(1), 4-10, 1989.
2. W. Sułkowski, V.V. Kireev, Z.K. Zinovič, A.G. Davtjan, Polimery Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 34(5), 207-209, 1989.
3. V.V. Kireev, G.M. Raginskaja, W. Sułkowski, V.V. Korśak, Vysokomolek. Soed. B23(7), 554-556, 1981.



Anna Sułkowska, Anna Michnik
Śląska Akademia Medyczna, Wydział Farmaceutyczny
Zakład Chemii Biofizycznej, Ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

Badania oddziaływań adeniny i jej alkilowych pochodnych z BSA dowiodły braku silnych wiązań chemicznych tych ligandów z albuminą surowicy krwi, wskazując na tworzenie się specyficznych słabych hydrofobowych kompleksów. Zaproponowano, że pierścień imidazolowy jest centrum wiążącym adeninę do BSA.

Adenozyne jest nukleozydem, w którym atom azotu w pozycji 9 adeniny jest połączony glikozydowo z pierwszym atomem węgla rybozy.

MATERIAŁY I METODY

Odczynniki

Stosowano adenozyne prod. Sigma, albuminę surowicy WSiS Kraków o czystości elektroforetycznej 95%. Jako rozpuszczalnika używano dwutlenku deuteru (D_2O) o czystości izotopowej 99.8% prod. IBJ w Świerku.

Rejestracja widm 1H NMR

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego adenozyne w układach badanych i kontrolnych rejestrowano na spektrometrze BRUKER-SPEKTROSPIN o częstotliwości rezonansowej 100 MHz. Pomiarów dokonano w temperaturach 298, 313, i 333 K po 15 min. od osiągnięcia danej temperatury przez próbkę.

Metodyka

Analizowano przesunięcia chemiczne oraz szerokości połówkowe adenozyne w roztworze D_2O oraz jej mieszaniny z BSA.

Obliczono współczynniki poszerzeń względnych jako stosunki szerokości połówkowych sygnału 1H NMR danego protonu adenozyne w obecności białka w określonej temperaturze do szerokości tego sygnału w układzie kontrolnym (bez białka) w temperaturze podanej w indeksie współczynnika.

W przypadku dubletów i multipletów analizowano wybrane sygnały.

W widmach ^1H NMR adenozyiny w D_2O stwierdzono poszerzenie linii rezonansowych protonów adenozyiny w układach zawierających BSA w stosunku do linii rezonansowych w widmach adenozyiny bez białka.

Poszerzenie sygnałów ^1H NMR protonów adenozyiny związane ze zmniejszeniem szybkości relaksacji fragmentów cząsteczek liganda w kompleksie z białkiem świadczy o istnieniu w tym kompleksie słabego oddziaływania adenozyina-BSA.

Charakter wiązań międzycząsteczkowych w kompleksie adenozyina-BSA badano analizując zmiany przesunięć chemicznych sygnałów ^1H NMR w funkcji stężenia białka. Stwierdzono brak zmian przesunięć chemicznych w widmach adenozyiny w obecności BSA w porównaniu z widmami liganda w D_2O , co świadczy o tym, że w powstawaniu kompleksu nie uczestniczyły silne wiązania chemiczne między adenozyiną a BSA, gdyż tworzenie się wiązania kowalencyjnego lub wodorowego uwidoczniłoby się przemieszczaniem się odpowiedniego sygnału na widmie.

Na podstawie analizy poszerzeń względnych (Tabela 1) stwierdzono, że sygnały protonów alifatycznej części widma ^1H NMR ulegają większemu poszerzeniu w obecności BSA niż sygnały protonów części aromatycznej. Selektowność tych poszerzeń wskazuje na to, iż pierwotnym centrum wiązania adenozyiny do BSA jest pierścień rybozy, zaś wtórnym - układ purynowy.

Wyostrenie linii rezonansowych pod wpływem temperatury tłumaczyć można uwalnianiem się liganda z miejsc wiążących na białku na skutek zwiększenia ruchliwości liganda i związanego z tym zmniejszenia się czasu korelacji.

Analizując wpływ temperatury na powstały kompleks adenozyiny z albuminą surowicy krwi można zasugerować, że w temperaturze 313 K adenozyina zostaje uwolniona z miejsc wiązania na białku. W tej temperaturze zmiany konformacyjne BSA są termicznie odwracalne [1], białko znajduje się w stanie natywnym. (Tabela 1).

W temperaturze 333 K, bliskiej temperatury agregacji BSA [1], następuje wzrost lepkości roztworów białka. Tym należy tłumaczyć wzrost wartości współczynników poszerzenia względnego (w Tabeli 1 X_{298} X_{313} wyższe w temperaturze 333 K niż w temperaturze 313 K)

Zauważyć można selektowność wpływu temperatury na szerokość linii ^1H NMR. Największym zmianom ulegają szerokości połówkowe sygnałów pierścienia rybozy. Potwierdza to tezę, że pierwotnym centrum wiążącym adenozyinę do BSA jest ten pierścień.

Na podstawie analizy parametrów widma ^1H NMR w temperaturach wyższych od 298 K można wyciągnąć wniosek, że najsilniejsze wiązania stabilizują kompleksy adenozyiny z BSA w temperaturze 298 K. Wzrost temperatury powoduje osłabienie siły wiązania adenozyiny do BSA i uwalnianie się liganda.

Wpływ stężenia białka 1-3 % w/v na wzrost szerokości połówkowych sygnałów ^1H NMR adenozy w temp. 313 i 333 K w porównaniu z tymi szerokościami dla układów kontrolnych w odpowiednich temperaturach wskazuje na możliwość powstawania kompleksów adenozy z białkiem w tych temperaturach (Tabela 1).

LITERATURA

1. U.J.C. Sin, J.L. Koenig, Biopolymers 15, 203,1976.

Tabela 1. Zależność poszerzenia względnego X_T sygnałów ^1H NMR adenozy w D_2O od stężenia BSA i temperatury.

Temp	BSA	H-8			H-2			H-1'		
°K	% w/v	X_{298}	X_{313}	X_{333}	X_{298}	X_{313}	X_{333}	X_{298}	X_{313}	X_{333}
298	0	1.00			1.00			1.00		
	1	1.15			1.07			1.07		
	2	1.77			1.53			1.53		
	3	1.69			1.67			1.67		
313	0	0.81	1.00		1.70	1.00		1.70	1.00	
	1	0.85	1.05		1.00	0.60		1.00	0.60	
	2	1.00	1.24		1.00	0.60		1.00	0.60	
	3	1.10	1.33		1.13	0.68		1.13	0.68	
333	0	0.85	1.05	1.00	0.83	0.50	1.00	0.83	0.50	1.00
	1	1.00	1.24	1.18	1.13	0.68	1.36	1.13	0.68	1.36
	2	1.15	1.43	1.36	1.10	0.66	1.32	1.10	0.66	1.32
	3	1.20	1.50	1.45	1.13	0.68	1.36	1.13	0.68	1.36

Temp	BSA	H-2'			H-3'			H-5'		
°K	% w/v	X_{298}	X_{313}	X_{333}	X_{298}	X_{313}	X_{333}	X_{298}	X_{313}	X_{333}
298	0	1.00			1.00			1.00		
	1	1.20			1.20			1.70		
	2	1.40			1.48			2.10		
	3	2.27			1.70			2.90		
313	0	1.07	1.00		0.90	1.00		0.73	1.00	
	1	1.07	1.00		0.80	0.90		1.33	1.80	
	2	A	A		1.05	1.17		1.40	1.90	
	3	1.07	1.00		0.90	1.00		1.90	2.60	
333	0	0.53	0.50	1.00	1.60	0.89	1.00	0.53	0.72	1.00
	1	1.00	2.00	1.40	A	A	A	1.55	2.10	2.90
	2	1.07	1.00	2.00	1.00	1.11	1.25	1.63	2.24	3.10
	3	0.80	0.75	1.50	1.75	1.56	1.75	1.60	2.20	2.90

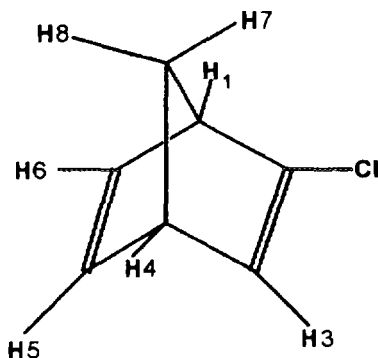
A - sygnał nałożony na sygnał boczny wody.

WYZNACZENIE WSZYSTKICH STAŁYCH SPRĘŻENIA SPINOWO-SPINOWEGO H-H W WIDMIE ^1H NMR DUŻEJ ZDOLNOŚCI ROZDZIELCZEJ 2-CHLORONORBORNADIENU ZA POMOCĄ ANALIZY KSZTAŁTU PASM

HANNA KRAWCZYK i ADAM GRYFF-KELLER

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

2-chloro -bicyklo[2.2.1] hepta-2,5-dien (2-chloronorbornadien) jest układem sztywnym nie wykazującym żadnej symetrii co powoduje, że wszystkie jądra ^1H w tym układzie są nierównocenne.



Przypisania sygnałów dla tego układu w widmie ^1H NMR (200 MHz), z wyjątkiem rozróżnienia protonów H6 i H7, dokonano za pomocą widma 2D-COSY. Na podstawie analizy kształtu pasm wykazano, że w układzie 2-chloronorborniadienu można zaobserwować stałe sprzężenia spinowo-spinowego J_{ij} - umieszczone w tablicy 1. Nie zaobserwowaliśmy rozszczepienia ani poszerzenia linii, które świadczyłyby o sprzężeniach dalekiego zasięgu pomiędzy protonami H5 i H3 oraz H6 i H3. Występują natomiast sprzężenia dalekiego zasięgu dla jąder H7 i H8 z protonami olefinowymi. Dla protonu absorbującego przy $\delta = 2.25$ obserwuje się większą stałą sprzężenia z protonem H3 niż z protonami H5 i H6 natomiast dla protonu absorbującego przy $\delta = 2.08$ obserwuje się silniejsze sprzężenie z protonami H5 i H6 niż z protonem H3, chociaż różnica jest mniejsza niż w poprzednim przypadku. Biorąc pod uwagę regułę "w-shape" dla stałych sprzężenia $^4J_{HH}$ mogliśmy dokonać przypisania sygnałów H7 i H8. Stałe sprzężenia $^3J_{81}$ i $^3J_{84}$ są nieco większe od stałych sprzężenia $^3J_{71}$ i $^3J_{74}$ co mogłoby świadczyć o małej deformacji szkieletu norbornadienowego polegającej na odchyleniu grupy CH_2 w kierunku wiązania C2 i C3. Jednak obliczenia geometrii molekuly za pomocą metod MM+, AM1, PM3 nie potwierdzają tego przypuszczenia. Z obliczeń wynika, że szkielet norbornadienowy jest lekko skrzywiony, przy czym kierunek skrzywienia wynikający z metody MM+ jest przeciwny do kierunku wynikającego z metod AM1 i PM3.



PL9801104

Tablica 1.

i \ j	j						
	1	3	4	5	6	7	8
1		1.09	2.36	0.80	3.01	1.66	1.79
3			3.30	0.00	0.00	0.34	0.65
4				2.92	0.90	1.59	1.88
5					5.14	0.40	0.31
6						0.40	0.32
7							-6.00
δ	3.36	6.37	3.59	6.77	6.88	2.25	2.08

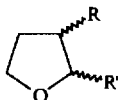
Badania strukturalne wybranych pochodnych oksolanu (THF) w oparciu o widma NMR oraz obliczenia mechaniki molekularnej

Ryszard B. Nazarski

Katedra Chemii Organicznej, Uniwersytet Łódzki, Narutowicza 68, 90-136 Łódź

E-mail: rymaja@p1unlo51.bitnet

W trakcie systematycznych badań obejmujących układy zawierające pierścień oksolanu (THF) [1], przeprowadziłem analizę widm ^1H i ^{13}C NMR mieszaniny dwóch, tworzących się obok siebie [2], diastereoizomerów 2-metoksy-3-metoksykarbonylooksolanu (*cis*-1 i *trans*-1) [1,3]. Niniejszy komunikat przedstawia wyniki podjętej analizy z szerszym omówieniem napotkanych problemów, dotyczących zwłaszcza stosowalności w badaniach stereochemicznych tzw. efektów podstawnikowych oraz wiarygodności i użyteczności w tym zakresie, rezultatów obliczeń mechaniki molekularnej (MM) [4]



- | | | |
|---|-------------------------|----------|
| 1 | R = CO ₂ Me, | R' = OMe |
| 2 | R = R' = Cl | |
| 3 | R = Cl, | R' = OMe |
| 4 | R = CO ₂ Me, | R' = H |

Standardowe postępowanie w takich przypadkach obejmuje: *a*) zmianę populacji składników mieszaniny, np. w trakcie destylacji lub równowagowania; *b*) interpretację serii widm NMR (otrzymanych przy zastosowaniu różnych technik eksperymentalnych) głównie z wykorzystaniem: zależności dotyczących stałych sprzężenia $^nJ_{\text{XY}}$ (zwłaszcza ^1H NMR), empirycznych reguł stereochemicznych (δ_{H} , δ_{C}) i addytywności inkrementów podstawników (δ_{C}); oraz *c*) wykonanie, zazwyczaj jako zadanie dodatkowe, obliczeń teoretycznych dla swobodnych cząsteczek składników mieszanin z zastosowaniem odpowiednich programów MM. Uzyskanie spójnych rezultatów na etapie *b*) pozwala uznać, że przypisanie obserwowanych sygnałów NMR zostało przeprowadzone w sposób jednoznaczny.

Etap *c*) analizy, tj. modelowanie molekularne prowadzące do uprzywilejowanych energetycznie konformacji statycznych poszczególnych składników mieszanin (odpowiadających, w sprzyjających przypadkach (!), globalnym minimum hiperpowierzchni energii potencjału), dostarcza, mniej lub bardziej wiarygodnych, informacji strukturalnych niezbędnych przy uwzględnianiu korekt konformacyjnych [5] w trakcie szacowania wartości δ_{C} z użyciem inkrementów podstawników [etap *b*)]. Z drugiej strony, wartości tzw. całkowitej energii sterycznej E_{s} , obliczane dla poszczególnych komponentów mieszaniny, powinny prowadzić do oszacowania (z użyciem rozkładu Boltzmanna) składu badanej mieszaniny izomerycznej dla stanu równowagi termodynamicznej, który byłby zgodny z danymi doświadczalnymi [etap *a*)]. Tak więc etap *c*), wspomagając proces analizy stereochemicznej, powinien jednocześnie umożliwiać weryfikację jej wyników.



Równowagowanie mieszaniny izomerów 1 (48h, ≈ 2 mol/l HCl w MeOH) doprowadziło do ustalenia stanu równowagi dla składu A : B ≈ 2 : 1 [1]. Porównanie widm ^{13}C NMR różnych frakcji produktu 1 wykazało, że bardziej trwałe termodynamicznie izomer A ma nieznacznie niższą temperaturę wrzenia, co (przy założeniu słuszności uogólnionej reguły Auwers-Skita [6] dla analizowanych układów) pozwalało przypisać mu wstępnie konfigurację *trans*.

Widma ^1H NMR ujawniły, z drugiej strony, że protony H(C2) sprzęgają się z protonami H(C3) ze stałą $^3J_{\text{HH}}$ równą 1.3 i 5.0 Hz, odpowiednio dla izomeru A i B. Eksperyment COSY ($^1\text{H}, ^1\text{H}$) wykazał ponadto, istnienie dla protonów H(C2) izomeru A dwóch słabych sprzężeń dalekiego zasięgu, tj. z protonami H(C4) oraz z bardziej osłanianymi H(C2). W zbliżonym strukturalnie układzie *trans*-2 sprzężenie 0.60 Hz ustalono dla stałej $^4J_{\text{H(C2)H(C4)}}$ [7].

Dla pierścieni pięcioczłonowych wartość stałej $^3J_{\text{HH}} \leq 2.5$ Hz wskazuje ogólnie na (*e,e*)-transoidalną relację sprzęgających się protonów [6,8]. Izomer A posiada więc faktycznie konfigurację *trans*. Dla pochodnych *trans*-3 i *cis*-3 wartość stałej $^3J_{\text{H(C2)H(C3)}}$ wynosi odpowiednio < 0.1 Hz [7,9] i 4 Hz [9]. Uwzględniając obecność w układach 1-3 efektu anomerycznego można przyjąć, że w cząsteczkach wszystkich par tych izomerów elektroujemny podstawnik R'(C2) preferuje orientację pseudoaksjalną [6]. W konsekwencji obserwowane sprzężenia dotyczą istotnie oddziaływań H(C2)_e , H(C3)_e oraz H(C2)_e , H(C3)_a .

Tabela. Dane ^{13}C NMR, δ , ppm^a

	C2	C3	C4	C5	C2-OMe	C(O)-OMe	C(O)-OMe
<i>trans</i> -1 ^b	108.53	50.90	27.52	66.92 ^c	54.82	52.16	172.63
<i>cis</i> -1 ^b	103.65	49.57	24.95	66.92 ^d	54.82	51.88	170.27
4 ^e [3]	70.31	43.72	29.60	68.23		51.99	174.27
5 [10]	67.90	25.80	25.80	67.90			
5 ^f [11]	69.1	26.2	26.2	69.1			
6 ^g [12]	108.0	74.35	70.85	82.95	55.3		

^a W CDCl_3/TMS ; ^b Dla mieszaniny izomerów, 50.29 MHz (Varian, Gemini 200 BB); ^c 66.92 ppm (dodatek CCl_4); ^d 66.84 ppm (dodatek CCl_4); ^e 100.61 MHz (Bruker AM 400 WB); ^f W acetonie; ^g W D_2O .

Analiza widm ^{13}C NMR zrównoważonej mieszaniny *cis*-1/*trans*-1, pozwoliła przypisać linie przy ≈ 105 , ≈ 67 i ≈ 26 ppm odpowiednio jądrom atomów C2, C5 i C4. Jako układy odniesienia przyjąłem: 3-metoksykarbonylooksolan 4, oksolan 5 oraz Metylo- β -D-rybofuranozyd 6 (Tabela). Słuszność takiej interpretacji potwierdziły widma APT. Dodatkowo wykonany eksperyment DEPT wykazał natomiast, że linie ≈ 50 ppm dotyczą jąder atomów C3.

Pozostał więc problem przypisania sygnałów odpowiadających dwóm rodzajom grup metoksyowych (-OMe), skomplikowany o tyle, że w rejonie 51.5-55 ppm występują tylko trzy

z czterech możliwych linii rezonansowych. Pozwalało to przypuszczać, że równocennymi chemicznie są jądra ^{13}C estrowych grup -OMe, jako dość odległe od centrum chiralnego na atomie C2. [Podobne rozumowanie tłumaczyłoby praktyczną równocенność jąder atomów C5; zob. jednak noty *c* i *d* do Tabeli, oraz analizę przedstawioną poniżej]. Z drugiej strony, porównanie wartości δ_{C} z danymi dotyczącymi układów 4 i 6 (Tabela) wskazuje, że w badanych izomerach 1 równocennymi są jednak jądra ^{13}C ketalowych grup -OMe w pozycji anomerycznej. Interesującym jest fakt różnicowania się protonów tych grup w widmach ^1H NMR.

Przejdźmy teraz, w świetle faktów przedstawionych powyżej, do omówienia wyników wykonanych równolegle obliczeń MM. Ponieważ układy 1 wykazują znaczną swobodę konformacyjną z uwagi na możliwość rotacji wokół wielu różnych wiązań, za właściwy punkt wyjścia uznałem uprzywilejowane energetycznie konformery obydwu izomerów znalezione (przy użyciu programu PCMODEL ver. 3.2 [13]) w trakcie szerokich poszukiwań (metodą Monte Carlo) minimów globalnych potencjału dla pola siłowego MMX. Dodatkową optymalizację otrzymanych modeli cząsteczek 1, przeprowadziłem następnie z użyciem standardowych programów (lub *pól*): MMP2(82) [4a], MMX (ver. 86.100) [13], *MMX* (zaimplementowanego w programie PCMODEL) oraz *MM2'* (zoptymalizowanego dodatkowo dla eterów) [14], otrzymując następujące wartości różnicy energii, $\Delta E_{\text{s}} = E_{\text{s}}(\text{trans}) - E_{\text{s}}(\text{cis})$, 0.16, 0.63, 0.01 oraz -0.33 kcal/mol. Tak więc jedynie pole *MM2'* oddaje prawidłowo stosunek *trans*-1 : *cis*-1 $\approx$ 2 : 1, a pole MMX-PCMODEL jest trochę gorsze, przynajmniej dla układów tego typu. Dalsza dyskusja dotyczy więc struktur uzyskanych tylko dla tych *pól* siłowych. Konieczność reparametryzacji standardowego pola MM2 w celu prawidłowego odtwarzania składu mieszanin zrównoważonych termodynamicznie wykazano poprzednio, np. dla cyklicznych dionów [15].

Rozpatrzenie relacji stereochemicznych występujących w rzutach Newmana kolejnych wiązań endocyklicznych obydwu cząsteczek 1, powinno prowadzić do oszacowania takich wartości efektów (korekt) konformacyjnych [5], które umożliwiałyby zróżnicowanie wartości przesunięć chemicznych, $\Delta\delta_{\text{C}} = \delta_{\text{C}}(\text{trans}) - \delta_{\text{C}}(\text{cis})$, zgodnego z obserwowanym doświadczalnie. Dla jąder atomów C2-C5 cząsteczek, zmodelowanych w polach *MM2'* i (MMX-PCMODEL), otrzymałem odpowiednio $\Delta\delta_{\text{C}} \approx$ 2.0 (1.6), 0.5 (0.1), 1.7 (1.6) oraz -0.5 (-0.5) ppm, wobec wartości 2.9, 1.3, 2.6 i 0.0 (lub 0.1 ppm; zob. Tabela, noty *c* i *d*) z eksperymentu. Dane te wskazują, że obserwowana doświadczalnie równocенność jąder C5 obydwu izomerów 1 (w CDCl_3) wynika z ich analogicznego otoczenia chemicznego.

Uzyskany wynik jest w pełni poprawny uwzględniając fakt, że wartości korekt szacowane były tylko dla dwóch konformacji reprezentujących minima globalne potencjału, tj. po jednej dla każdego izomeru 1, a nie ich całych rodzin konformacyjnych. Podobnie jak wcześniej, bardziej rzetelne rezultaty uzyskane są dla pola *MM2'*.

Z drugiej strony powyższy wynik wskazuje, że w przypadku układów molekularnych wysoce konformacyjnie giętkich, jakimi są nasycone pierścienie pięcioczłonowe, stosowanie reguł addytywności inkrementów podstawników (a więc i korekt konformacyjnych) dla celów analizy stereochemicznej, ma sens tylko wtedy gdy dysponuje się wiarygodnym polem siłowym

MM oraz zna wartości δ_C dotyczące obydwu izomerów badanego obiektu. Ponadto, w prowadzonej analizie wskazane jest rozważanie wyłącznie obydwu izomerów. Uwzględnianie danych dotyczących innych, strukturalnie bliskich układów, podyktowane musi być ich *podobieństwem konformacyjnym a nie wyłącznie konstytucyjnym*.

Powyższe uogólnienie znalazło potwierdzenie w początkowych, nieudanych próbach [1] oszacowania wartości δ_C dla izomerów 1 wychodząc z danych δ_C dotyczących pochodnej 4, a więc wydawałoby się dobrego modelu. Układ 4 okazał się jednak być cząsteczką wysoce mobilną konformacyjnie ($6.05 \leq {}^3J_{\text{HH}} \leq 9.3$ Hz [3], z pełnej analizy 400.1 MHz widma ${}^1\text{H}$ NMR przy użyciu lokalnej, zmodyfikowanej wersji programu LAOCN3 [3, 16]) w przeciwieństwie do cząsteczek izomerów 1, w pewnym stopniu usztywnionych z powodu efektu anomerycznego.

Podziękowanie

Autor dziękuje dr H.-O. Kalinowskiemu (Justus-Liebig-Universität, Giessen, Niemcy) za wykonanie widm związku 4 oraz umożliwienie przeprowadzenia szeregu obliczeń MM.

Literatura

- 1 R. B. Nazarski, wyniki nie opublikowane.
- 2 F. Korte, H. Machleidt, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1684.
- 3 J. Pomian, Praca magisterska, Uniwersytet Łódzki, 1993.
- 4 (a) N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *QCPE* # 395, 1980; (b) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, 1982.
- 5 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 6 L. Crombie, R. D. Wyvill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 1971, oraz cytowana tam literatura.
- 7 C. G. Kruse, H. P. M. de Leeuw, A. van der Gen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 827.
- 8 R. B. Nazarski, Praca doktorska, Uniwersytet Łódzki, 1983.
- 9 T. E. Stone, G. D. Daves, Jr., *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 2151.
- 10 E. L. Eliel, V. S. Rao, K. M. Pietrusiewicz, *Org. Magn. Reson.* **1979**, 12, 461
- 11 J. B. Lambert, S. M. Wharry, E. Block, A. A. Bazzi, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3982.
- 12 E. Breitmaier, G. Jung, W. Voelter, *Chimia*, **1972**, 26, 136.
- 13 Serena Software, Box 3076, Bloomington, In., 4702-3076, USA.
- 14 S. Tsuzuki, K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1991**, 181.
- 15 D. J. Goldsmith, J. P. Bowen, E. Quamhiyeh, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 951.
- 16 R. B. Nazarski, J. Pomian, R. Skowroński, *Mat. XXV Ogólnopol. Sem. MRJ, Kraków*, 1-2.12.1992 [Raport IFJ nr. 1616/PL], Kraków, 1993, str. 327-331.

THE INFLUENCE OF STERIC EFFECT OF ^{13}C NMR OF METHYLATED
DERIVATIVES OF 4-NITROPYRIDINE N-OXIDE

ANIELA PUSZKO, LUCYNA WASYLINA

Department of Organic Chemistry
Academy of Economics, PL - 53-342 Wrocław

^{13}C NMR spectra of 2-methyl-, 3-methyl-, 2,3-dimethyl-, 2,5-dimethyl-, 2,6-dimethyl-, 3,5-dimethyl-, and 2,3,6-trimethyl-4-nitropyridine N-oxide were recorded. The influence of electron properties of substituents in changes of chemical shifts was analyzed. It was found that "ortho-effect" of methyl group inhibits paramagnetism of nitro group. The ratio between a given substituted heterocyclic compound and its parent and the identically substituted benzene derivatives has been determined.

Substituent effect on reactivities and physical properties of substituted pyridine N-oxides or the related compounds have investigated by means of N-O stretching frequencies ^{13}C NMR, ^{17}O NMR [1-2].

In the physico-chemical research scheme, carried on in our Department on the reactivity of interesting class of compounds i.e. 2-halopicoline N-oxides their 4-halo- and 4-nitro derivatives, 2-halopyridinecarboxylic acid N-oxides, picoline-2-thiol N-oxides and picoline-2,4-dithiol N-oxides [3,4], 3-halo-2,6-dimethyl- and 3-halo-2,6-dimethyl-4-nitropyridine N-oxides it was purposefull to measure the spectra ^{13}C NMR. Spectra of methylated derivatives of 4-nitropyridine N-oxides, the more so as they can provide many interesting data about the structure these molecules and the influence of methyl group with the pyridine ring.

The present paper the effect of the substituents and their interaction on the changes of the back donation as well as chemical shifts in the compounds studied were investigated.



Experimental

The ^{13}C NMR were recorded on Tesla BS 589 A spectrometer at 25.142 MHz. Typical conditions were spectral width 7600 Hz, 8K data points, pulse angle 90 (13 s) and repetition time 2s. These conditions resulted digital.

All spectra were ca 10 % CDCl_3 as solvent and the centres of the CDCl_3 peaks (77.21 ppm) were used as an internal reference. The methyl derivatives of 4-nitropyridine N-oxide used in the study were synthesized by previously described methods.

The assignments were carried out on the basis of previous literature values [1-4], additivity rules, model studies, single resonance spectra and ^1H NMR. The ^{13}C NMR chemical shifts were calculated on the basis additivity rules, and the effects of substituents for studied compound (the chemical shifts for pyridine ring carbons were taken from literature [1] as were the substituents effects i.e. CH_3 [1,2] and NO_2 [1,2]). The assignments for the studied compounds were carried out on coupling constant of protons of these compounds. The calculated chemical shifts are compared with experimental data in Table 1.

Results and discussion

The transition from pyridine N-oxide to 4-nitropyridine N-oxide the largest change in the *ipso* carbon resonance frequency according to a substantial paramagnetic effect, specific to the nitro group. The *ipso* deshielding effect of nitro group in methylated derivatives of 4-nitropyridine N-oxide varies between 15.56 + 21.40 ppm (Table 1). The smallest paramagnetic effect of nitro group occurs in spectra of 2,6-di-methyl-4-nitropyridine N-oxide but the highest one appears in 3,5-dimethyl-4-nitropyridine N-oxide. The value of paramagnetic effect of nitro group in title compounds testifies the competitive withdrawing effect of electrons from 2-methyl and 6-methyl group by N-oxide group and from 3-methyl and 5-methyl by nitro group. The comparison of calculated chemical shifts with the experimental ^{13}C NMR spectral parameters of studied compounds shows a remarkable agreement. Bigger differences were found for the C-3 in 2,3-dimethyl-4-nitropyridine N-oxide, 3,5-

dimethyl-4-nitropyridine N-oxide and 2,3,6-trimethyl-4-nitropyridine N-oxide. The disagreement between the calculated and experimental shifts seems to reflect the strong electronegativity of the 4-nitro group, the substituent steric effect or the particular configurations of the substituents. The difference between the experimental chemical shifts and those calculated is the measure of inner interaction substituents with each other as well as their interaction.

These calculations do not take into consideration mutual interaction of a nitro group in position 4 with the methyl groups in various positions and N-oxide group. The presence of four substituents (three methyl groups and one nitro group) in molecule causes worse conformability of experimental chemical shifts with calculated ones in comparison to monosubstituted pyridine N-oxides. The π -excessive and π -deficient heterocyclic compounds can be described in terms .

$$\rho^{13} = \frac{\delta^{(\text{ppm})}_{\text{substituted pyridine N-oxide}} - \delta^{(\text{ppm})}_{\text{pyridine N-oxide}}}{\delta^{(\text{ppm})}_{\text{substituted benzene}} - \delta^{(\text{ppm})}_{\text{benzene}}}$$

The effect of substituents benzene derivatives were taken from literature. Based on the description, ρ^{13} should be less than 1 and π -deficient system and greater than 1 in π -excessive one. These results should be help to predict the susceptibility on nucleophilic substitution of studied compounds. The deficient system favours nucleophilic substitution. The methyls group inhibit this substitution due to steric and inductive effect. The steric hindrance occurring in 2,3-dimethyl-4-nitro- and 2,6-dimethyl-4-nitropyridine N-oxide disturb conjugations as nitro and N-oxide group with the ring as well.

References

1. Katrytzky A.R., Lagowski J.M., *Chemistry of Heterocyclic N-oxides*, Academic press, London 1971
2. Rasala D., Gawinecki R., *Bull.Soc.Chim.*, 128,201 (1991)
3. Puszko A., *Mag.Res.Chem.*, 30,271 (1992)
4. Puszko A., *Pol.J.Chem.*, 66,1979 (1992)

TABLE 1 ^{13}C NMR chemical shifts experimental and (calculated) of methyl derivatives of 4-nitropyridine N-oxide in CDCl_3

No	Compound	Chemical shifts (δ ppm)						
		C-2	C-3	C-4	C-5	C-6		
1	2-methyl-4-nitro-pyridine N-oxide	151.12 (151.03)	121.17 (123.38)	142.24 (142.1)	118.83 (120.27)	140.59 (141.42)	2-CH ₃	18.45
2	3-methyl-4-nitro-pyridine N-oxide	142.18 (141.13)	133.42 (133.69)	143.58 (144.02)	122.52 (122.35)	138.43 (138.47)	3-CH ₃	18.62
3	2,3-dimethyl-4-nitro-pyridine N-oxide	151.2 (150.86)	130.14 (134.47)	144.7 (143.22)	118.56 (120.19)	137.76 (138.59)	2-CH ₃ 3-CH ₃	14.66 16.22
4	2,5-dimethyl-4-nitro-pyridine N-oxide	148.58 (148.21)	122.29 (123.1)	143.13 (143.22)	130.36 (131.56)	142.08 (141.25)	2-CH ₃ 5-CH ₃	17.79 18.16
5	2,6-dimethyl-4-nitro-pyridine N-oxide	150.97 (151.16)	118.48 (121.25)	141.26 (141.3)	118.48 (121.25)	150.97 (151.16)	2-CH ₃ 6-CH ₃	18.98 18.98
6	3,5-dimethyl-4-nitro-pyridine N-oxide	139.32 (138.3)	129.92 (133.41)	147.1 (145.14)	129.92 (133.41)	139.32 (138.30)	3-CH ₃ 5-CH ₃	15.93 15.93
7	2,3,6-trimethyl-4-nitro-pyridine N-oxide	151.49 (150.98)	127.22 (132.34)	144.82 (142.42)	118.7 (120.97)	148.06 (148.32)	2-CH ₃ 3-CH ₃ 6-CH ₃	15.55 16.37 18.76

Anatomia pszczoły miodnej *in vivo* w mikroskopii magnetycznego rezonansu

B.Tomanek, A.Jasiński, J.Muszyńska*, Z.Sulek, S.Kwieciński, T.Skórka,
A.Krzyżak, J.Kibiński

Instytut Fizyki Jądrowej, ul.Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

*Oddział Pszczelnictwa ISK, ul.Kazimierska 2, 24-100 Puławy

Dotychczasowe metody badań struktury wewnętrznej pszczoły prowadzone są po zabiciu owada i przygotowaniu z niego preparatów. Uzyskanie przekrojów histologicznych (podłużnych i poprzecznych) przez ciało całego owada jest bardzo trudne i praktycznie przekroje takie nie są robione, choć niejednokrotnie potrzebne.

Tomografia rezonansu magnetycznego pozwala na przyżyciowe badanie struktury wewnętrznej organizmów, stąd też zdecydowano się na wykorzystanie tej metody do badania pszczoł. W dotychczasowej literaturze brak doniesień na temat wykorzystania tomografii MR do tego typu prac nad pszczołami.

Badania struktury wewnętrznej owadów przy pomocy tomografii MR wymagają dysponowania urządzeniem o rozdzielczości w płaszczyźnie poniżej 50 μm . Mikroskop MR spełniający to kryterium zbudowano w Zakładzie Radiospektroskopii Jądrowej IFJ. Bazuje on na magnesie nadprzewodzącym o polu 6,4 T. Specjalna głowica pomiarowa pozwala na obrazowanie obiektów o średnicy poniżej 10 mm [1]. Aktywnie ekranowane cewki gradientowe, pozwalające otrzymać gradient pola magnetycznego do 1 T/m w czasie poniżej 100 μs bez widocznych prądów wirowych.

Wykonanie eksperymentu z tomografii MR wymaga unieruchomienia badanego obiektu na czas pomiaru, co jest szczególnie istotne w mikroskopii MR, gdzie dąży się do uzyskania największej rozdzielczości. J. Muszyńska i współautorzy opracowali metodę [2] polegającą na unieruchomieniu pszczoł poprzez umieszczenie ich w cylindrycznych próbkach dla robotnic, matek i trutni, o średnicach odpowiednio równych 5 mm, 7 mm i 7 mm oraz obniżenie temperatury. Badania przeprowadzono na 86 robotnicach, 38 trutniach oraz 7 matkach pszczelich umieszczając je w temperaturach +9°C, +12°C i +18°C przez okres 120 minut i obserwując następnie ich zachowanie po ogrzaniu, przyjęcie przez pozostałe osobniki i długoczasową przeżywalność. Stwierdzono, że pszczoły drętwieją w temperaturze poniżej 12°C, przeżywają obniżenie temperatury do 9°C bez szkody, z wyjątkiem trutni, których część pada po 10 dniach. Przyjęto, że badania w mikroskopie MR można prowadzić w temperaturze około 10°C.

Obrazowanie pszczoł rozpoczynało od obrazu strzałkowego wzdłuż ciała owada, a następnie wykonywano przekroje poprzeczne w zaznaczonych na obrazie strzałkowym płaszczyznach. Metoda ta pozwoliła na zidentyfikowanie organów wewnętrznych pszczoły robotnicy, matki oraz trutnia. Niektóre z otrzymanych obrazów MR przedstawiono na rysunkach 1-4.



Na rysunku 1 pokazano mikrotomogram MR przekroju poprzecznego głowy pszczoły robotnicy otrzymany z polem widzenia 8 mm, z warstwy o grubości 400 μm , z rozdzielczością w płaszczyźnie wynoszącą 30 μm x 30 μm . Można na nim zidentyfikować: głowowy zwój nerwowy - 1, gruczoł żuwaczkowy - 2, oczy - 3, przełyk - 4, gruczoł gardzielowy - 5, głowową część gruczołu ślinowego - 6.

Na rysunku 2 pokazano mikrotomogram MR przekroju poprzecznego odwłoka trutnia otrzymany z polem widzenia 8 mm, z warstwy o grubości 400 μm , z rozdzielczością w płaszczyźnie wynoszącą 40 μm x 40 μm . Doskonale widoczne są na nim narządy rodne: jądra - 1 oraz nasieniowody - 2. Oprócz tego dobrze widać układ krwionośny - 3, dający intensywny sygnał MR.

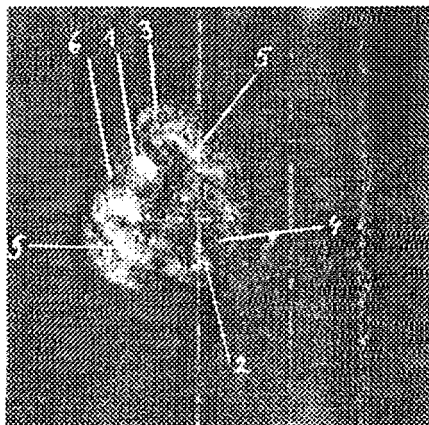
Na rysunku 3 pokazano mikrotomogram MR przekroju strzałkowego odwłoka matki pszczelej czerwiance rasy kraińskiej (*Apis mellifica carnica Pollm.*) otrzymany z polem widzenia 15 mm, z warstwy o grubości 400 μm , z rozdzielczością w płaszczyźnie wynoszącą 60 μm x 60 μm . Widoczne są na nim struktury organów mieszczących się w odwłoku, w szczególności: jelito środkowe - 1, jelito proste - 2, wole - 3, zbiorniczek nasienny - 4, jajniki - 5, worki powietrzne - 6, komora kopulacyjna - 7, pochwa - 8. Porównie tego przekroju z rysunkiem 7.7 w pełni pokazuje potencjalne możliwości mikroskopii MR badania struktury wewnętrznej pszczoły *in vivo*.

Na rysunku 4 pokazano mikrotomogram MR przekroju poprzecznego tułowia matki pszczelej otrzymany z polem widzenia 10 mm, z warstwy o grubości 400 μm , z rozdzielczością w płaszczyźnie wynoszącą 40 μm x 40 μm . Można na nim zidentyfikować następujące narządy: przełyk - 1, tułowiowy zwój nerwowy - 2, mięśnie tułowia - 3, aortę - 4, oraz worki powietrzne - 5. Szczególnie dobrze widoczny jest układ mięśniowy.

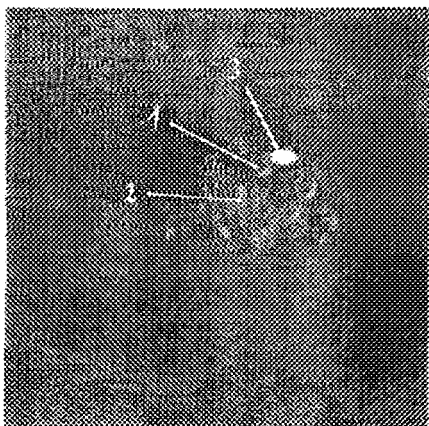
Wyniki badań pokazują, że mikrotomografia MR jest przydatnym narzędziem do badania struktury wewnętrznej owadów.

Literatura:

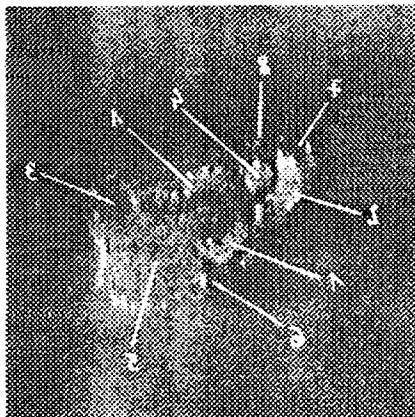
1. B. Tomanek, Praca doktorska, Kraków 1994.
2. J. Muszyńska, A. Jasiński, Z. Sułek, B. Tomanek, XXXI Naukowa Konferencja Pszczelarska, str 43,44, Puławy 1994.



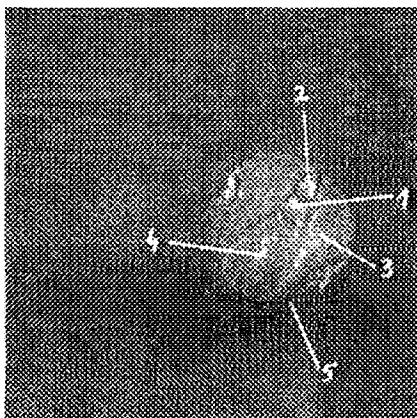
Rys. 1 Mikrotomogram MR przekroju poprzecznego głowy pszczoły robotnicy
 głowowy 1 - zwój nerwowy, 2 - gruczoł zuwaczkowy, 3 - oczy, 4 - przełyk,
 5 - gruczoł gardzieliowy, 6 - głowową część gruczołu ślinowego. Pole
 widzenia: 8 mm, grubość warstwy: 400 μm , rozdzielczość w płaszczyźnie: 30
 μm x 30 μm , TR = 1,2 s, TE = 18 ms.



Rys. 2 Mikrotomogram MR przekroju poprzecznego odwłoka trutnia: 1 - jądra,
 2 - nasieniowody, 3 - układ krwionośny. Pole widzenia: 8 mm; grubość
 warstwy: 400 μm ; rozdzielczość w płaszczyźnie: 40 μm x 40 μm ; TR = 1,2 s,
 TE = 18 ms.



Rys. 3 Mikrotomogram MR przekroju strzałkowego odwłoka matki pszczelej czerwiancej rasy kraińskiej (*Apis mellifica carnica Pollm.*): 1 - jelito środkowe, 2 - jelito proste, 3 - wole, 4 - zbiorniczek nasienny, 5 - jajniki, 6 - worki powietrzne, 7 - komora kopulacyjna, 8 - pochwa. Pole widzenia: 15 mm; grubość warstwy: 400 μm ; rozdzielczość w płaszczyźnie: 60 μm x 60 μm ; TR = 1,2 s, TE = 18 ms.



Rys. 4 Mikrotomogram MR przekroju poprzecznego tułowia matki pszczelej: 1 - przętyk, 2 - tułowiowy zwój nerwowy, 3 - mięśnie tułowia, 4 - aortę, 5 - worki powietrzne. Pole widzenia: 10 mm; grubość warstwy: 400 μm ; rozdzielczość w płaszczyźnie: 40 μm x 40 μm ; TR = 1,2 s, TE = 18 ms.

ZASTOSOWANIE MIKROSKOPII MR DO BADANIA ROŚLIN

S.Kwieciński, B.Tomanek, A.Jasiński, J.Kibiński, A.Krzyżak, T.Skórka, Z.Sulek, K.Szybiński

Pracownia Tomografii MRJ, IFJ, Kraków

Wstęp

Rośliny są bardzo wdzięcznym obiektem badań ponieważ są nieruchome, zawierają zazwyczaj znaczną ilość wody, dają więc duży sygnał rezonansu. Eksperymenty skoncentrowano na otrzymaniu możliwie najlepszej jakości mikrotomogramów MR w warunkach pozwalających roślinie na utrzymanie funkcji fizjologicznych.

Material i metody

Kandydatem do badań na mikroskopie MR, została przedstawicielka roślin jednoliściennych (*Monocotyledonae*) - **Kupkówka Pospolita** (*Dactylis Glomerata*). Wytypowaną roślinę ścinano i natychmiast umieszczano w cylindrycznej probówce o odpowiedniej średnicy, na której dnie znajdowała się woda, a następnie wkładano do głowicy mikroskopu MR. Średnice roślin wahały się od 3 mm do 8 mm.

Do pomiarów na mikroskopie MR używano sekwencji SSI z czasem echa TE od 14 ms do 22 ms, czasem powtarzania TR od 300 ms do 2 s. Obrazy rejestrowano w matrycy 256 x 256 z rozdzielczością w warstwie od 15 μm x 15 μm do 40 μm x 40 μm przy grubości warstwy od 300 μm do 500 μm . Do pomiarów obrazów MR dyfuzyjnie ważonych używano sekwencji SSDI, przykładając impulsy gradientu dyfuzyjnego wynoszące 250 mT/m w kierunku prostopadłym do osi symetrii łodygi i kierunku pola B_0 .

Wyniki pomiarów

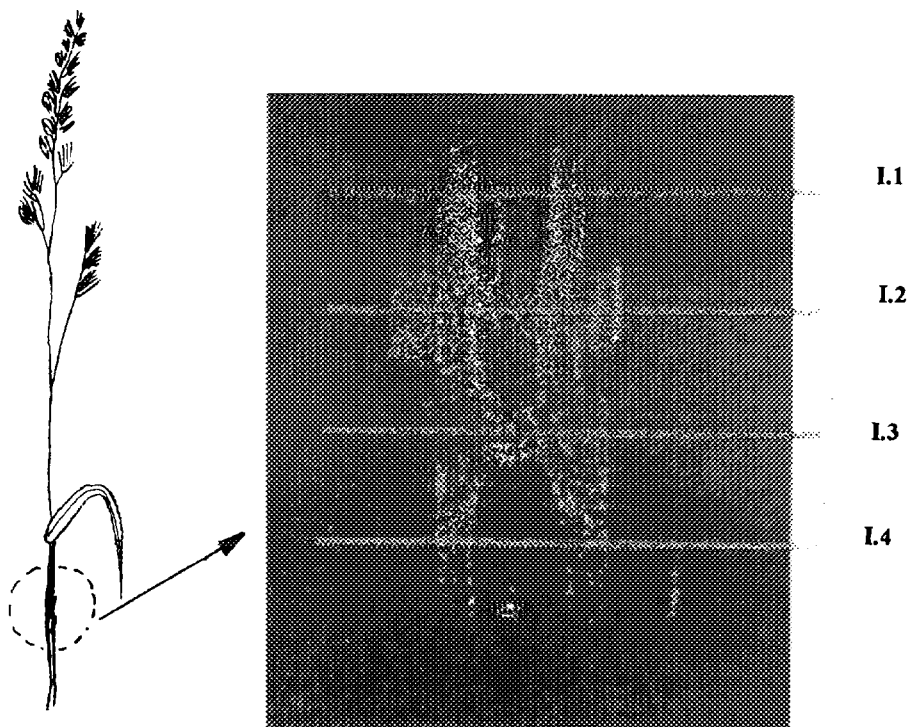
Na rysunku I pokazano przekrój podłużny przez węzeł łodygi rośliny jednoliściennej trawy **Kupkówki** z zaznaczonymi pozycjami przekrojów poprzecznych pokazanych na rysunkach I.1 - I.4. Rysunki te pokazują obrazy ważone przez T_1 i T_2 . Rysunki IIa oraz IIb pokazują obrazy tego samego przekroju, z tym, że IIa ważone przez T_1 i T_2 , a IIb ważone dyfuzyjnie. Posiadają one zdecydowanie inny kontrast, pokazują inne szczegóły struktury wewnętrznej. Na tej drodze można otrzymać obraz współczynnika dyfuzji, jak również zmierzyć rozkłady prędkości przepływów w naczyniach. Rysunki I.1 - I.4 pokazują zróżnicowanie wiązek naczyniowych w obrębie węzła, w obszarze międzywęzła widać pusty kanał rdzeniowy. W węźle i tuż ponad nim



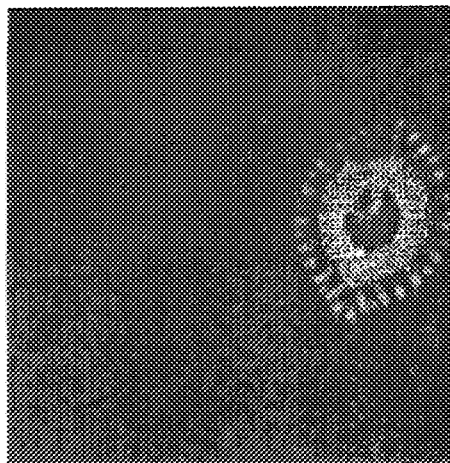
widać przemieszczone ku obwodowi wiązki międzywęzła, duże ślady liściowe i wiązki leżące poniżej międzywęzła tworzące wewnętrzny cylinder wiązek w obszarze poniżej węzła.

Otrzymane obrazy są bardzo dobrej jakości, posiadają dobry stosunek sygnału do szumu co pokazuje, że dzięki zastosowaniu mikrotomografii MR można będzie otrzymać nowe informacje o dynamice wody w roślinach.

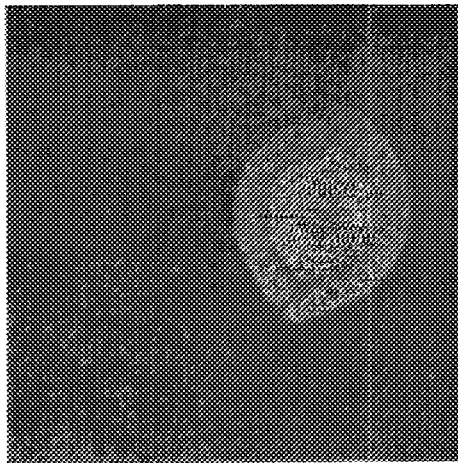
Wyniki pomiarów wskazują, że mikroskopia MR może być najlepszym z dotychczas stosowanych narzędziem do badania zawartości wody, dyfuzji oraz przepływu w dowolnym kierunku w tkankach roślin. Jednak szczegółowe badania wykraczają poza zakres niniejszej pracy.



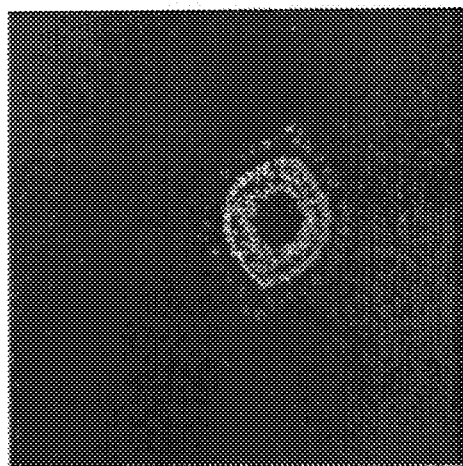
Rys. I Obraz MR przekroju podłużnego przez węzeł łodygi trawy kupkówki z zaznaczonymi pozycjami przekrojów poprzecznych pokazanych na rysunkach I.1 - I.4. Obrazy ważone są przez T_1 i T_2 . Rozdzielczość w warstwie wynosi $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$, grubość warstwy $400 \mu\text{m}$, pole widzenia - 8 mm ; $TR=1 \text{ s}$, $TE=15 \text{ ms}$.



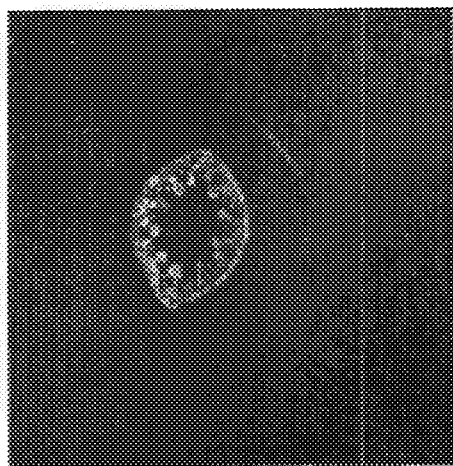
Rys. I.1



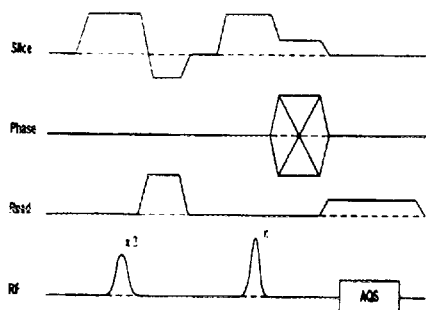
Rys. I.2



Rys. I.3

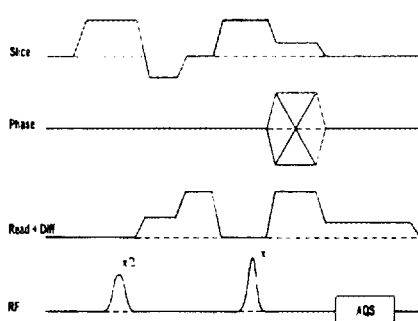


Rys. I.4



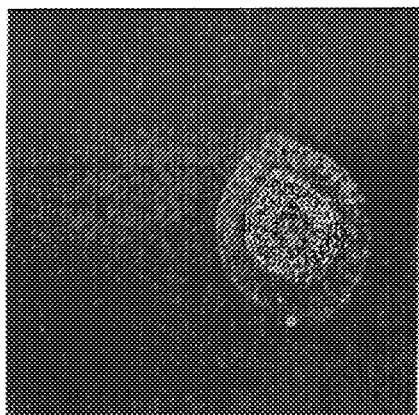
Sekwencja SSI:

gradienty wyboru warstwy (slice), kodowania fazy (phase) i odczytu (read) oraz dwa selektywne impulsy rf $\pi/2$ i π , po których następuje akwizycja AQS.

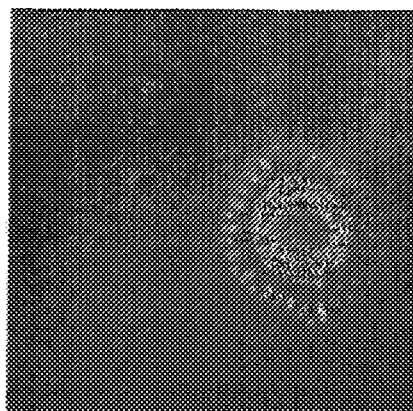


Sekwencja SSDI

dotychczasowy gradient dyfuzyjny przyłożony symetrycznie po obu stronach impulsu π . Reszta - jak w sekwencji SSI.



Rys. IIa Obraz MR przekroju poprzecznego
Kupkówki, ważony T_1 i T_2 .



Rys. IIb Obraz MR przekroju poprzecznego
Kupkówki, ważony dyfuzyjnie.

WSTĘPNE BADANIA PERFUZJI WODY PRZEZ BIONĄ KOMÓRKOWĄ ZA POMOCĄ MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

Z.FRIEBE, W.MEDYCKI*

Klinika Ginekologii IGiP Akademii Medycznej, Polna 33, 60-535 Poznań

*Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Dyfuzyjna przepuszczalność (perfuzja) ściany erytrocytów przez molekuly wody jest bardzo wysoka i daje tzw. czas wymiany między komórką i plazmą rzędu 10 ms. Dotychczas czas wymiany został wyznaczony metodą magnetycznego rezonansu jądrowego tylko dla ludzkich komórek erytrocytów [1,2].

Jak wiadomo zawiesina ludzkich komórek w roztworze zawiera, z grubsza biorąc, dwie różne fazy. Pierwszą stanowią molekuly wody zawarte wewnątrz komórki, a drugą molekuly wody znajdujące się na zewnątrz komórki. Pomiar czasu relaksacji takiego układu faz nie daje praktycznie żadnej możliwości wyznaczenia parametrów dla poszczególnych faz. Aby rozróżnić obie fazy niezbędne jest, na przykład, znaczne skrócenie czasu relaksacji jednej z nich.

Prostą i bezpośrednią metodą takiego pomiaru zaproponowali Conlon i Outhred [1]. Dokonali tego przez dodanie do środowiska zewnętrznego komórek jonów Mn^{2+} , co zredukowało znacznie czas relaksacji wody znajdującej się na zewnątrz komórek. Podczas gdy czas relaksacji wody pozakomórkowej był odpowiednio skrócony, główny mechanizm relaksacji polegał na dyfuzji wody z wnętrza komórki na zewnątrz do środowiska zmienionego przez dodanie do niego paramagnetyka.

Metodę Conlona i Outhreda postanowiliśmy zastosować do badań zawiesiny komórek raka endometrium w dekstranie. Skrócenie czasu T_2 dekstranu otrzymano poprzez dodanie $FeCl_3$ - substancji nie przechodzącej przez błonę komórkową i będącej paramagnetykiem.

Dłuższy czas zaniku magnetyzacji jest ściśle związany z czasem wymiany wody. Wpływają na jego wartość także stężenie wody w komórcie i ilość wody dyfundującej z zewnątrz do komórki w czasie wykonywania pomiaru. Efekt zaniku magnetyzacji wody wewnątrzkomórkowej można obliczyć stosując równanie:

$$1/T_{ae} = 1/T_{2b} - 1/T_{2i} \quad (1)$$

gdzie T_{ae} oznacza czas wymiany, T_{2b} - obserwowany dłuższy czas, T_{2i} - czas T_2 dla izolowanych komórek.

Schematycznie proces dyfuzji wody przez błonę komórkową mierzona metodą NMR przedstawić można przy pomocy tabeli, w której kolumny przedstawiają kolejno środowisko zewnętrzne komórek, ścianę komórkową i środowisko wewnętrzne komórek w trakcie wykonywania eksperymentu.

Tabela 1. Schemat dyfuzji wody przez błonę komórkową mierzona metodą NMR.

	środowisko zewnętrzne komórek	ściana komórkowa	środowisko wewnętrzne komórek
odwirowane komórki			T_{2i}
pomiar czasów relaksacji	"krótki" T_{2a}		"długi" T_{2b}
wyznaczanie czasu wymiany		T_e aktualny czas wymiany	T_{ae} wypadkowy czas wymiany



PL9801109

Dyfuzję wody przez ścianę komórkową można znaleźć przez rozwiązanie równania dyfuzji dla wody związanej z powierzchnią komórki:

$$\delta c / \delta t = D \delta^2 c / \delta x^2 - c / T_{2a} \quad (2)$$

gdzie x oznacza odległość od powierzchni komórki, c - stężenie wody, T_{2a} - obserwowany krótszy czas relaksacji a D - współczynnik dyfuzji. Zakładając, że T_{2a} jest dużo mniejsze od T_{ae} , możemy napisać:

$$D \delta^2 c / \delta x^2 = c / T_{2a} \quad (3)$$

Po rozwiązaniu równania różniczkowego i odpowiednich przekształceniach, możemy obliczyć stosunek ilości wody, przechodzącej z dekstranu do komórki, do ilości wody ją opuszczającej. Równanie to ma postać:

$$c_0 / c_1 = (V / A) (T_{2a} / D)^{1/2} / (T_{ae} r) \quad (4)$$

gdzie V oznacza objętość komórki, A - powierzchnia komórki. Obserwowany czas wymiany aktualnej opisać możemy zależnością:

$$T_e = T_{ae} + (V/A) (T_{2a} / D)^{1/2} / r \quad (5)$$

Po znalezieniu aktualnego czasu wymiany T_e możemy, podstawiając wartość do wzoru:

$$P = V / (A T_e), \quad (6)$$

obliczyć perfuzję (przechodzenie) P wody przez błonę komórkową.

W pierwszym etapie sprawdzano metodykę badań i dobierano rodzaj i stężenie składników próbek z zawiesiną komórek w celu uzyskania korzystnej relacji między składowymi zanikiem ech Carra-Purcella-Meibooma-Gill'a.

Badane komórki pobierano z wyskrobin z jamy macicy pacjentki. Następnie komórki poddawane były płukaniu w roztworze NaCl i zawieszane w płynie Parkera. Przygotowane izotoniczne roztwory $FeCl_3$ w dekstranie o różnych stężeniach dodawano do próbek z zawiesiną komórek. Otrzymane próbki dokładnie mieszano i w temperaturze $23^\circ C$ mierzono czas relaksacji spin-spin T_2 stosując metodę Carra-Purcella-Meibooma-Gill'a. Pomiary wykonano za pomocą spektroskopu Brukera pracującego przy częstotliwości 90 MHz. Przykładowo: dodanie paramagnetyka do dekstranu z zawiesiną komórek o stężeniu 25 mM Fe^{3+} spowodowało, że czas relaksacji T_{2a} dekstranu skrócił się z wartości 540 ms do wartości 1.2 ms.

Nie wyznaczono czasu aktualnej wymiany ze względu na brak danych dla odwirowanych komórek (T_{2i}).

Literatura

1. T.Conlon, R.Outhred, Biochim. Biophys. Acta, 288 (1972) 354
2. G.Bacic et al., Magn. Reson. Imaging, 7 (1989) 411

BADANIA CZASÓW RELAKSACJI PROTONÓW WODY W MIĘŚNIACH MACICY Z ROZROSTEM I RAKIEM BŁONY ŚLIZOWEJ

Z.FRIEBE, W.MEDYCKI*

Klinika Ginekologii IGiP Akademii Medycznej, Polna 33, 60-535 Poznań

*Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

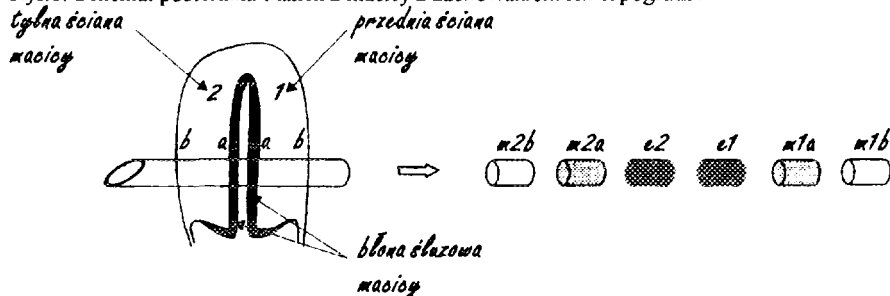
Rokowanie w przypadku rozpoznania raka błony śluzowej macicy, ustala się na podstawie wielu czynników, do których należą:

- typ histologiczny raka
- histologiczna struktura raka w korelacji z ilością jądrowego DNA
- stopień złośliwości raka
- głębokość naciekania mięśnia macicy.

Głębokość naciekania mięśnia macicy u pacjentek z rakiem błony śluzowej macicy uważane jest powszechnie za bardzo ważny prognostycznie czynnik rokowniczy, korelujący z przerzutami do węzłów chłonnych i współczynnikiem 5-cio letnich przeżyć. Dlatego dokładna diagnoza ewentualnej głębokości naciekania raka jest tak istotna, szczególnie przed planowanym leczeniem operacyjnym.

Sprawdono przydatność metody NMR w diagnostyce stopnia zaawansowania raka błony śluzowej macicy. W tym celu sprawdzono czy istnieją różnice wartości czasów relaksacji próbek tkankowych pobranych z macicy, przy zachowaniu warunków pozwalających na topograficzną interpretację uzyskanych wyników. Sposób pobierania próbek tkankowych przedstawiono schematycznie na rysunku 1.

Rys. 1. Schemat pobierania tkanek z macicy z zachowaniem ich topografii.



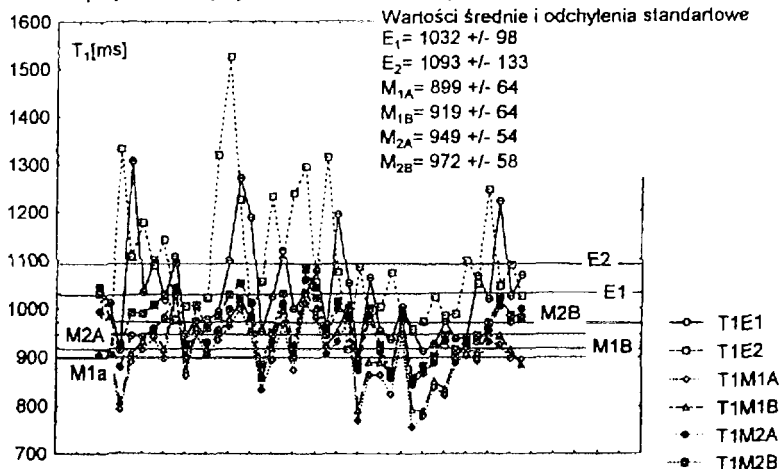
Do wykonania eksperymentu zakwalifikowano 48 kobiet, w wieku okołomenopauzalnym, operowanych z powodu rozpoznanego wcześniej raka błony śluzowej macicy (8 kobiet) lub nawracających i nie poddających się leczeniu hormonalnemu obfitych krwawień z macicy (42 kobiety).

- Dla każdego z fragmentów zmierzono czasy relaksacji T1 i T2 w zakresie temperatur 22°C, 10°C, 5°C, 0°C i -5°C oraz procentową zawartość wody.
- Zawartość procentową wody oznaczano poprzez ważenie próbki bezpośrednio przed pomiarem czasów relaksacji, następnie suszono próbkę w temperaturze 37°C do momentu aż kolejne pomiary masy podczas ważenia, nie będą dalej ulegały zmianie. Po kolejnych trzech ważeniach bez spadku wartości ciężaru próbki, masę tą uważano za "suchą". Z różnicy masy przed suszeniem i po suszeniu obliczono procentowy jej spadek, co odpowiada w rzeczywistości masie zawartej w próbce wody.

Wyniki przedstawiono na 6-ciu kolejnych wykresach.

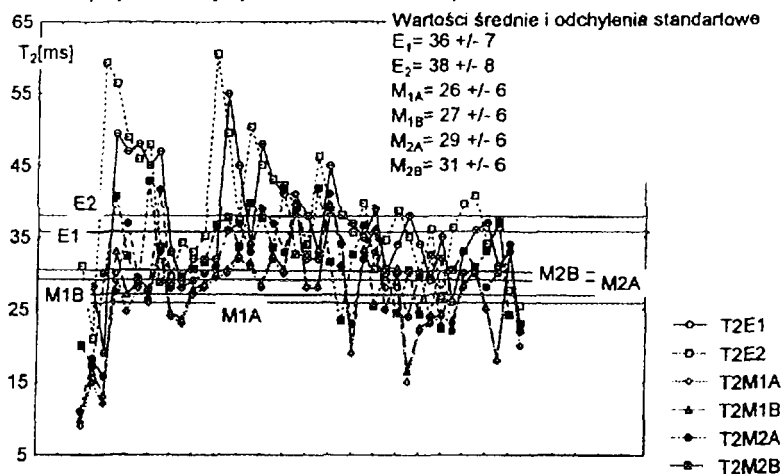


Dane eksperymentalne (T1) dla 6-ciu warstw macicy bez raka endometrium

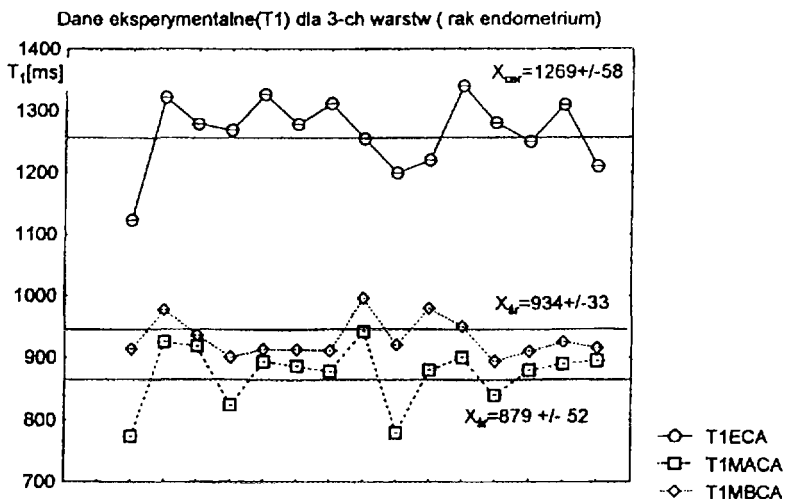


Wykres 1. Wartości czasów T1 dla poszczególnych próbek tkankowych oraz wartości średnie i odchylenia standardowe dla wszystkich 6-ciu warstw macicy (wg rys 1), w której nie stwierdzono raka

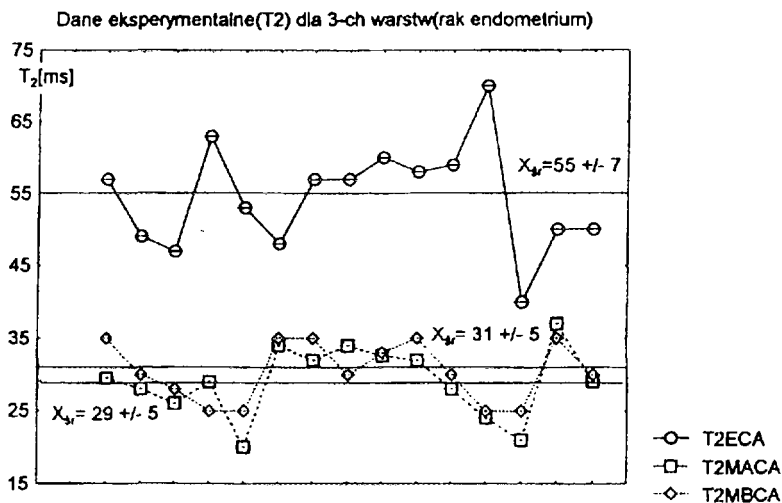
Dane eksperymentalne (T2) dla 6-ciu warstw macicy bez raka endometrium



Wykres 2. Wartości czasów T2 dla poszczególnych próbek tkankowych oraz wartości średnie i odchylenia standardowe dla wszystkich 6-ciu warstw macicy (wg rys 1), w której nie stwierdzono raka

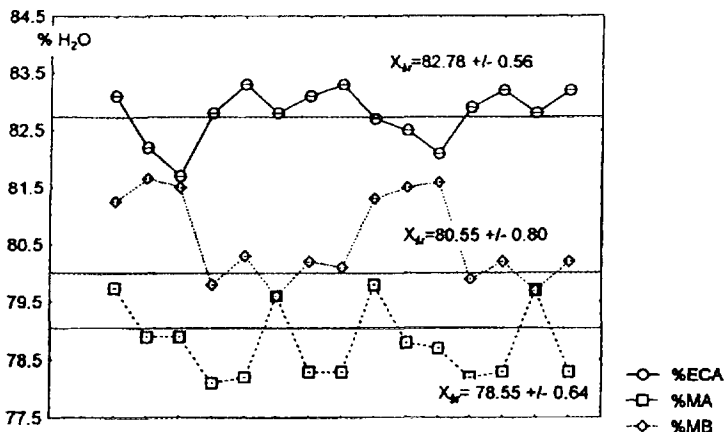


Wykres 3. Wartości czasów relaksacji T1 dla mięśnia macicy i błony śluzowej zmienionej nowotworowo .



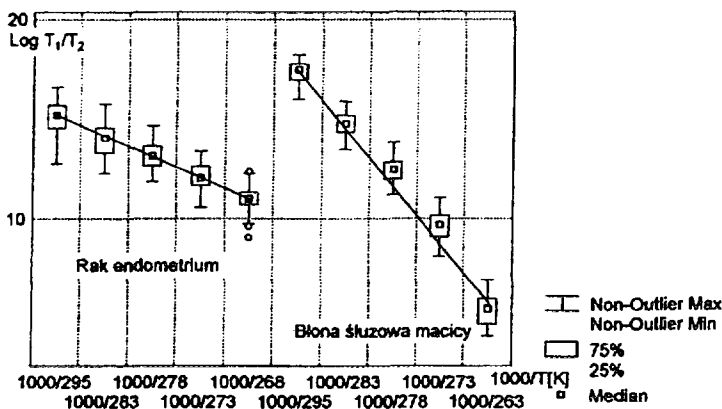
Wykres 4. Wartości czasów relaksacji T2 dla mięśnia macicy i błony śluzowej zmienionej nowotworowo .

Zawartość (%) wody w próbkach tkankowych macicy z rakiem endometrium



Wykres 5. Zawartość (%) wody w próbkach tkankowych macicy z rakiem endometrium.

Porównanie wartości T_1/T_2 dla raka endometrium i błony śluzowej endometrium w zależności od temperatury pomiaru



Wykres 6. Porównanie wartości T_1/T_2 dla raka endometrium i błony śluzowej macicy niezmiennionej w zależności od temperatury pomiaru .

Można powiedzieć że :

- 1/ mięsień macicy w warstwach m1a i m2a (pośrednich) wykazuje kótsze czasy relaksacji T_1 i T_2 niż mięsień pobrany z warstwy m1b i m2b (podsurowicówkowych) . Jest to niezależne od wieku badanej.
- 2/ warstwy te różnią się istotnie zawartością wody komórkowej (w warstwie pośredniej jest jej mniej) ;
- 3/ pod wpływem obniżenia temperatury zaobserwowano skrócenie czasów relaksacji T_1 i T_2 dla m1a i m1b oraz m2a i m2b. Dla m1a i m2a skrócenie było mniejsze.
- 4/ z badań histologicznych wynika brak różnic w budowie anatomicznej , nie wykazano różnic w zakresie ilości naczyń pomiędzy warstwami (zwiększony przepływ krwi mógłby powodować skrócenie czasów relaksacji) ;
- 5/ Porównując spadek wartości T_1/T_2 obliczonej dla raka endometrium i błony śluzowej macicy niezmiennionej , stwierdzono że jest on wolniejszy dla raka.

Badanie celulozy gniazda os. *.

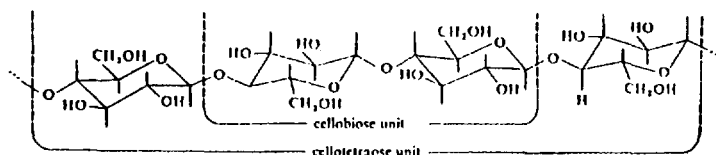
B. Blicharska⁺, M. Kluza⁺, J. Tegenfeld⁺⁺

⁺Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków

⁺⁺Department of Chemistry, University Uppsala

1. Aparatura i materiał badań

Celuloza (rys 1) jest najbardziej rozpowszechnionym naturalnym polimerem występującym w przyrodzie. Stanowi ona podstawowy element strukturalny drewna. Badane przez nas gniazda os. zbudowane są z materiału "papieropodobnego" i składają się głównie z celulozy. Protony zawarte są w grupach OH i CH₂ polimerów celulozy, oprócz tego w materiale biologicznym zawsze mamy do czynienia z obecnością wody zaadsorbowanej.



rys. 1 Budowa cząsteczki celulozy

Pomiary zostały przeprowadzone na dwu spektrometrach impulsowych pracujących przy częstotliwościach rezonansu protonowego 300 MHz (Bruker -Uniwersytet w Uppsali) i 30 MHz (WNS-HB65 -IFUJ) w temperaturze 25°C.

2. Wyniki

Do pomiaru czasu relaksacji spin-sieć (T_1) użyte zostały metody (300 MHz)

Saturation Recovery ($\frac{\pi}{2} - (...) - \frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$) i (30 MHz) Inversion Recovery ($\pi - \tau - \frac{\pi}{2}$).

Na rys. 2 przedstawione jest widmo protonowe otrzymane dla częstotliwości 300 MHz. W widmie tym można wyróżnić składową wąską (opisaną krzywą Lorentza) i składową szeroką, którą opisuje krzywa Gaussa. Wynik dofitowania do widma obu linii (przy pomocy programu WIN-NMR) został przedstawiony na rys. 2. Amplitudy obu linii

* Praca finansowana w ramach grantu KBN nr 2 2411 9102

zostały dopasowane do krzywych o równaniu $A(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1})$, czasy relaksacji T_1 otrzymuje się wtedy jako parametr dopasowania metodą nieliniowej regresji (rys. 3 i 4). Dodatkowo czasy relaksacji obu składowych zostały także obliczone z zaniku funkcji relaksacji w domenie czasu.

Składowa	Czasy relaksacji T_1 obliczone z relaksacji linii widmowej	Czasy relaksacji T_1 obliczone z funkcji relaksacji
Wąska	415 ± 20 ms	409 ± 10 ms
Szeroka	440 ± 20 ms	408 ± 30 ms

Tab. 1: Wartości czasów relaksacji spin-sieć dla próbki gniazda os. Częstotliwości rezonansu 300 MHz

Dla częstotliwości rezonansu 30 MHz otrzymano wyniki tylko w domenie czasu. Przy użyciu programu Cracspin, wykorzystującego metodę grupowania spinów [1], dopasowany został tylko jeden czas relaksacji T_1 . Wynosi on 43.5 ± 1.5 ms.

3. Wnioski

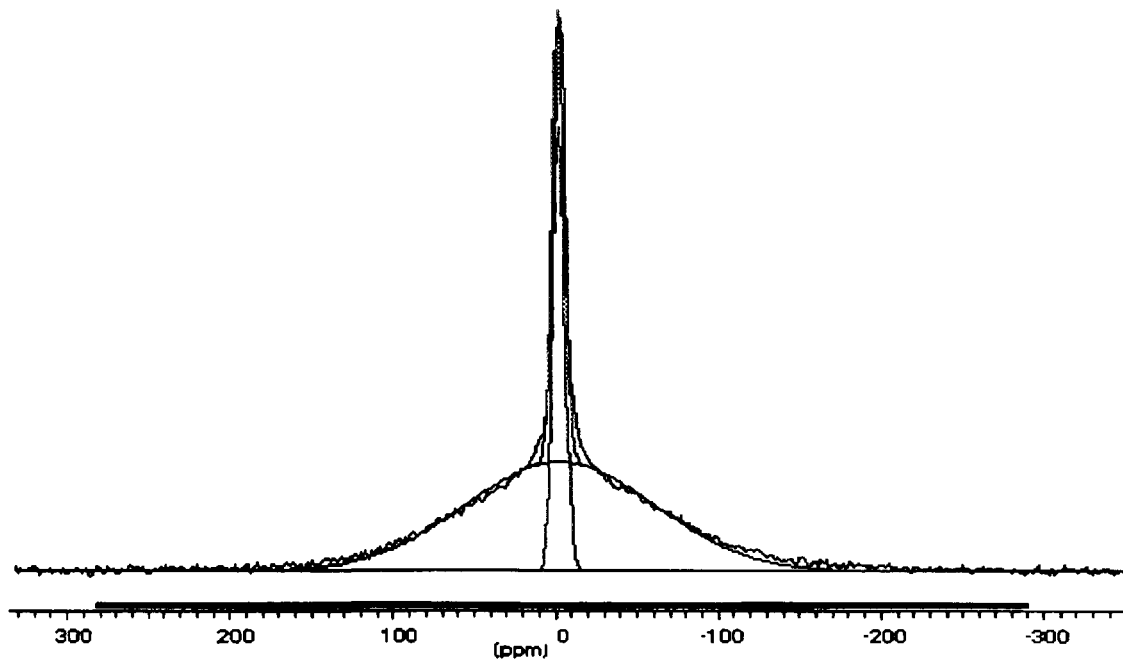
Obserwowane w widmie rezonansowym dwie linie można przyporządkować protonom stałociąłowym, wchodzącym w skład celulozy (składowa szeroka) i protonom wody zaadsorbowanej (składowa wąska).

Zaobserwowane czasy relaksacji T_1 dla obu składowych są jednakowe. Świadczy to o istnieniu dyfuzji spinowej pomiędzy tymi podukładami. Podobne wyniki były obserwowane dla papieru [2].

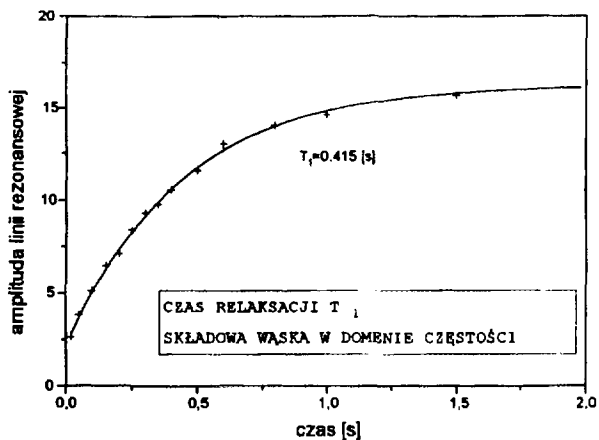
Zaobserwowana została także silna zależność czasu relaksacji od częstotliwości rezonansu (przy stosunku $T_1(300 \text{ MHz})/T_1(30 \text{ MHz}) \approx 10$). Przyjmując dominację oddziaływania dipolowego w procesie relaksacji wnioskujemy, że znajdujemy się w obszarze dyspersji, w którym czasy korelacji są co najmniej rzędu 10^{-9} s (lub dłuższe).

Literatura:

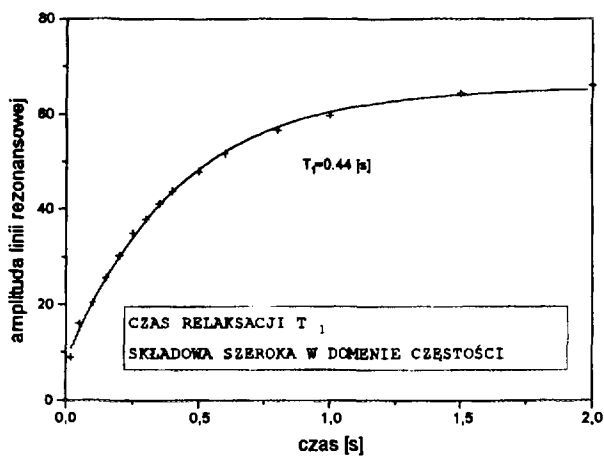
1. W. Węglarz, H. Harańczyk Report IFJ Nr 1658/PI 137(1994)
2. C. Federici, M. Paci, D. Capitani, N. Perenze, A.L. Segre, submitted to *Macromolecules* 1994



Rys. 2 Widmo celulozy gniazda os (300 MHz) z dopasowanymi liniami Gaussa i Lorentza.



Rys. 3. Dopasowanie czasu relaksacji T_1 składowej wąskiej metodą Saturation Recovery (300 MHz).



Rys. 4. Dopasowanie czasu relaksacji T_1 składowej szerokiej metodą Saturation Recovery (300 MHz).

Model kształtu linii MRJ protonów soczewki króliczej.

J. Bodurka, A.Gutsze

Akademia Medyczna w Bydgoszczy, Zakład Biofizyki

ul. Jagiellońska 13, 85-092 Bydgoszcz

Wstęp.

Soczewka ma kształt spłaszczonej kuli. W całości otacza ją torebka, pod którą w części przedniej znajduje się warstwa komórek epitelialnych (nabłonkowych). Komórki te dzielą się w pobliżu równika, wydłużają się w kierunku biegunów, stając się włóknami soczewki. Rozciągają się one łukowato od bieguna przedniego do tylnego. W przekroju poprzecznym ich kształt jest sześciokątny. Włókna tworzą się przez całe życie, nowe przykrywają kolejnymi warstwami stare. Wraz ze starzeniem się soczewki w części centralnej, regularna struktura włókien ulega zaburzeniom. Włókna sklejają się ze sobą tworząc centralną część soczewki - jądro. Zewnętrzne warstwy określa się jako część korową - kora [1].

Normalna soczewka ssaków zawiera około 65% wody i 35% substancji stałociąlowych głównie strukturalnych białek. Niepotykana w innych organach ciała ssaków tak duża zawartość białek około 33% masy jest cechą wyróżniającą soczewkę [1,2]. Pomimo tego jest ona organem o dużej przezroczystości. Osiągane jest to poprzez krótkozasięgowe uporządkowanie krystalin soczewki co powoduje także anizotropowe procesy reorientacji oraz translacji drobin wody [3,4].

Soczewka ssaków ze względu na swoją budowę fizykochemiczną oraz stosunkowo niewielki metabolizm jest wygodnym układem do badania dynamicznych własności wody technikami spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (MRJ) protonów [5,6]. Procesy magnetycznej relaksacji soczewek niektórych ssaków są znane [7,8]. Analiza kształtu linii MRJ protonów soczewek ssaków i wytłumaczenie jej fizycznych przyczyn do tej pory nie zostało wykonane.

Materiały i Metody.

Do badań wykorzystano soczewki królicze pochodzące od trzy miesięcznych zwierząt ($n=4$). Do pomiarów używano całe soczewki po wyjęciu z gałki ocznej i usunięciu torebki lub też wybrane jej fragmenty. Pomiaru kształtu linii MRJ przeprowadzono przy częstotliwości rezonansowej 300 MHz w temperaturze pokojowej 295K. Wykorzystano w tym celu spektrometr Bruker MSL300. Typowa długość impulsu $\pi/2$ wynosiła 10 μ s. Charakter poszerzenia linii MRJ soczewki ustalono przeprowadzając eksperyment pobudzenia selektywnego, wykorzystano w tym celu doświadczenie "hole burning" [12]. Pomiaru te przeprowadzono przy częstotliwości Larmora równej 270 MHz w temperaturze pokojowej 295K. Do badań selektywnych wykorzystano impulsowy spektrometr NMR skonstruowany w Instytucie Chemii Wolnego Uniwersytetu w Berlinie przez dr G. Buntkowsky.

Wyniki Badań i Dyskusja.

Kształt linii MRJ protonów soczewki króliczej w temperaturze 295K przedstawiono na rysunku 1. Dodatkowo na rysunku tym pokazano sygnał rezonansowy zwykłej wody. Wyniki doświadczeń selektywnych "hole burning" przeprowadzonych dla wybranych fragmentów soczewki przedstawiono na rysunkach odpowiednio : kora -2, jądro 3.

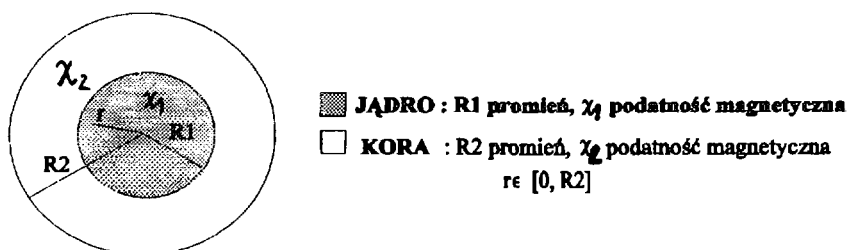
Kształt linii całej jak i wybranych fragmentów soczewki przypomina profile obserwowane dla próbek stałociąlowych. Zmierzone kształty linii mogą pochodzić zarówno od protonów białek jak też protonów wody w soczewce. Wynika to stąd, że procesy szybkiego przekazywania magnetyzacji (w porównaniu do $1/T_1$), które jak wiadomo mają miejsce w wysokich polach [9], prowadzą do pojedynczej linii o skomplikowanym kształcie. W rezultacie linia MRJ protonów musi być poszerzona jednorodnie [9]. Przedstawione wyniki badań pokazują, że linia MRJ

protonów soczewki jest poszerzona niejednorodnie tzn. jest superpozycją wielu składowych (linii Lorentza) o szerokości połówkowej rzędu 30 Hz. Dlatego różnym fragmentom linii można przyporządkować różne podukłady protonowe drobin wody soczewki. Protony makrodrobin białkowych wnoszą wkład do obserwowanego profilu w postaci bardzo szerokiej (o szerokości połówkowej kilkadziesiąt kilohertzów) linii o niewielkim natężeniu [10].

W celu pełniejszego zrozumienia kształtu linii MRJ protonów soczewki króliczej zaproponowano prosty model.

Model Kształtu Linii MRJ.

Założono, że fizycznym czynnikiem powodującym poszerzenie linii jest różnica makroskopowych wartości podatności magnetycznych fragmentu korowego oraz jądrowego oraz sam kształt soczewki króliczej. Dla uproszczenia założono, że soczewka jest idealną kulą - (rysunek 5). Część korowa tworzy warstwę sferyczną o grubości $R_2 - R_1$, gdzie R_2, R_1 są promieniami odpowiednio całej soczewki oraz jej części jądrowej. Dodatkowo założono, że wkład procesów wymiany drobin wody między częścią korową a jądrową jest znikomy. Jądro jak i kora wypełnia "materiał magnetyczny". Jest to w dużym uproszczeniu diamagnetyczny roztwór wodny białek[2]. Dlatego też oba fragmenty są traktowane jako diamagnetyki.



Rys.5. Schematyczne przedstawienie soczewki króliczej w postaci dwóch współśrodkowych sfer (części jądrowej i korowej) o promieniach R_1, R_2 i wartościach podatności magnetycznej χ_1, χ_2 odpowiednio dla części jądrowej oraz korowej. Literą r oznaczono promień bieżący.

Umieszczając soczewkę w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji B_0 można obliczyć rozkład i wartości indukcji magnetycznej w różnych jej obszarach. Ograniczając się do wyrazów pierwszego rzędu w wartościach podatności magnetycznej, wewnątrz części jądrowej (tzn. $r < R_1$) pole magnetyczne jest jednorodne o wartości indukcji danej równaniem (1)

$$(1) \quad B_1 \cong \frac{9\mu_1}{6+3\mu_1} B_0 \cong \left(1 + \frac{2}{3}\chi_1\right) B_0$$

gdzie χ_1 podatność magnetyczna jądra.

W części korowej tzn. dla $R_1 < r < R_2$ pole nie jest już polem jednorodnym, wartość wektora indukcji zależy od wartości promienia bieżącego r oraz kąta φ jaki on tworzy z kierunkiem pola zewnętrznego B_0 . Ograniczając się do wyrazów pierwszego rzędu w wartościach podatności magnetycznej otrzymamy równanie (2):

$$(2) \quad \begin{aligned} B_2 &\cong \frac{3\mu_2(2\mu_2 + \mu_1)}{3\mu_2(2 + \mu_1)} B_0 - \mu_2(\mu_2 - \mu_1) \left(\frac{R_1}{r}\right)^3 \left(\cos^2(\varphi) - \frac{1}{3}\right) B_0 \\ &\cong \left(1 + \frac{2}{3}\chi_2\right) B_0 - \left(\frac{R_1}{r}\right)^3 (\chi_2 - \chi_1) \left(\cos^2(\varphi) - \frac{1}{3}\right) B_0 \end{aligned}$$

$$\mu_k = 1 + \chi_k, \quad k = 1, 2$$

gdzie (μ_2, χ_2) i (μ_1, χ_1) przenikalności, podatności magnetyczne odpowiednio kory, jądra,

RI promień jądra, r promień bieżący, φ kąt jaki tworzy r z kierunkiem pola zewnętrznego B_0

Zmiany indukcji magnetycznej wywołane makroskopowymi własnościami próbki, wygodnie jest przedstawić w formie histogramu. Uzyskuje się go wykreślając liczbę punktów N posiadających określoną zmianę pola ΔB w funkcji tejeż zmiany. Tak uzyskany histogram jest równoważny linii MRJ bez uwzględnienia szerokości naturalnej składowych. Wygodnie jest wykreślać N w funkcji unormowanej zmiany pola $(\Delta B)_n$ [11]:

Unormowaną zmianę pola $(\Delta B)_n$ dla kory soczewki przedstawia równanie (3)

$$(3) \quad (\Delta B)_n = \frac{B_2 - B_0}{B_0 |\chi_2|} = -\frac{2}{3} + k \left(\frac{RI}{r} \right)^3 \left(\cos^2(\varphi) - \frac{1}{3} \right); \quad \text{gdzie } k = 1 + \frac{\chi_1}{|\chi_2|}$$

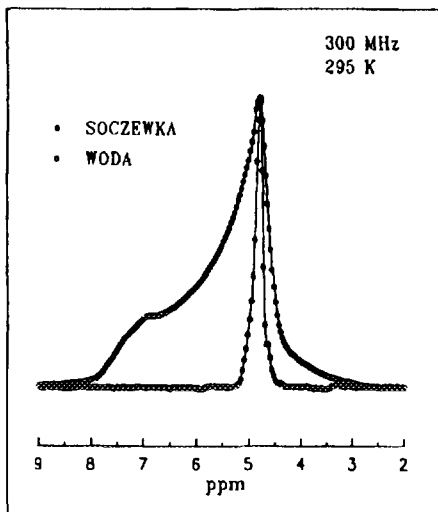
Jeżeli wartości bezwzględne współczynnika k są mniejsze od zera, to możliwe jest poszerzenie linii w stronę niższych pól (*wyższych częstotliwości*) tak jak to ma miejsce w soczewce. Wynika z tego także, że wartości makroskopowej podatności magnetycznej jądra muszą być mniejsze (*co do modułu większe*) niż kory. Oznacza to, że indukcja magnetyczna w jądrze jest mniejsza niż w korze. Powoduje to, że sygnał kory powinien pojawiać się przy niższych częstotliwościach (*wyższych polach*) niż sygnał jądra. Takie wzajemne położenie linii MRJ obu rozważanych fragmentów zaobserwowano doświadczalnie i pokazano na rysunkach 2,3.

Z modelu wynika, że pole magnetyczne w części jądrowej jest jednorodne zgodnie z równaniem 1. Dlatego nie oczekuje się niejednorodnego poszerzenia linii MRJ spowodowanego kształtem jądra. Położenie linii jądra jest tylko warunkowane wartością makroskopowej podatności magnetycznej. Dodatkowo wiadomo, że objętość jądra jest mniejsza niż części korowej. Z tych też względów sygnał jądra nie wpływa na niejednorodne poszerzenie profilu soczewki. Stąd wynika, że fragmenty korowe są głównie odpowiedzialne za obserwowane poszerzenie linii MRJ całej soczewki króliczej (rys. 1).

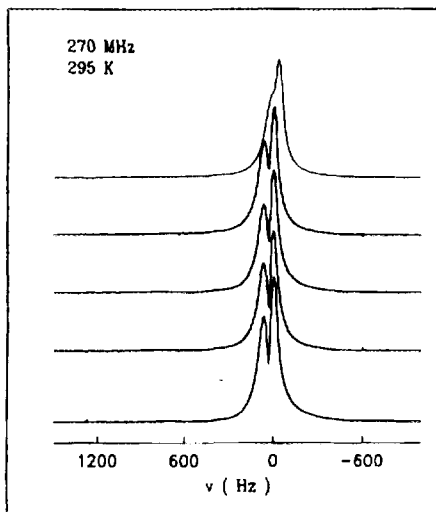
Obliczone i unormowane histogramy części korowej dla wartości $k = -1.0$ w funkcji objętości jądra pokazano na rysunku 5. Otrzymane profile fragmentu korowego modelu soczewki dla objętości jądra około 15..25 % oraz wartości parametru $k = -1.0$, są identyczne jak kształt linii MRJ soczewki króliczej uzyskany doświadczalnie (rysunek 1)

Literatura.

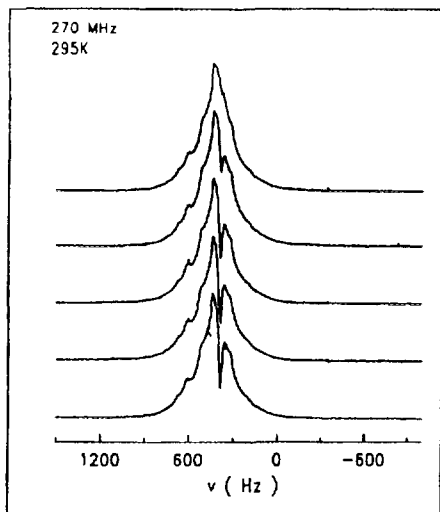
1. Moses A., in *Adler's Physiology of the eye*. The C.V Mosby Company London. (1981).
2. Maisel H., *The ocular lens, structure, function, and pathology*. Marcel Dekker. New York. (1985).
3. Delay, M., Tardieu, A., *Nature*. **302**, 415-417, (1983).
4. Bodurka, J.A., Gutsze, A., Buntikowsky, G., Limbach, H.H., *Z. Phys. Chem.* w druku.
5. Racz P., Tompa K., Pocsik I., *Exp. Eye Res.* **29**, 601-608, (1979).
6. Gutsze, A., Deninger, D., Olechnowicz, R., Bodurka, J. A., *Lens & Eye Tox.Res.* **8(2&3)**, 155-163, (1991).
7. Lerman, S., *Lens & Eye Tox.Res.* **8 (2&3)**, 121-134, (1991).
8. Gutsze, A., Bodurka, J. A., Olechnowicz, R., Jesmianowicz, A., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects.* **72**, 295-299, (1993).
9. Edzes, H. T., Samulski, E. T., *J.Magn.Res.* **31**, 207-229, (1978).
10. Fyfe, C. A., C.F.C. Press. Guelph Ontario. Canada (1983).
11. Durney, C.H., Bertolina, J., Ailion, D.C., Christman, R., Cutillo, A.G., Morris, A.H., Hasemi, S., *J. Magn. Res.* **85**, 554-570, (1989).
12. Bloembergen, N., Purcell, E., M., Pound, R., V., *Phys. Rev.* **73**, 679-712, (1948).



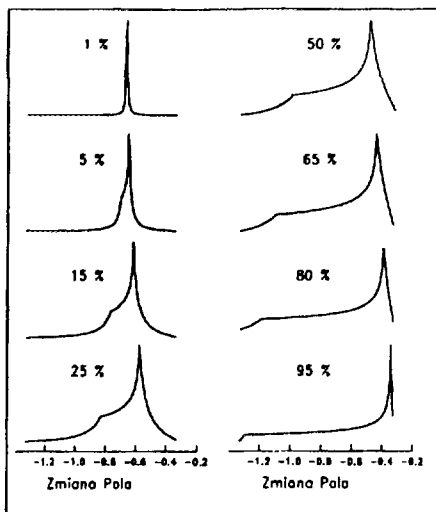
Rys. 1. Kształt linii MRJ protonów soczewki króliczej.



Rys. 2. Selektywne wysycanie fragmentu linii MRJ części korowej soczewki króliczej.



Rys. 3. Selektywne wysycanie fragmentu linii MRJ części jądrowej soczewki króliczej.



Rys. 4. Wyniki symulacji linii MRJ warstwy sferycznej (kory) wypełnionej diamagnetykiem (5% oznacza, że objętość zajmowana przez korę stanowi 95% objętości całkowitej).

Książka o nowej metodzie diagnostycznej

Książka poświęcona jest metodzie tworzenia obrazów wnętrza ciała ludzkiego w oparciu o magnetyczny rezonans jądrowy.

Przeznaczona jest dla osób chcących gruntownie zrozumieć zasadę metody, a znających fizykę i matematykę jedynie na poziomie szkoły średniej. Jest to więc książka dla dociekliwych lekarzy, pracowników technicznych w służbie zdrowia i studentów.

NOWOŚĆ!

Wydawnictwo Instytutu Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Kraków 1995



88 stron, 45 ilustracji
ISBN 83-902980-0-7

Jacek W. Hennel

Instytut Fizyki Jądrowej
im. H. Niewodniczańskiego
w Krakowie

Teresa Kryst-Widzgowska

Instytut Psychiatrii i Neurologii
w Warszawie

Na czym polega tomografia magnetyczno-rezonansowa ? *Zasada i przykłady zastosowań w medycynie*

Kraków 1995

Wydawca: Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków
fax (0-12) 37 54 41

Konto bankowe: BPH IV O/Kraków, Nr 323415-1573

Książka tłumaczy następujące zagadnienia:

podstawy fizyczne, transformacja Fouriera, magnetyzacja jądrowa, relaksacja, precesja magnetycznych momentów jądrowych, magnetyczny rezonans jądrowy, echo spinowe, zdejmowanie obrazu, obliczanie obrazu, regulacja kontrastu, angiografia, spektroskopia zlokalizowana, wskazania i przeciwwskazania.

Zrozumienie tych zagadnień ułatwiają przejrzyste rysunki z objaśnieniami. Książka zawiera też szereg obrazów ilustrujących możliwości metody.

Do nabycia w księgarniach i sprzedaży wysyłkowej

Książkę wysyłamy po wpłaceniu 9,- zł na podane wyżej konto. Do książki załączamy rachunek. Hurtowniom i księgarniom udzielamy rabatu.

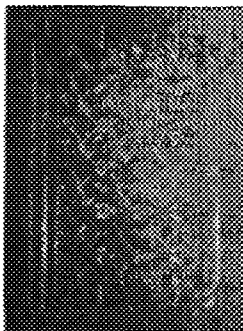
Cewka paskowa do tomografu magnetycznego rezonansu jądrowego

P.Bogorodzki, A.Piątkowski, J.Wasielewski

Zakład Elektroniki Medycznej i Jądrowej, Instytut Radioelektroniki
Politechniki Warszawskiej, ul. Nowowiejska 15/19, 00-665 Warszawa

1. CEL PRACY

Celem pracy było opracowanie cewki nadawczo-odbiorczej, o dużej czułości i jednorodności wytwarzanego pola do dynamicznego obrazowania modelu bariery krew-mózg. Model ten charakteryzuje się stosunkowo dużą szerokością i długością (rzędu kilkunastu cm) w stosunku do wysokości (kilka cm) - rys. 1.



PL9801112

Rys. 1

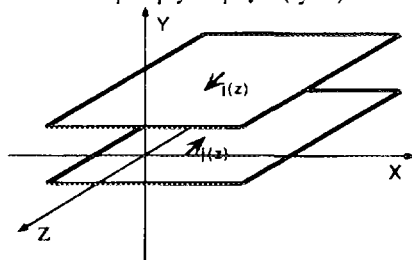
2. METODA

Cewki o symetrii walcowej (np. siodlowc, bird-cage itp.)	- słaba jednorodność pola wytwarzanego wzdłuż osi Z - mały współczynnik wypełnienia cewki przez badany model, a co za tym idzie niekorzystny stosunek sygnał/szum
Cewka powierzchniowa pętlowa	- słaba jednorodność pola wytwarzanego wzdłuż osi Z - duży współczynnik wypełnienia cewki przez badany model, a co za tym idzie korzystny stosunek sygnał/szum
Cewka paskowa (bi-planar)	- dobra jednorodność pola wytwarzanego wzdłuż osi Z - duży współczynnik wypełnienia cewki przez badany model, a co za tym idzie korzystny stosunek sygnał/szum

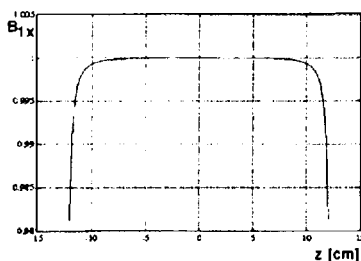
Powyższe zestawienie wskazuje, że cewka paskowa powinna zapewnić optymalne parametry obrazowania.

3. ANALIZA TEORETYCZNA

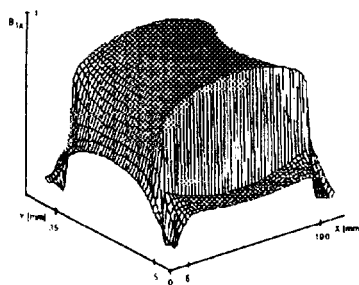
Działanie cewki paskowej wykorzystuje fakt, że pomiędzy dwiema równoległymi, nieskończonymi płaszczyznami, przewodzącymi ten sam prąd, lecz płynący w przeciwnym kierunku powstaje jednorodne pole magnetyczne, o wektorze indukcji równoległym do tych płaszczyzn i prostopadłym do kierunku przepływu prądu (rys.2).



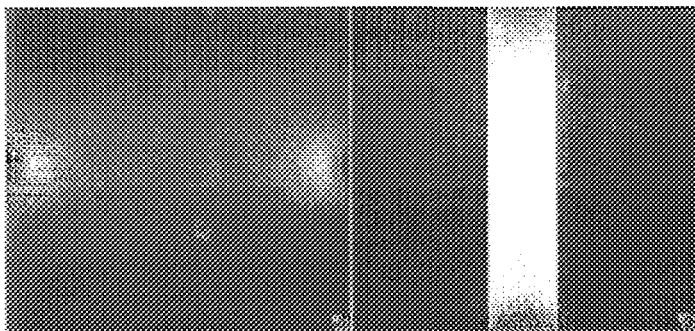
W rzeczywistości skończone wymiary cewki prowadzą do pojawienia się składowej Y wytwarzanego pola oraz pogorszenia jego jednorodności. Rys. 3 i 4 przedstawiają pole odpowiednio: wzdłuż osi Z ($x=0, y=0$) oraz w płaszczyźnie XY ($z=0$). Pole wzdłuż osi Z wykazuje ponad 20 cm obszar, w którym jednorodność jest lepsza niż 1%, przy długości cewki 25 cm.



Rys. 3 Moduł indukcji magnetycznej wzdłuż osi Z



Rys. 4 Moduł indukcji magnetycznej w płaszczyźnie XY



Rys.5 Porównanie pola wytwarzanego przez cewkę paskową i cewkę powierzchniową

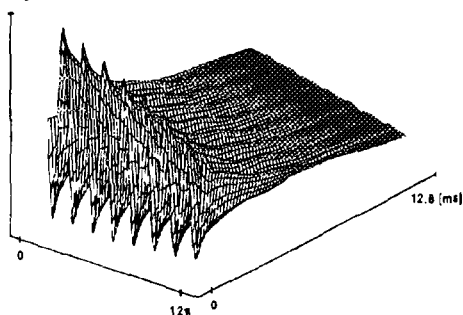
4. WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA

Do doświadczalnej weryfikacji jednorodności pola skonstruowanej cewki wykorzystano metodę wyznaczenia histogramu pola (field histogram method) [4], według której transformata Fouriera amplitudy sygnału w funkcji długości impulsu pobudzającego jest ważonym histogramem rozkładu pola wytwarzanego przez cewkę w umieszczonym w niej fantomie.

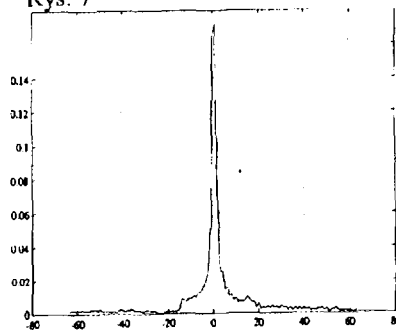
Badania zostały wykonane przy użyciu tomografu MRJ SISCO (działającego w Harvard Medical School), wytwarzającego pole o indukcji 2T. Parametry sekwencji pobudzającej:

- liczba uśrednień - 4,
- czas repetycji - 4 s,
- czas trwania impulsu pobudzającego - 0-16 us (128 kroków)

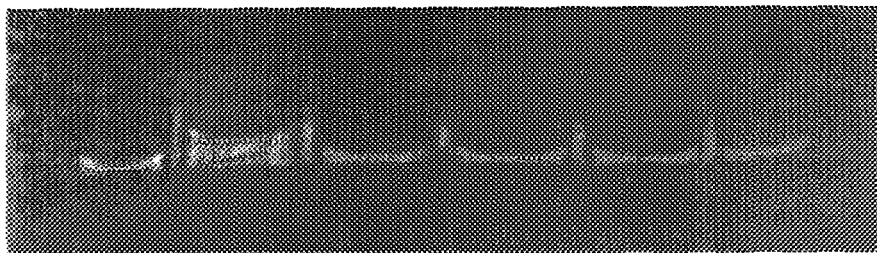
Rys. 6



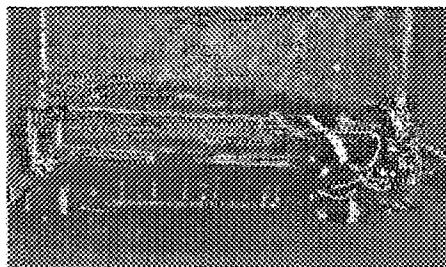
Rys. 7



Rysunki przedstawiają odpowiednio: zarejestrowane sygnały oraz histogram pola. Na osi odciętych histogramu przedstawiono procentowe odchylenie pola od jego wartości w środku cewki.



Rys.8 Obraz modelu bariery krew-mózg, otrzymany przy pomocy skonstruowanej cewki



Rys.9 Skonstruowana cewka z modelem bariery krew-mózg wewnątrz.

5. WNIOSKI

Cewka typu paskowego, dzięki dużej jednorodności wytwarzanego pola i odpowiedniemu kształtowi, nadaje się bardzo dobrze do obrazowania płaskich, rozciągniętych obiektów. Pozwala ona na optymalne wykorzystanie przestrzeni roboczej cewki (duży współczynnik wypełnienia), co znacząco wpływa na poprawę stosunku sygnał/szum otrzymywanego obrazu.

Bibliografia

1. Hornak J.P., Szumowski J., Bryant R.G., *Elementary single turn solenoids used as the transmitter and receiver in magnetic resonance imaging*, Magn. Reson. Imaging, 5, 211-217, 1987
2. Lecher J.H., *Computer assisted design of surface coils used in magnetic resonance imaging*, Magn. Reson. Imaging, 7, 581-597, 1989
3. Cook B., Lowe I.J., *A large inductance, high-frequency, high-Q, series-tuned coil for NMR*, J.Magn.Reson., 108, 1-8, 1994
4. Qing X. Yang, Shizhe Li, Smith M.B., *A method for evaluating the magnetic field homogeneity of a radiofrequency coil by its field histogram*, J.Magn.Reson. A, 108, 1-8, 1994

Cewka typu "Bird-cage" do niskopolowego tomografu MRI

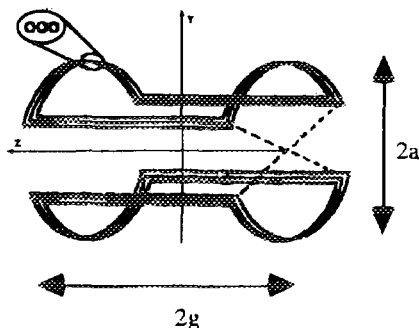
Piotr Bogorodzki, Adam Piatkowski, Błażej Sawionek

Zakład Elektroniki Medycznej i Jądrowej, Instytut Radioelektroniki Politechniki Warszawskiej,
ul. Nowowiejska 15/19, 00-665 Warszawa

Obrazowanie metodą Magnetycznego Rezonansu Magnetycznego (MRI) opiera się na zjawisku wzbudzenia falą elektromagnetyczną próbki umieszczonej w odpowiednio ukształtowanym przestrzennie stałym polu magnetycznym. Częścią detekcyjną urządzenia wykorzystującego zjawisko Rezonansu Magnetycznego (tomografu MRI) jest cewka radiowa (RF coil) o odpowiednio przestrzennie ukształtowanym polu magnetycznym. W komercyjnym tomografie dostępnych jest kilka cewek zaprojektowanych do obrazowania poszczególnych narządów: cewka głowowa (head coil), cewka kolanowa (extremity coil) etc. W większości konstrukcje tych cewek oparta są na spostrzeżeniu, że jeżeli rozkład prądu na powierzchni walca jest sinusoidalny, to indukcja magnetyczna wewnątrz walca jest idealnie jednorodna. Konstrukcyjnie realizowane jest to na dwa sposoby: cewka siodłowa i cewka typu 'bird-cage'.

Cewka siodłowa

Odpowiedni rozkład prądów na powierzchni walca realizowany jest za pomocą odpowiedniego rozmieszczenia przewodów równoległych do osi z.



Optymalny rozkład pola otrzymuje się dla $a=g$ (niwelacja wpływu okręgów). Wartość pola w punkcie $(0,0,0)$ dany jest następującą równością:

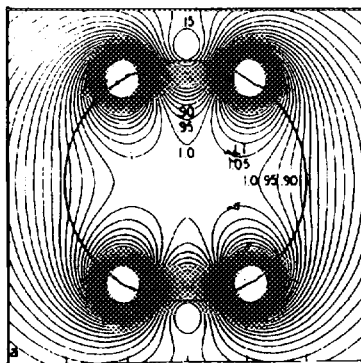
$$(B_1)_{xy} = \frac{n\sqrt{3}\mu_0}{\pi} \left\{ \frac{ag}{[a^2 + g^2]^{3/2}} + \frac{g}{a[a^2 + g^2]^{1/2}} \right\}$$

gdzie a, g - wielkości jak na rysunku.
 n - liczba zwojów.



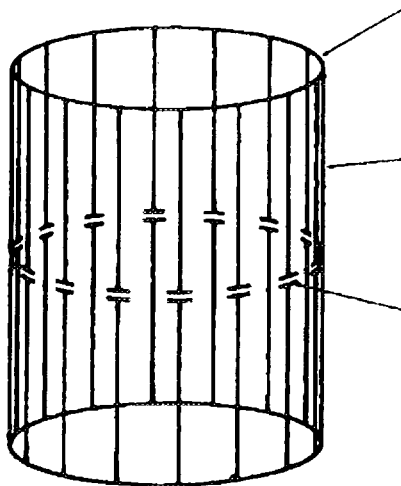
PL9801113

Przykładowy rozkład pola w płaszczyźnie (x,y):

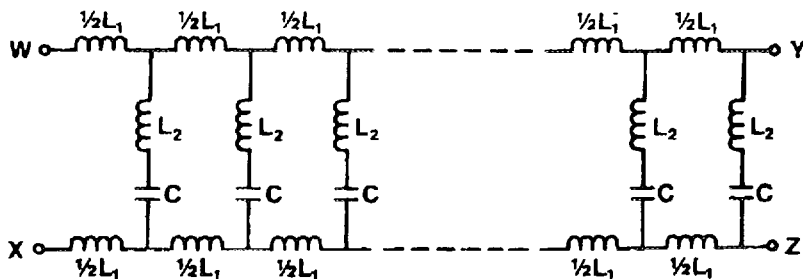


Cewka 'Bird-cage'

Konstrukcja mechaniczna cewki składa się z dwóch okręgów oraz szeregu poprzecznych łączników (legs). Szkieletowy rysunek cewki BC przedstawia poniższy rysunek.



Aby zapewnić odpowiedni rozkład prądów w poszczególnych łącznikach muszą być odpowiednio dobrane wartości kondensatorów. Do analizy obwodowej cewki BC stosuje się następujący schemat zastępczy:

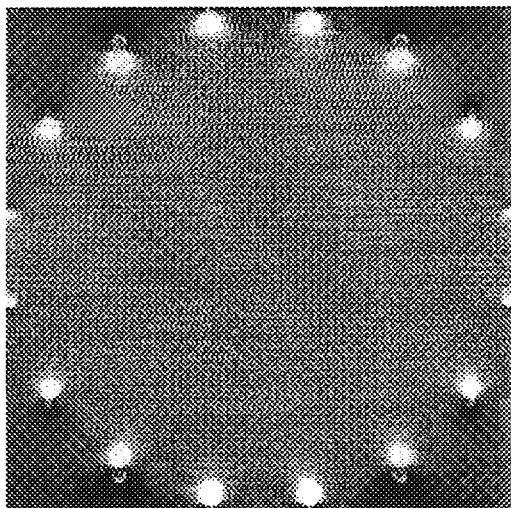


Przy założeniu że L_2 (indukcyjność własna łącznika) jest równa zero częstotliwość rezonansowa tego układu wyraża się zależnością :

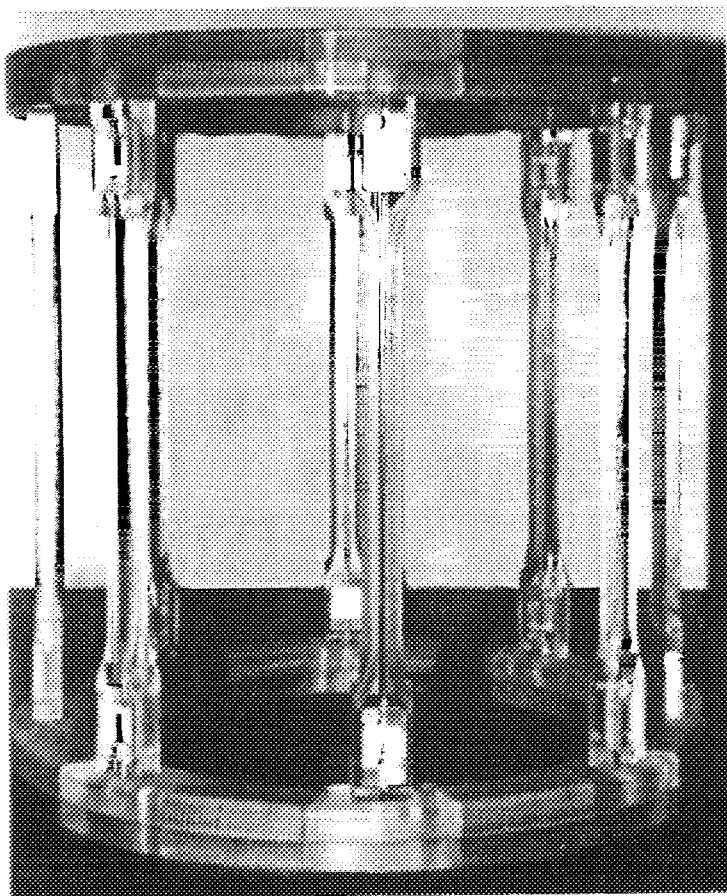
$$\omega = \frac{2}{\sqrt{L_1 C}} \sin\left(\frac{\pi M}{N}\right)$$

gdzie: M - mod pracy,
N - ilość łączników,
C - pojemność w łączniku,
L1- indukcyjność gałęzi .

Dla częstotliwości $f=6\text{MHz}$ wartości L1 i C wynoszą odpowiednio 2.5 mH i 90 pF. Dla idealnie dobranych pojemności C i indukcyjności L1 i dla $N=16$ i $M=1$ rozkład pola wewnątrz cewki przedstawiony jest na poniższym rysunku:



Wykonano szereg prototypów pomiarowych, a następnie model cewki typu 'bird-cage' do tomografu BMT-1000 firmy BRUKER będącego własnością Zakładu Elektroniki Jądrowej i Medycznej Instytutu Radioelektroniki PW. Poniższe zdjęcie przedstawia opisywany model cewki 'bird-cage'. Przeznaczona jest ona do badań stawu kolanowego



Jak wynika z przedstawionych rozważań lepszą jednorodność pola, a co za tym idzie wyższą jako obrazu można uzyskać stosując cewkę typu "bird-cage".

WPLYW TEMPERATURY, LEPKOŚCI I PH NA CZAS T_1 W PRZEPŁYWAJĄCYCH PŁYNACH.

Beata Toczyłowska

Zakład Biopomiarów, Instytut Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN
Warszawa, Trojdena 4

W IBIB PAN skonstruowano prototypowy model urządzenia do pomiarów czasów relaksacji T_1 w warunkach dynamicznych tj. w czasie przepływu cieczy przez obszar badany. Do wykorzystania tego urządzenia w badaniach medycznych konieczne było określenie wpływu parametrów na czas relaksacji mierzony opracowaną metodą pomiarową. W tym celu wykonano badania czasów relaksacji T_1 w przepływających płynach fizjologicznych w zależności od wybranych właściwości fizycznych i chemicznych cieczy. Badania czasów T_1 w celu oceny dokładności pomiarów i wpływu metody pomiarowej na wartość czasu relaksacji spinowosieciowej wykonano spektrometrami impulsowymi o częstotliwościach 25, 27 i 100MHz. Badania te wykonano stosując metodę zaniku inwersji przy częstotliwości 27MHz i metodę nasyceniową przy 25MHz i metodę zaniku inwersji przy 100MHz. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1

Badana ciecz	T_1 [s] 25MHz 28°C	T_1 [s] 27MHz 23°C	T_1 [s] 100MHz 21°C	T_1 [s] przepływomierz 4 22MHz 19-38°C
woda destylowana			1.44	1.01
glukoza 2.5%			2.60	1.18
glukoza 5%			2.60	1.13
glukoza 20%	1.92	1.58	2.16	0.96
dekstran 40000		1.54	2.16	0.83
dekstran 70000	1.66	1.56	2.31	0.97
sól fizjologiczna	2.62	2.00		1.16



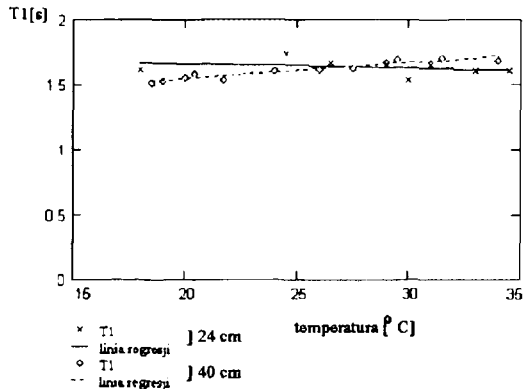
PL9801114

Wpływ temperatury

Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów średniego czasu T_1 w funkcji temperatury i jego odchylenia standardowego (Tabela 2). Pomiary wykonane były w warunkach dynamicznych tzn. w czasie przepływu cieczy, przepływomierzem NMR przy różnych przepływach cieczy. Wartości czasu T_1 są wartościami średnimi z pomiarów czasu relaksacji dla różnych przepływów (do 250ml/min). Podana odległość jest odległością między cewkami znakującą i detekcyjną.

Tabela 2

ciecz badana	odległość [cm]	$T_1 \pm SD$ [s]
woda destylowana	9.0	0.93 ± 0.05
sól fizjologiczna	9.0	1.10 ± 0.15
glukoza 2.5%	9.0	1.18 ± 0.14
glukoza 20%	24.0	1.99 ± 0.25
dekstran 70000	24.0	1.63 ± 0.06
dekstran 70000	40.0	1.61 ± 0.06
dekstran 40000	40.0	1.57 ± 0.14

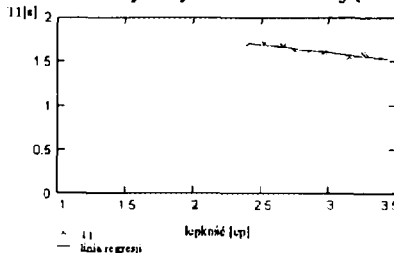


Rys. 1 Zależność czasu T_1 od temperatury dekstranu 70000, odległość 24 cm i 40 cm, natężenie przepływu 140.2 ml/min i 181.8 ml/min

Wpływ lepkości

Na rysunku 2 przedstawiono zależność czasu T_1 od lepkości dla wybranej cieczy. Pomiar lepkości cieczy infuzyjnych i wody destylowanej w funkcji temperatury wykonano prototypowym viscometrem kapilarnym opracowanym w IBIB PAN. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej

Jak wynika z wykresu przedstawionego na rys. 2, nie uwidoczniła się zależność czasu T_1 mierzonego w warunkach dynamicznych od lepkości cieczy (jego zmiany mieszczą się w granicach błędu pomiaru czasu relaksacji), podczas gdy odpowiednie pomiary wykonane w warunkach statycznych uwidaczniają taką zależność.



Rys. 2 Zależność czasu T_1 od lepkości dekstranu 70000, odległość między cewkami 40 cm, natężenie przepływu 181.8 ml/min

Brak zależności T_1 od lepkości związany jest z ruchem cieczy w czasie dokonywania pomiarów. Badania wykonano wykorzystując płyny, które można uznać za newtonowskie. Ponieważ lepkość tych cieczy zmieniana była poprzez zmianę jej temperatury, stąd otrzymane z pomiarów zależności czasu T_1 od lepkości i temperatury mają jednakowy przebieg, tzn. podobnie jak w przypadku temperatury brak jest zależności T_1 od lepkości cieczy.

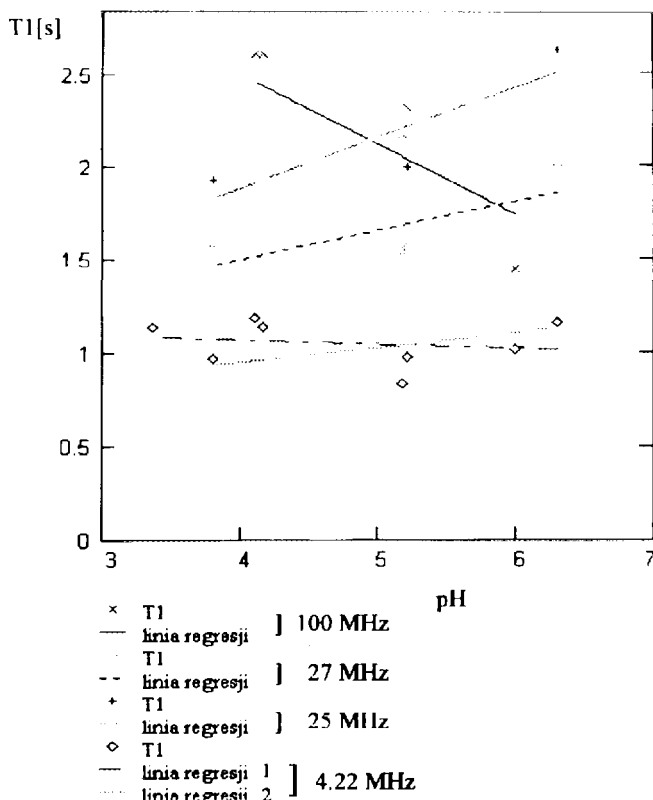
Wpływ pH

W Tabeli 3 zebrano wyniki zależności czasu T_1 od wartości pH i lepkości cieczy. Wykorzystano tu różne roztwory glukozy, których pH zależy od stężenia glukozy oraz wodę destylowaną.

Jak wynika z przedstawionych rezultatów badań przeprowadzonych spektrometrami pracującymi z częstotliwościami Larmora: 27MHz, 25MHz oraz przepływomierzem, czas relaksacji T_1 rośnie ze wzrostem wartości pH cieczy badanej. Dla dużej częstotliwości Larmora (100MHz) czas relaksacji T_1 maleje ze wzrostem pH. Wyniki te przedstawiono na rys.3. W przypadku pomiarów czasu relaksacji T_1 przepływomierzem NMR, pracującym przy stosunkowo małej częstotliwości Larmora (4.22MHz), nie uwidoczniła się zależność czasu T_1 od wartości pH roztworu. Powodem tego może być stosunkowo duży błąd pomiaru czasu T_1 (maksymalnie 18%). Gdyby wziąć pod uwagę te same punkty pomiarowe w przypadku pomiarów spektrometrami 25MHz, 27MHz i przepływomierzem NMR uzyskalibyśmy zbliżone przebiegi linii regresji (rys.3 linia regresji 2 dla 4.22MHz).

Tabela 3

Ciecz badana	lepkość [cp]	pH 20°C	T_1 [s] 100MHz	T_1 [s] 27MHz	T_1 [s] 25MHz	T_1 [s] 4.2MHz
woda destylowana	0.93	6.00	1.44			1.01
sól fizjologiczna	0.93	6.31		2.00	2.62	1.16
glukoza 2.5%	0.96	4.11	2.60			1.18
glukoza 5%	1.02	4.17	2.60			1.13
glukoza 10%	1.25	3.37				1.13
glukoza 20%	1.49	3.80	2.16	1.58	1.92	0.96
dekstran 40000	3.90	5.18	2.16	1.54		0.83
dekstran 70000	3.05	5.22	2.31	1.56	1.99	0.97



Rys.3 Zależność czasu relaksacji T_1 od pH cieczy przy różnych częstotliwościach Larmora

Literatura

1. A. Tarłowski, B. Toczyłowska: "NMR w pomiarach przepływu krwi", w: "Biopomiary", tom 2, rozdz. 5.3, WKŁ 1991, str. 314-324
2. B. Toczyłowska: "Projekt układu do pomiaru czasu relaksacji spinowo-sieciowej (T_1) w przepływających płynach fizjologicznych". Praca dyplomowa, Wydział Mechaniki Precyzyjnej PW, 1984
3. A. Tarłowski, B. Toczyłowska: "Rezonans magnetyczny w badaniach przepływu", VIII Krajowa Konferencja Naukowo-Szkoleniowa: Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna, Kraków, 1987
4. A. Tarłowski: "Pomiar przepływu krwi z wykorzystaniem zjawiska magnetycznego rezonansu jądrowego", Postępy fizyki medycznej 19/3, 1984
5. B. Toczyłowska: "Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych cieczy na pomiar czasu relaksacji spinowo-sieciowej T_1 w przepływających płynach infuzyjnych". Praca doktorska, IBiB PAN, Warszawa 1994

MODEL URZĄDZENIA DO POMIARU T_1 PŁYNÓW W WARUNKACH DYNAMICZNYCH

B. Toczyłowska, A. Tarłowski

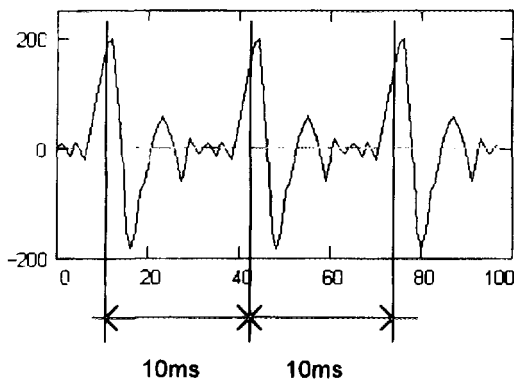
Zakład Biopomiarów, Instytut Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN
Warszawa, Trojdena 4

Opracowany w Instytucie Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej PAN aparat przeznaczony jest do nieinwazyjnych pomiarów przepływu i czasu relaksacji T_1 krwi w naczyniach krwionośnych. Może być także wykorzystany do badania przepływu w krążeniu pozaustrojowym dowolnych płynów fizjologicznych lub płynów stosowanych w sztucznych narządach (np. płyn dializacyjny w sztucznej nerce).

Aparat umożliwia pomiary przepływu cieczy o stałym lub zmiennym natężeniu przepływu (mającym charakter przepływu żylnego lub tętniczego), przy czym maksymalne natężenie przepływu zależy od średnicy użytych przewodów. Umożliwia także pomiary czasu relaksacji spinowo-sieciowej T_1 w przepływającej cieczy o stałym natężeniu przepływu. Metoda pomiaru czasu relaksacji T_1 powinna być tak opracowana, aby także pozwalała na równoczesny pomiar prędkości przepływu cieczy w tym samym układzie pomiarowym. Przewidywany zakres mierzonych czasów relaksacji T_1 wynosi od 0.2 do 2.0s.

Do detekcji sygnału NMR wykorzystano metodę fali ciągłej. Odbierany przez detektor sygnał NMR ma kształt krzywej Lorentza (rys.1).

Amplituda sygnału NMR [mV]



Rys.1 Sygnał NMR

Taki sygnał NMR poddawany jest detekcji szczytowej i dopiero w tej postaci mierzone są odpowiednie wielkości m.in. jego amplituda.

Po dokładnej analizie metod wyznaczania czasu relaksacji spinowo-sieciowej w przepływających płynach, przedstawionych przez Żernowoję, wybrano metodę ze znakowaniem jąder.



W metodzie tej ciecz polaryzuje się podczas przepływu przez rurkę o objętości V_p umieszczoną w polu magnetycznym B_0 magnesu stałego NS (rys.2). Wartość tej objętości powinna spełniać warunek pełnej polaryzacji cieczy

$$V_p \gg q_{\max} T_{1\max} \quad (1)$$

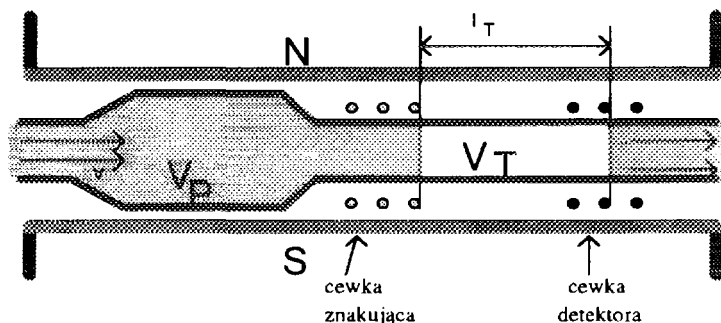
gdzie: $q_{\max}$ oznacza maksymalne natężenie przepływu w układzie, $T_{1\max}$ jest maksymalnym czasem relaksacji spinowo-sieciowej cieczy.

Namagnesowanie jąderek przepływających przez rurkę o objętości V_p jest równe

$$M_p \sim \chi_0 B_0 \quad (2)$$

gdzie: χ_0 jest podatnością magnetyczną cieczy.

Następnie ciecz przepływa wewnątrz cewki znakującej, znajdującej się w pewnej odległości od cewki detekcyjnej detektora sygnału NMR. W przypadku, gdy cewka znakująca jest odłączona, do detektora będzie wpływała ciecz całkowicie namagnesowana.



Rys.2 Schemat układu pomiarowego ze znakowaniem jąderek

Impulsy prądu w cewce znakującej obracają wektor namagnesowania jąderek M . Do detektora będzie dopływać ciecz o wartości namagnesowania jąderek równej FM , gdzie F jest współczynnikiem znakowania zawartym w przedziale $<-1,1>$. Namagnesowanie jąderek w detektorze można przedstawić następującym równaniem

$$M' = FM e^{-\frac{t}{T_1}} + \chi_0 B_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad (3)$$

Jeśli czas przepływu cieczy przez cewkę detektora (t_p) jest dużo krótszy niż czas relaksacji T_1 , wówczas amplituda odbieranego sygnału będzie proporcjonalna do wartości magnetyzacji wpływających jąderek. Względna zmiana amplitudy sygnału NMR przy znakowaniu (u') i bez (u) równa jest

$$\frac{u-u'}{u} = (1-F)e^{-\frac{V_T}{qT_1}} \quad (4)$$

gdzie: V_T jest objętością cieczy znajdującej się w rurce pomiędzy cewkami znakującą i detekcyjną. Z równania tego można wyznaczyć czas relaksacji T_1

$$T_1 = \frac{V_T}{q \ln \left(\frac{u(1-F)}{u-u'} \right)} \quad (5)$$

W równaniu tym istotną rolę odgrywa wartość współczynnika F , która zależy od wybranych warunków znakowania w cewce znakującej (rys.2). Jeśli stałe pole magnetyczne w obszarze, w którym znajduje się ta cewka jest jednorodne, można przyjąć, że $F=1$ i wówczas warunki znakowania muszą spełniać zależność

$$\gamma B_1 t_p = \pi \quad (6)$$

gdzie: B_1 oznacza amplitudę indukcji pola w.c.z., t_p jest czasem przepływu cieczy przez cewkę znakującą.

Rozwiązanie wymaga ciągłej kontroli i dopasowywania indukcji pola B_1 przy zmianach prędkości przepływu cieczy przez cewkę znakującą. Z tego względu wykorzystanie tego przypadku jest niewygodne.

Jeśli stałe pole magnetyczne w obszarze cewki znakującej ma gradient w kierunku prostopadłym do wektora prędkości przepływu cieczy, to dla dowolnej wartości indukcji B_1 otrzymujemy wartość $F=0$, niezależnie od prędkości przepływu cieczy.

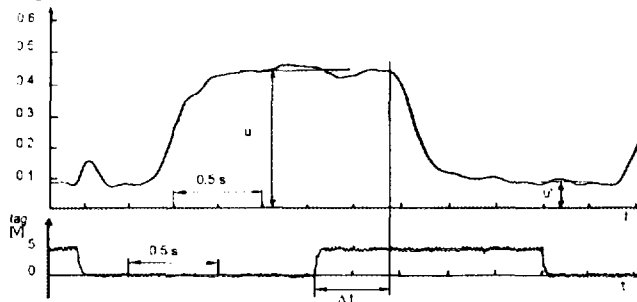
Przy gradiencie stałego pola magnetycznego skierowanym zgodnie z kierunkiem przepływu cieczy F przyjmuje wartość z przedziału -0.9 do -0.8 , jeśli spełniony jest warunek

$$\frac{B_1^2}{v \text{grad} B_0} \geq 3 \quad (7)$$

gdzie: v oznacza prędkość przepływu cieczy w cewce znakującej (rys.2). Również w tym przypadku F w szerokim zakresie nie zależy od prędkości przepływu cieczy.

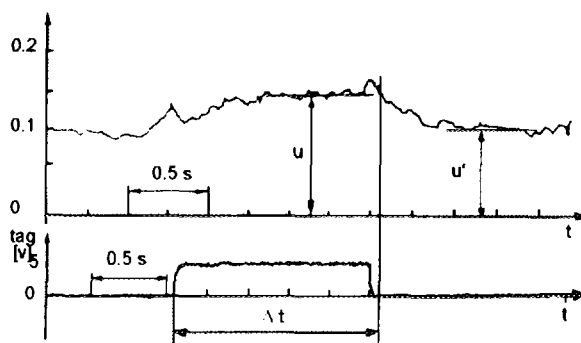
Sygnal NMR otrzymywany z detektora, po detekcji szczytowej, wykorzystywany do dalszych pomiarów ma następujący przebieg (rys.3,4)

Amplituda sygnału NMR [V]



Rys.3 Przebieg sygnału NMR przy znakowaniu cieczy i sygnału znakowania (tag), prędkość przepływu cieczy 280 ml/min, woda destylowana, temperatura pokojowa, 6.0MHz

Amplituda sygnału NMR [V]



Rys.4 Przebieg sygnału NMR przy znakowaniu cieczy i sygnału znakowania (tag), prędkość przepływu cieczy 90 ml/min, woda destylowana, temperatura pokojowa, 6.0MHz

Spełnienie warunku liniowej zależności amplitudy sygnału NMR od natężenia przepływu w zadanym zakresie pomiarowym umożliwi jednocześnie określanie:

- wartości natężenia przepływu (q) na podstawie amplitudy sygnału NMR (u),
- liniowej prędkości przepływu (v) na podstawie czasu przejścia cieczy między cewką znakującą i detekcyjną (Δt),
- czasu relaksacji T_1 ze wzoru (32), przy $F=0$.

STEAM localization sequence using asymmetric 90° RF pulses and improved water suppression scheme

Z. Starčuk, K. Bartušek, and Z. Starčuk, jr.

Institute of Scientific Instruments, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Královopolská 147, 612 64 Brno, Czech Republic

V. Mlynárik and I. Tkáč, MR center
Derer Hospital, Limbova 5, 833 05 Bratislava, Slovakia

Introduction: During the last few years, substantial developments have been made in localized in vivo NMR spectroscopy acquiring chemical-shift spectra from well-defined volume elements at selected locations in the sample. At present, localization techniques which allow spectra to be obtained from a single volume of interest (VOI) defined by the intersection of three slices selectively excited by frequency-selective RF pulses in the presence of three mutually orthogonal B_0 gradients, are most widely used in proton MR spectroscopy. STEAM is one of the basic representatives of single voxel localization techniques. The localizing part of the STEAM (Stimulated Echo Acquisition Mode) sequence can be written in an abbreviated form as

$90^\circ - TE/2 - 90^\circ - TM - 90^\circ - TE/2 - \text{Acq.}$

where TE is the echo time and TM is the delay independent of TE. In proton MR spectroscopy, the localizing part of the STEAM sequence is preceded by a preparation period (TP) in which mainly water-suppression (WS) sequences are placed. For WS sequences in TP, effective water suppression requires complete dephasing of the transverse water magnetization and nulling of the longitudinal water magnetization at the time of the first RF pulse in the localization sequence. The fulfillment of this requirement is often complicated especially by the static magnetic field, B_0 , and RF field, B_1 , inhomogeneities and the dispersions of T_1 and T_2 relaxation times.

B_0 inhomogeneity can reach several ppm over the excited area of the sample. In this case, spectral-selective suppression of the water signal can be very low outside the VOI (over which the B_0 field shimming is performed). To reduce the water signal outside the VOI, spatial-selective suppression must be employed. The construction of both spectral- and spatial-selective suppression approaches must take into account the dispersion in the RF field strength and T_1 and T_2 relaxation times. The design of well-working water suppression schemes is a very delicate task and can vary from one system to another.

The efficient nulling of both transverse and longitudinal water magnetizations before the application of the localizing part of the STEAM sequence will considerably reduce the magnitudes of the FID signals occurring after each slice-selective RF pulse in the sequence and, subsequently, the demands on the gradient powers necessary for destroying these FID signals. As a results, both TE and TM in the STEAM sequence can be shortened without degrading the resulting NMR spectra.

Another way enabling one to shorten the echo time in the STEAM sequence is the use of asymmetric slice selection RF pulses instead of symmetrical ones.

Methods: In this contribution we present the STEAM sequence with an improved water suppression procedure and with the use of only asymmetric 90° slice selecting RF pulses in the localization part of the sequence.

For the spectral-selective water suppression a sequence of 6 identical asymmetric RF pulses with the flip angles around 100 - 120° (optimum value of the flip angle must be experimentally adjusted to provide the best water signal suppression) and one asymmetric



180° pulse are employed. Each pulse is followed by a properly chosen gradient dephasing pulses and eddy current delays. The spatial-selective water suppression is performed by the application of four hyperbolic secant RF pulses in the presence of G_x and G_y gradients adjusted so that the water signal in the outside of the VOI is efficiently saturated. These pulses are located in the time periods before and after the 180° RF pulse in the spectral-selective part of the water suppression sequence.

The slice-selective asymmetric 90° pulses (Fig. 1) employed in the localization part of the STEAM sequence (1) are characterized by the slice profile close to rectangular, low value of the ratio $\nu_1/F_{1/2}$ (ν_1 is the RF field strength in Hz and $F_{1/2}$ is the full width half maximum of the profile), and the low value of the product $T_p F_{1/2}$ (T_p is the pulse length). The selectivity of these pulses is approximately the same as that of self-focusing BURP pulses used in the STEAM sequence by Topp et al. (2) but in contrast to these the RF power demands of our pulses are at least 15 times less. The amount of the rewinder gradient required by our asymmetric 90° pulses is about four times less than that required by symmetric 90° pulses (for instance Hamming filtered sinc pulses) possessing the same slice-selection performance. The localizing part of the employed STEAM sequence is shown in Fig. 2. The second 90° pulse is the sequence partitioning the spin isochromats into a transverse and a longitudinal component, respectively, is the mirror image of the first and third excitation 90° pulses. In order to improve the water suppression in regions where the magnitude of the RF field differs from the nominal a hyperbolic secant 180° pulse together with the G_z gradient (defining the last slice in the sequence) is applied in the TM interval.

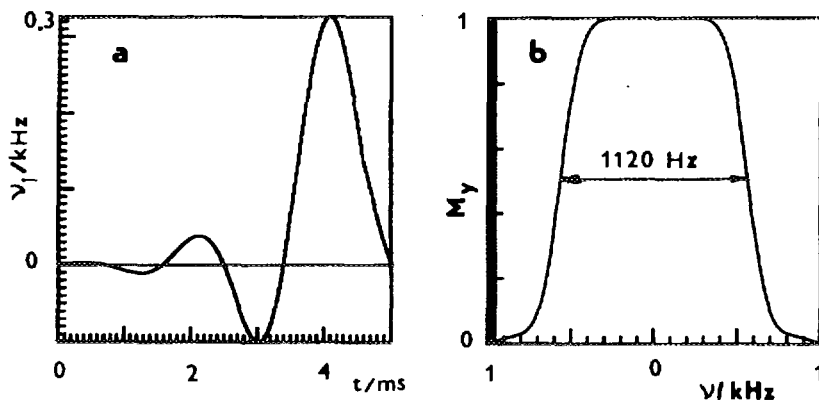


Fig.1. Time-domain profile of the EX-1 90° excitation pulse (a) and M_y spectrum generated by this pulse (b).

Results: The proposed modified STEAM technique was employed for acquiring proton spectra from the image-guided VOI from phantoms and from the brain of a anaesthetized Wistar rat. The experiments were carried out on a 200 MHz 40 cm-bore SISCO scanner using a non-standard RF coil system of 45 mm is diameter to transmit and receive RF signals. The length of frequency-selective pulses in the spectrally selective part of the water suppression sequence was 25 ms affecting the spectral bandwidth of about 200 Hz. Together with gradient pulses and the eddy-current delay, the time separation between the pulses was 100 ms. The length of hyperbolic secant pulses in the spatial-selection part of the water

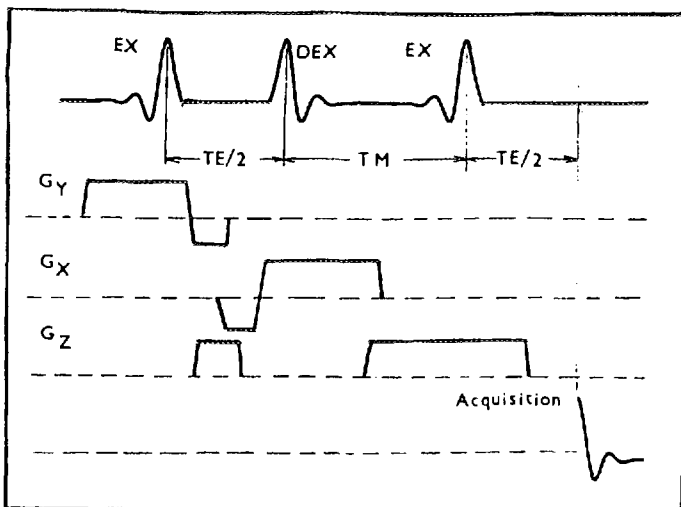


Fig.2. STEAM-AP localization sequence. DEX pulse producing the back rotation is a mirror image of the EX pulse.

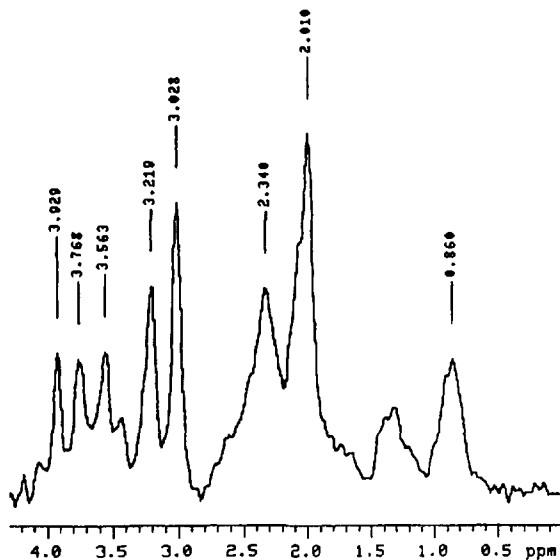


Fig.3. 1H spectrum from the rat brain in vivo obtained by STEAM-AP sequence ($TE = 16ms$, $TM = 30ms$).

suppression sequence was 20 ms. The magnitude of gradients was accommodated in the bandwidths of excitation given by the position of the VOI in the sample. In the localizing part of the STEAM sequence, asymmetric 90° pulses with a duration of 2.5 ms and a bandwidth of 2 kHz were employed. The slice selection gradient strength was 10 mT/m. The gradient ramp time was 1 ms. Under these conditions, the echo time TE of 16 ms was achieved. The duration of the period was 30 ms. The length of the hyperbolic secant pulse applied during the TM for additional water signal suppression was 15 ms.

^1H spectrum which was acquired by the STEAM sequence modified as described from a $4.8 \times 4.8 \times 4.8 \text{ mm}^3$ (110 μl) VOI of the rat brain in a measuring time of 19 minutes is given in Fig. 3. Evidently, the obtained in vivo proton spectrum is of a very good quality.

Conclusions: The STEAM sequence with a new water suppression procedure based on both spectral- and spatial water signal suppression and with a localization part employing only asymmetric slice-selective 90° pulses is described. The use of the proved water signal suppression and slice-selective pulses requiring less rewinder gradients make it possible to obtain high quality proton spectra even at very short echo times. This can result in obtaining spectra with a higher S/N ratio due to reduced T_2 losses and in reducing unwanted modulation distortions.

References:

1. Z. Starčuk et al., 2nd SMR Proceedings, 1137 (1994).
2. S. Topp et al. 12 SMRM, Book of Abstracts, 1214 (1993).

OBRAZOWANIE ZA POMOCĄ TOMOGRAFII NMR EFEKTÓW NAPROMIENNIANIA PROMIENIOWANIEM γ ^{60}Co W NOWYM ŻELU TKANKOPODOBNYM.

G. Żebrowska^{1,3}, F. Husson², Cz.J. Lewa¹ i J.D. de Certaines³

1. Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk

2. Unité de Radiophysique, Centre Eugène Marquis, 35043 Rennes Cedex, France

3. Laboratoire de Résonance Magnétique en Biologie et Médecine, Université de Rennes I, 35043 Rennes Cedex, France

Jedną z metod zwalczania chorób nowotworowych jest radioterapia. Istota planowania leczenia za pomocą promieniowania jonizującego polega na takim doborze i ustawieniu źródeł promieniowania, by dawka pochłonięta w tkance nowotworowej była wystarczająca do jej degradacji, zaś dawka pochłonięta w tkance zdrowej była możliwie jak najmniejsza.

Obiecujące wydają się próby obserwacji rzeczywistego przestrzennego rozkładu dawki pochłoniętej za pomocą jednej z najnowocześniejszych współczesnych technik diagnostycznych: tomografii komputerowej magnetycznego rezonansu jądrowego [1]. Dla pełnego poznania istniejących możliwości w tym zakresie szczególnie ważne są badania przeprowadzane na układach modelowych, które stanowią ekwiwalent żywej tkanki, tzw. fantomach. Substancje te powinny spełniać następujące warunki :

- posiadać parametry MRI o wartościach podobnych do wartości analogicznych wielkości dla tkanek żywych,
- charakteryzować się odpowiednią konsystencją, zapewniającą możliwość nadawania kształtu narządów anatomicznych oraz tworzenia przerw powietrznych
- zawierać składnik dozymetryczny, w którym pod wpływem pochłoniętej energii promieniowania zachodzi przemiana chemiczna zależna od wielkości wartości dawki pochłoniętej

Do tej pory przebadano kilka typów żeli o podanych powyżej własnościach [2,3,4,5]. Nadal trwają jednak poszukiwania optymalnego składu chemicznego fantomu, zapewniającego większą dokładność w trójwymiarowym odwzorowaniu rozkładu dawki pochłoniętej [6].

Metoda i wyniki pomiarów

Do sporządzenia nowego typu żelu użyto 10% T roztwór wodny acrylamidu (SIGMA product no. A-3553) z 50% C N-N'-metylo-bis-acrylamidu (SIGMA product no. A -M-7279), 5% BSA



(SIGMA product no A-7030) oraz 100 mM H_2SO_4 i 0.5mM $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (SIGMA product no. F-3754).

Próbki napromienniano promieniowaniem γ ^{60}Co z urządzenia ACYLON II.

Wykonano dwa typy eksperymentów. Pierwszy dotyczył małych objętości żelu (ok. 4 ml) umieszczonych w szklanych probówkach o średnicy 9mm, drugi dużej objętości żelu (ok. 2000ml) zawartej w plastikowym pojemniku (11cm x 9 cm x 20 cm).

Pierwszy rodzaj doświadczeń polegał na pomiarach czasu relaksacji T_1 i T_2 bezpośrednio przed i po napromiennianiu próbek różnymi dawkami. Do pomiarów wykorzystano IBM MINISPEC P-20 (20 MHz). Czas T_1 mierzono metodą IR. Czas T_2 otrzymywano przy użyciu sekwencji CPMG. Temperatura próbek wynosiła 21°C. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

W drugiej części eksperymentu napromiennianiu (γ ^{60}Co , 4 cm x 4 cm, D=30 Gy, p=30 mm) poddano duży fantom żelowy. Bezpośrednio po napromiennianiu (30 min) otrzymano jego obraz tomograficzny MR. Na rysunku 3 przedstawiono planowany rozkład dawki otrzymany za pomocą profesjonalnego programu stosowanego w Unité de Radiophysique, Centre Eugène Marquis w Rennes, Francja. Na fotografii 1 zaprezentowano otrzymany obraz tomograficzny MR.

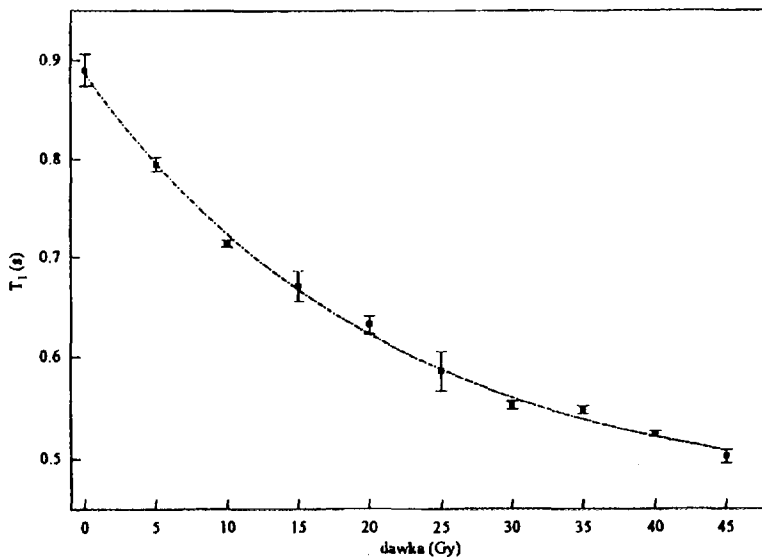
Wnioski

Przeprowadzone doświadczenia wskazują, iż proponowany nowy fantom żelowy acrylamidowo-białkowy może posłużyć do obrazowania przestrzennego rozkładu dawki pochłoniętej. Konieczne są jednak dalsze badania dotyczące opracowania dokładnych zależności między parametrami tomografii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego a dawką pochłoniętą przez ten rodzaj fantomu.

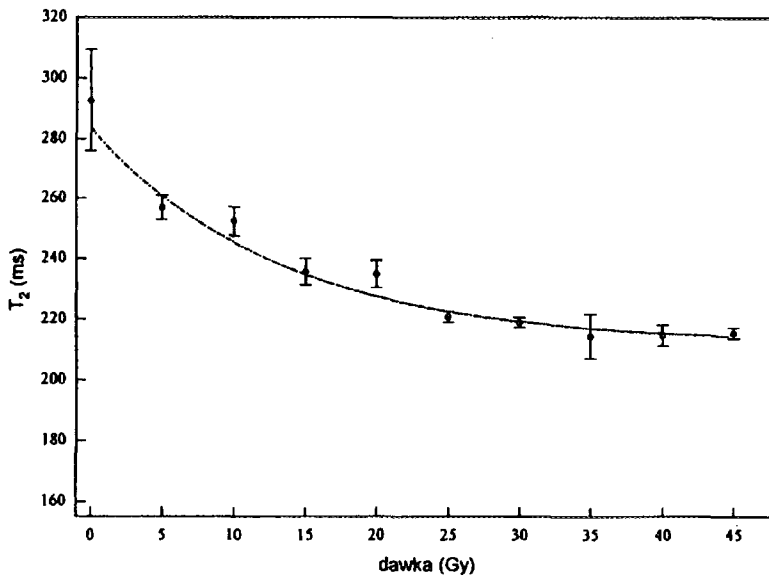
Badania zostały w części sfinansowane przez Uniwersytet Gdański.

Literatura:

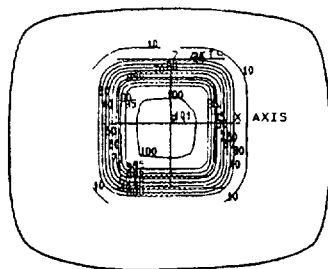
1. M.J. Day, *Phys. Med. Biol.*, 1990, 35, 1605-1609
2. A. Appleby, E.A. Christman, A. Leghrouz, *Med. Phys.*, 1987, 14, 382-384
3. R.J. Schulz, A.F. de Guzman, D.B. Nguyen, J. Gore, *Phys. Med. Biol.*, 1990, 35, 1611-1622
4. J. Hazle, L. Hefner, C. Nyerick, L. Wilson, A. Boyer, *Phys. Med. Biol.*, 1991, 36, 1117-1125
5. T. Hiraoka, K. Hosino i inni, *Med. Dosimet.* 1993, 18, 73-79
6. M. Maryanski, J.C. Gore, R. Kennan, R.J. Schulz, *Mag. Res. Imag.* 1993, 11, 253-258



Rys. 1 Zmiana czasu relaksacji T_1 w zależności od wartości dawki.



Rys. 2 Zmiana czasu relaksacji T_2 w zależności od wartości dawki.

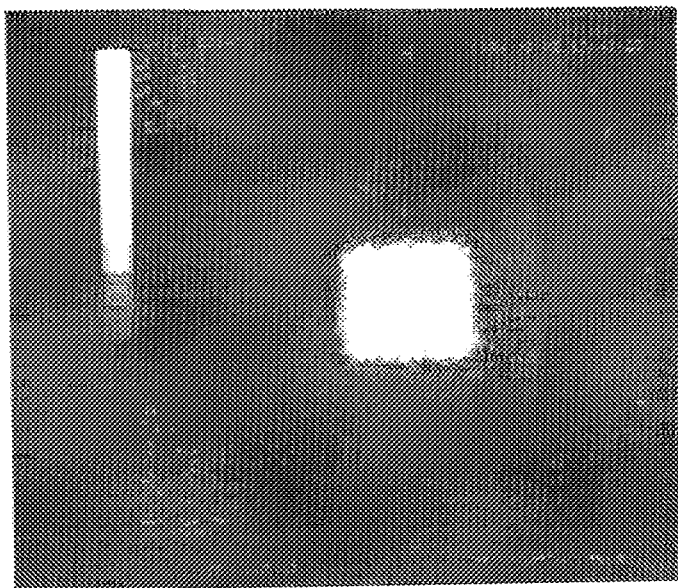


SLICE AT Z = 85

SLICE AT Z = 0

SLICE AT Z = -85

Rys.3 Planowany rozkład dawki promieniowania $\gamma^{60}\text{Co}$ (4 cm x 4 cm, D= 30Gy, p=30 mm)



Fot.1 Obraz tomograficzny MR fantomu napromienionego $\gamma^{60}\text{Co}$ (4 cm x 4 cm, D=30Gy)

BADANIA ZAWARTOŚCI WODY WOLNEJ I ZWIĄZANEJ W DREWIE METODĄ MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

W. Olek¹⁾, H. M. Baranowska²⁾, R. Guzenda¹⁾, K. J. Olszewski²⁾

¹⁾Katedra Mechaniki i Techniki Ciepłej,

²⁾Katedra Fizyki

Akademia Rolnicza w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań



PL9801118

1. Wstęp

Magnetyczny rezonans jądrowy stał się ostatnio obiecującą metodą w badaniach układu drewno-woda. Znalazł zastosowanie w badaniach: zawartości wody w żyjących drzewach (KUČERA 1988), podstaw procesu sorpcji (HARTLEY i INNI 1992), suszenia drewna (ARAUJO i INNI 1992). Wydaje się, że metoda ta może odegrać ważną rolę w poznaniu procesu nasiąkania drewna wodą – procesu, w którym zachodzi zjawisko jednoczesnego transportu wody wolnej i związanej do drewna, uprzednio wysuszonego poniżej Punktu Nasycenia Włókien (PNW), na drodze transportu kapilarnego oraz dyfuzji. Tradycyjne metody badawcze, nie pozwalają tu na określenie zawartości wody wolnej i związanej w czasie trwania procesu w danej wilgotności drewna.

W poprzedniej pracy (OLEK i INNI 1994) badano wartości czasu relaksacji spin-siatka (T_1) w próbkach drewna sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) o zróżnicowanych wilgotnościach. Niestety zastosowana metoda badawcza nie pozwalała odróżnić zawartości wody wolnej i związanej w danej wilgotności, gdyż mierzony czas relaksacji T_1 był uśredniony z uwagi na procesy szybkiej wymiany pomiędzy frakcjami wody. Celem obecnej pracy jest zbadanie, czy pomiary czasów relaksacji spin-spin T_2 pozwolą określać zawartości wody wolnej i związanej w szerokim zakresie wilgotności, a tym samym czy będą mogły znaleźć zastosowanie do badania procesu nasiąkania drewna.

2. Materiał i metody

W obecnych badaniach użyto drewna brzozy (*Betula verrucosa* Ehrh.) z powodu względnie wysokiej homogeniczności struktury wewnętrznej. Wolne od wad drewno pozyskano ze środkowej części pnia a następnie naturalnie wysuszone do wilgotności ok. 10%. Próbki o wymiarach $150 \times 8 \times 6$ mm wycięto z desek, nawilżano lub suszono do różnych poziomów wilgotności, a następnie doprowadzono je do końcowych wymiarów: $10 \times 8 \times 6$ mm (długość próbek pokrywała się zawsze z anatomicznym kierunkiem wzdłużnym). Przed wykonaniem pomiaru czasu relaksacji T_2 próbkę umieszczano w teflonowym holderze i wprowadzano do cewki wysokiej częstotliwości tak, że długość próbki była równoległa osi cewki. Po pomiarze T_2 określano wilgotność drewna metodą suszarkowo-wagową (SKAAR 1988). Względny błąd pomiaru wilgotności zmienił się od 1.5% dla próbek o najwyższej wilgotności do 10% dla próbek o najniższej wilgotności.

Wszystkie pomiary czasów relaksacji wykonano na impulsowym spektrometrze MSL 30 pracującym przy częstotliwości 30 MHz. W pomiarach czasów relaksacji T_2 zastosowano sekwencję impulsów CPMG (MEIBOOM i GILL 1958). Czas pomiędzy impulsami π (TE) wynosił odpowiednio od 200 μ s dla próbek o wilgotnościach poniżej PNW do 5000 μ s dla próbek o najwyższych wilgotnościach. Czas repetycji (TR) był równy 5 s. W czasie każdego pomiaru rejestrowano minimum 30 ech spinowych. Błąd pomiaru czasów relaksacji oceniono na około 10% dla próbek o wilgotności poniżej PNW oraz nie więcej niż 5% dla próbek o wilgotności powyżej PNW. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej 20°C.

Zanik ech spinowych po sekwencji impulsów CPMG był zawsze wieloeksponencjalny. Przyjęto zatem model wolnej wymiany chemicznej zaproponowany przez ZIMMERMANA i BRITTINA (1957) zakładając dwuskładnikową funkcję relaksacji, która posłużyła do estymacji danych doświadczalnych:

$$A(t) = A_A \exp\left(-\frac{t}{T_{2A}}\right) + A_B \exp\left(-\frac{t}{T_{2B}}\right), \quad (1)$$

gdzie: $A(t)$ – amplituda ech spinowych w czasie t , T_{2A} , T_{2B} – czasy relaksacji spin-spin podukładów spinów. A_A , A_B – udziały amplitud (abundancje) podukładów spinów.

Dopasowanie czteroparametrowego modelu wykonano metodą Simplex. Liczba iteracji w każdym z przypadków wynosiła minimum 1000.

3. Wyniki i ich omówienie

Powyżej Punktu Nasycenia Włókien

Wyodrębniono dwa relaksujące podukłady: szybkozanikającą składową charakteryzowaną przez krótszy czas relaksacji spin-spin T_{2A} oraz wolnozanikającą opisywaną dłuższym czasem relaksacji spin-spin T_{2B} .

Czas relaksacji spin-spin T_{2B} związany z wolnozanikającą składową wykazywał zmiany swej wartości wraz ze zmieniającą się wilgotnością. Zakładając, że prędkość relaksacji spin-spin (odwrotność czasu relaksacji spin-spin) zależy liniowo od stosunku masy suchej do masy wody (DASZKIEWICZ i INNI 1963) otrzymano zależność pomiędzy czasem relaksacji T_2 oraz wilgotnością w postaci:

$$T_{2B} = \frac{w}{a + b \cdot w}, \quad (2)$$

gdzie: w : % – wilgotność, a , b – stałe empiryczne.

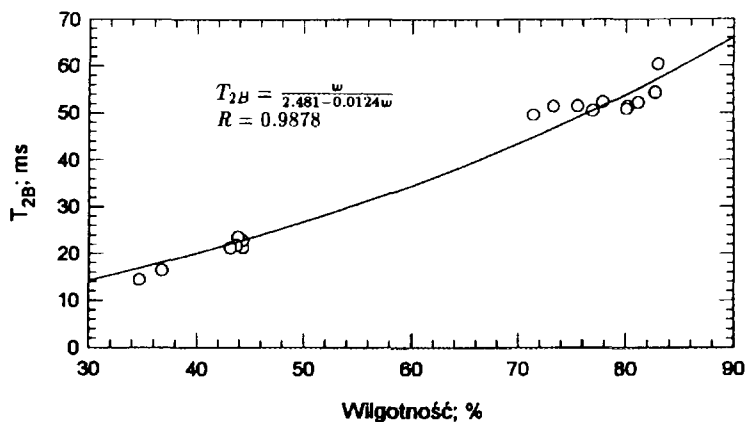
Na rycinie 1 pokazano zależność pomiędzy dłuższym czasem relaksacji spin-spin T_{2B} a wilgotnością. Czas relaksacji T_{2B} rośnie wraz ze wzrostem wilgotności zmieniając się od ok. 14 ms w PNW do ok. 60 ms dla najwyższych wilgotności. Dokonując ekstrapolacji zależności do maksymalnej wilgotności drewna brzozy otrzymano wartość czasu relaksacji T_{2B} równą ok. 75 ms. Wartość ta różni się znacząco od kilkusekundowej wartości czasu relaksacji próbki wody czystej. Należy zatem sądzić, że cząsteczki wody wchodzące w skład podukładu opisywanego przez T_{2B} posiadają znacząco ograniczoną mobilność. Z drugiej jednak strony, jest to podukład posiadający najdłuższy obserwowany czas relaksacji spin-spin. Dlatego też można założyć, że podukład ten związany jest z cząsteczkami wody wypełniającymi światła komórkowe (nazywaną w drzewnictwie wodą wolną). Ograniczona mobilność cząstek wody wolnej wynika tu z oddziaływań kapilarnych utrzymujących ją w wewnętrznej strukturze drewna. Powyższą sugestię potwierdza także zależność abundancji podukładu A_B względem wilgotności (ryc. 2).

Abundancja A_B jest proporcjonalna do liczby protonów danego układu. W przypadku podukładu określonego jako woda wolna maleje ona ze spadkiem wilgotności osiągając wartość bliską 0% w PNW co wynika ze zmniejszającej się zawartości wody w światłach komórkowych wraz ze spadkiem wilgotności.

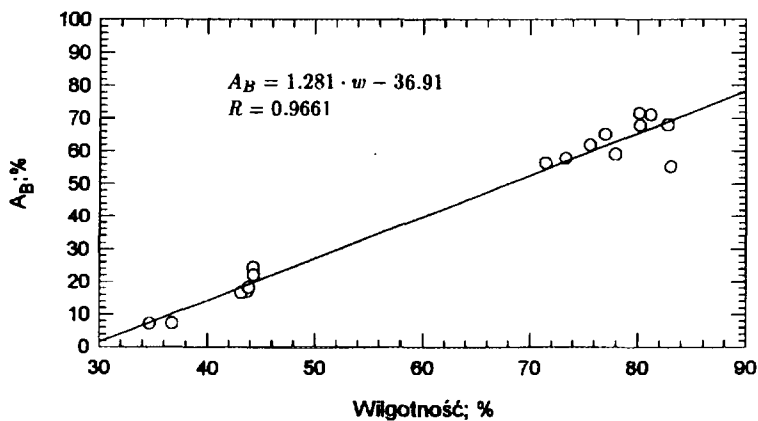
Wartość czasu relaksacji spin-spin T_{2A} (związanego ze składową szybko zanikającą) także wzrasta wraz z wilgotnością i zmienia się od ok. 2 ms w PNW aż do kilkunastu ms dla najwyższych wilgotności (ryc. 3.).

Abundancja A_A podukładu wody charakteryzowanego przez czas relaksacji T_{2A} maleje ze wzrostem wilgotności począwszy od wartości ok. 100%, która osiągana jest w PNW. Oznacza to, że w PNW praktycznie cały sygnał magnetycznego rezonansu jądrowego pochodzi od tego podukładu (ryc. 4).

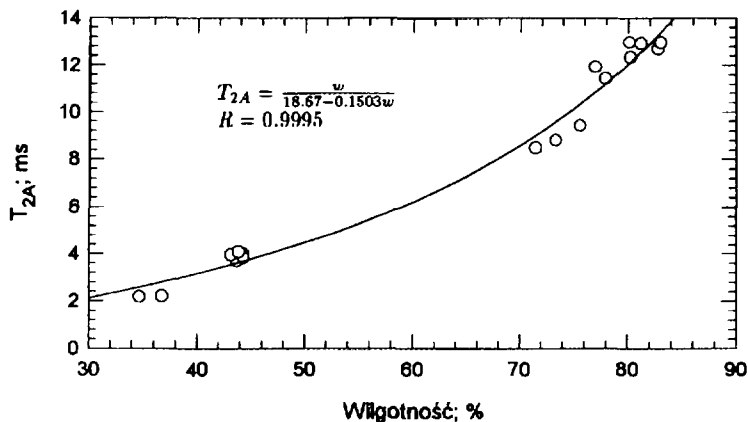
Niskie wartości czasu relaksacji spin-spin T_{2A} sugerują bardzo małą mobilność cząsteczek tego podukładu. Tym samym podukład ten można zidentyfikować jako wodę związaną zawartą w ścianach komórkowych tkanki drzewnej.



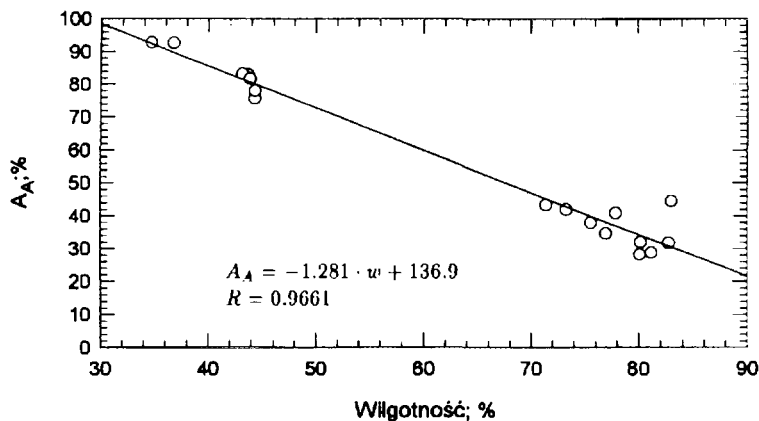
Ryc. 1. Zależność czasu relaksacji spin-spin T_{2B} od wilgotności powyżej PNW



Ryc. 2. Zależność abundancji A_B od wilgotności powyżej PNW



Ryc. 3. Zależność czasu relaksacji spin-spin T_{2A} od wilgotności powyżej PNW

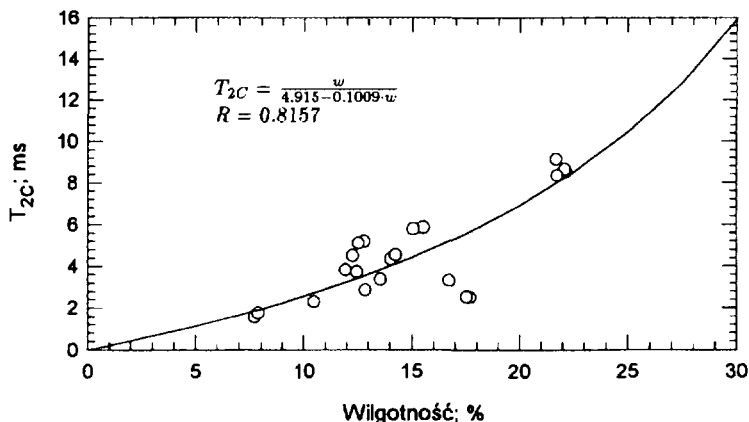


Ryc. 4. Zależność abundancji A_A od wilgotności powyżej PNW

Dodatkowo należy podkreślić, że nie istnieje proces wymiany chemicznej pomiędzy wodą wolną znajdującą się w światłach komórkowych i wodą związaną zawartą w ścianach komórkowych, a oba podukłady relaksują oddzielnie.

Poniżej Punktu Nasycenia Włókien

Dla próbek o wilgotnościach poniżej PNW główna część sygnału swobodnej precesji była związana z podukładem szybkozanikającym charakteryzowanym przez krótszy czas relaksacji spin-spin. Zaobserwowano także niewielki udział magnetyzacji pochodzącej od podukładu składowej wolnozanikającej charakteryzującego się czasem relaksacji spin-spin krótszym niż czas relaksacji wody wolnej występującej powyżej PNW. Podukład ten nazwano podukładem pośrednim. Na rycinie 5 pokazano zmiany czasu relaksacji T_{2C} tego podukładu.

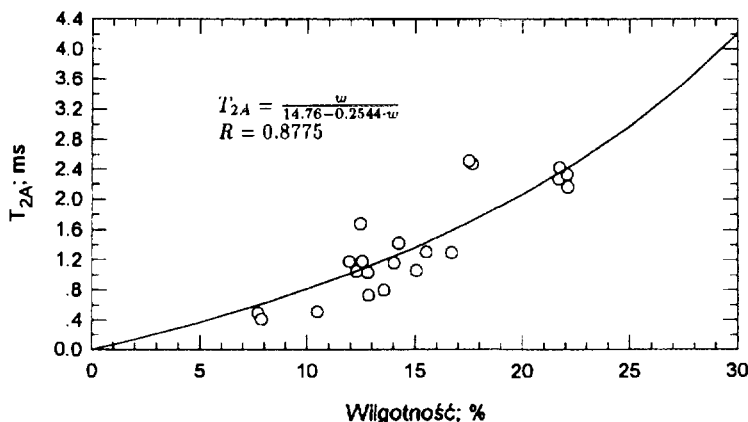


Ryc. 5. Zależność czasu relaksacji spin-spin T_{2C} od wilgotności poniżej PNW

Pochodzenie tego podukładu nie jest w pełni jasne. Prawdopodobnie jest to część wody sorpcyjnej powstającej w czasie procesu kondensacji kapilarnej w małych kapilarach tkanki drzewnej

(SKAAR 1988). Sugeruje to znacząco większe wartości czasów relaksacji spin-spin T_{2C} tego podukładu w porównaniu z czasami relaksacji spin-spin T_{2A} podukładu przypisywanego wodzie związanej.

Zmiany wartości czasu relaksacji spin-spin T_{2A} podukładu o składowej szybkozanikającej poniżej PNW pokazano na rycinie 6. Podukład ten pochodzi od wody związanej. Ekstrapolowana wartość czasu relaksacji T_{2A} przy wilgotności równej 0% osiąga wartość równą 0 ms.



Ryc. 6. Zależność czasu relaksacji spin-spin T_{2A} od wilgotności poniżej PNW

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów czasów relaksacji spin-spin można zaobserwować, że woda wolna (kapilarna) oraz związana (sorpcyjna) relaksują niezależnie. Pozwala to zarówno na jakościowe jak i ilościowe odróżnienie obu podukładów wody w drewnie przy danej wilgotności zarówno poniżej jak i powyżej Punktu Nasyenia Włókien.

5. Literatura

- ARAUJO, C.D.; MACKAY, A.L.; HAILEY, J.R.T.; WHITTALL, K.P. (1992): Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood: application to white spruce. *Wood Science and Technology*. 26: 101-113.
- DASZKIEWICZ, O.K., HENNEL, J.W., LUBAS, B. (1963): Proton magnetic relaxation and protein hydration. *Nature*. 200: 1006-1007.
- HARTLEY, I.D.; KAMKE, F.A.; PEEMOELLER, H. (1992): Cluster theory for water sorption in wood. *Wood Science and Technology*. 26: 83-99.
- KUČERA, L. (1989): Einsatzmöglichkeiten der Kernspintomographie in der Holzforschung. *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich*. 134/3: 175-196.
- MEIBOOM, S., GILL, D. (1958): Modified spin echo method for measuring relaxation times. *Review of Scientific Instruments*. 29: 688-691.
- OLEK, W., GUZENDA, R., LATUSEK, D., BARANOWSKA, H.M., OLSZEWSKI, K.J. (1994): Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego do badania wody w drewnie. *Materiały XXVI Ogólnopolskiego Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań*. Kraków. 398-402.
- SKAAR, CHR. (1988): *Wood-water relations*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg.
- ZIMMERMAN, J.R., BRITIN, W.E. (1957): Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: life time of water molecule in an adsorbancy phase on silica gel. *Journal of Physical Chemistry*. 61: 1328-1333.

PRÓBA ZASTOSOWANIA POMIARÓW WSPÓŁCZYNNIKA SAMODYFUZJI W OCENIE LEPKOŚCI KRWI

P.Kowalski¹⁾, J.Sowier¹⁾, H.M.Baranowska²⁾, K.J.Olszewski²⁾

¹⁾Klinika Chirurgii Ogólnej Akademii Medycznej, Poznań, ul.Szkolna 8/12

²⁾Katedra Fizyki Akademii Rolniczej Poznań, ul.Wojaka Polskiego 38/42

1 Wstęp

Lepkość krwi jest jednym z czynników wpływających na częstość występowania powikłań zakrzepowo-zatorowych. Zmniejszenie lepkości krwi poprawia jej przepływ przez naczynia włosowate, zmniejsza opory w krążeniu i powoduje zwiększenie rzutu serca.

Jednym ze sposobów obniżenia ryzyka operacyjnego jest zatem celowe rozcieńczenie krwi krążącej polegające na pobraniu od uśpionego chorego jego własnej krwi pełnej i przetoczenie tej samej objętości płynów krwiozastępczych. Sposób ten nazwano hemodilucją lub autotransfuzją z rozcieńczeniem. Pobraną krew przetacza się zwrótnie pod koniec zabiegu chirurgicznego.

Parametrem służącym między innymi do oceny ilości krwi możliwej do pobrania od danego pacjenta podczas hemodilucji jest hematokryt wyrażający stosunek elementów upostaciowanych krwi do jej objętości. Z uwagi na eksperymentalną łatwość z jaką parametr ten jest oznaczany jego zastosowanie jest powszechne. Ustalenia opierają się jednak na wartościach średnich z uwzględnieniem ewentualnych poprawek dla danego chorego.

Znacznie bardziej efektywną metodą jest pomiar lepkości krwi [1]. Krew jednak nie jest cieczą newtonowską i pomiary współczynników lepkości stwarzają znaczne trudności zarówno eksperymentalne jak i interpretacyjne. W prezentowanej pracy próbowano zatem wykorzystać metodę pomiaru współczynnika samodyfuzji jako ewentualnego parametru pozwalającego ocenić lepkość krwi chorego i pośrednio związanego z nią ryzyka operacyjnego.

2 Materiały i metody

Próbki krwi od 5 chorych leczonych operacyjnie w Klinice Chirurgii Ogólnej AM w Poznaniu pobierano według następującego schematu czasowego:

O - 1 godzina przed hemodilucją

O+ - w trakcie hemodilucji

1h - 1 godzina po hemodilucji

1d, 2d, 3d, 5d - odpowiednio 1-5 doba po hemodilucji

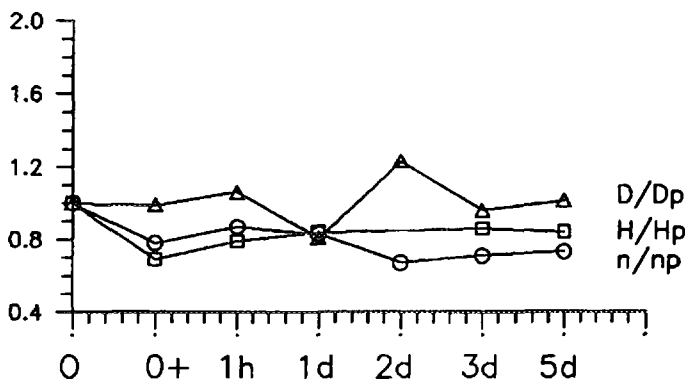
Hematokryt oznaczano w rutynowym badaniu krwi. Lepkość krwi mierzono przy pomocy wiskozymetru Ubbelohde'a. Współczynnik samodyfuzji mierzono w Zakładzie Radiospektroskopii IF UAM za pomocą impulsowego spektrometru pracującego na częstotliwości 16.5 MHz stosując metodę impulsowego gradientu pola [2]. Pierwszy impuls gradientowy przykładano po czasie $t_1 \approx 2\text{ms}$ po impulsie $\pi/2$. Odległość między impulsami gradientowymi wynosiła $\Delta = 10\text{ms}$, długość impulsu gradientowego δ zmieniano w zakresie od 0.8 ms do 3.2 ms. Amplituda impulsu gradientowego wynosiła 33.5 Gs/cm. Odległość między impulsami WCz wynosiła $TE=10\text{ms}$, czas repetycji TR był równy 20 s.

Pomiary współczynników lepkości i samodyfuzji wykonywano w temperaturze $36 \pm 1^\circ\text{C}$.

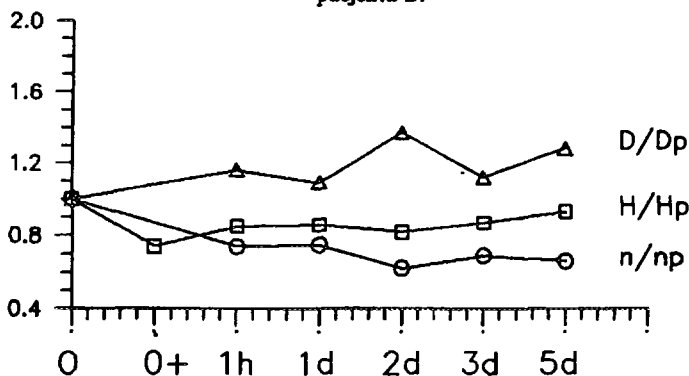


3 Wyniki i ich omówienie

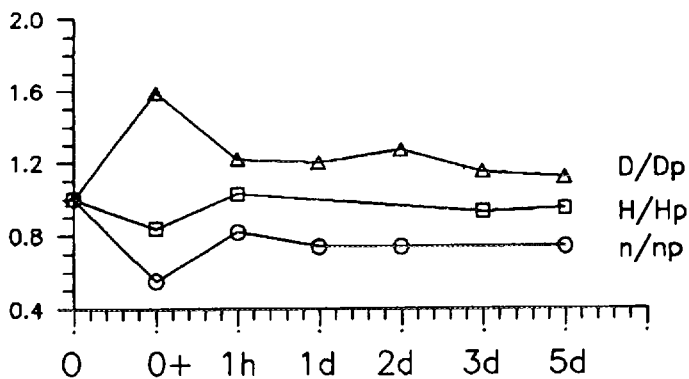
Zmiany wartości stosunku wyznaczonego hematokrytu do początkowej jego wartości przed hemodilucją, stosunku mierzonego współczynnika lepkości do jego wartości początkowej oraz analogicznej względnej zmiany współczynnika samodyfuzji dla poszczególnych przypadków klinicznych badanych w opisanym przedziale czasowym przedstawiono na Rys.1-5.



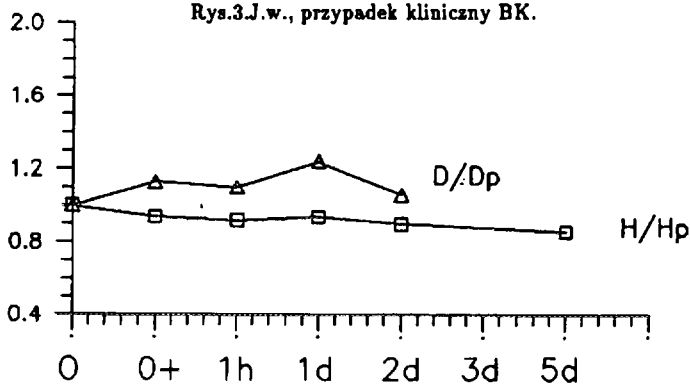
Rys.1. Zmiana stosunku H/H_p ($\square$) hematokrytu do jego wartości przed hemodilucją, względnej zmiany współczynnika lepkości η/η_p ($\circ$) oraz względnej zmiany współczynnika samodyfuzji D/D_p (Δ) odpowiednio przed, w trakcie oraz po hemodilucji dla próbek krwi pobranych od pacjenta B.



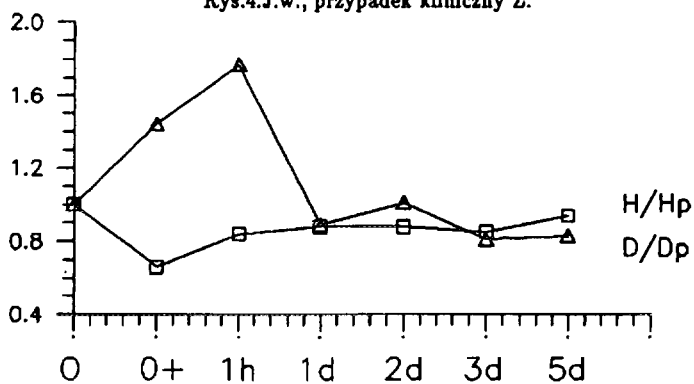
Rys.2. J.w., przypadek kliniczny M.



Rys.3.J.w., przypadek kliniczny BK.



Rys.4.J.w., przypadek kliniczny Z.



Rys.5.J.w., przypadek kliniczny S.

Można zauważyć, że hematokryt rejestruje jedynie zmianę gęstości krwi bezpośrednio po hemodilucji, dalsze zmiany czasowe względnej wartości hematokrytu są niewielkie. Bardziej czułymi metodami oceny lepkości krwi jest natomiast pomiar współczynnika lepkości a zwłaszcza proponowany pomiar współczynnika samodyfuzji. Bezpośrednio w trakcie hemodilucji lepkość krwi zmniejsza się w sposób znaczący co znajduje również odbicie w zwiększeniu się wartości współczynnika samodyfuzji. Obserwowane są jednak dalsze wahania lepkości krwi aż do 5 doby po zabiegu, spowodowane najprawdopodobniej różnorodnymi czynnikami zarówno osobniczymi jak i środowiskowymi. Zmiany lepkości spowodowane tymi czynnikami nie są rejestrowane w rutynowym badaniu hematokrytu. Wydaje się zatem, że metoda pomiaru współczynnika samodyfuzji jest w tym przypadku metodą najbardziej czułą.

W przypadkach klinicznych Z i S nie udało się porównać wartości współczynników dyfuzji z badaniami lepkości. Spowodowane to było w pierwszym przypadku zbyt małą ilością pobranej krwi dla przeprowadzenia pomiaru przy pomocy stosowanej techniki pomiarowej, w drugim przypadku pomiar okazał się niemożliwy, gdyż badana krew ulegała niekontrolowanemu krzepnięciu w kapilarze pomiarowej. Jest to kolejny argument przemawiający za zastosowaną metodą radiospektroskopową, w której ilość koniecznej do badania krwi nie przekracza 0.5 ml, co ma niebagatelne znaczenie z punktu widzenia obciążenia chorego.

Trudności te są rozwiązywane gdy lepkość krwi badana jest przy pomocy mikrowiskozymetru rotacyjnego. Koszt jednak takiej aparatury jest porównywalny z ceną prostego spektrometru MRJ, co stanowi kolejny argument na rzecz kontynuowania w przyszłości rozpoczętych w obecnej pracy badań.

4 Podziękowania

Autorzy pragną serdecznie podziękować dr B.Peplińskiej z Zakładu Radiospektroskopii Instytutu Fizyki UAM za umożliwienie wykonania pomiarów lepkości i współczynników samodyfuzji.

5 Literatura

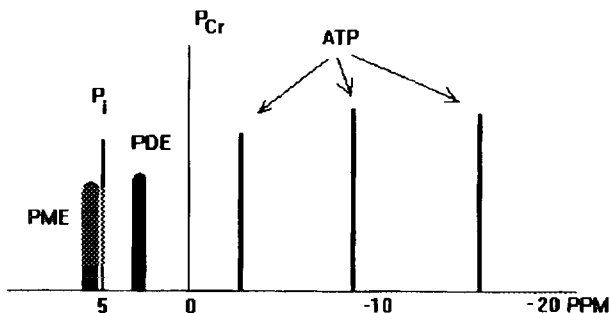
- [1] Dintenfass L.: Blood viscosity, MTP Press, Lancaster 1985
- [2] Stejskal E.O., Tanner J.E.: J.Chem.Phys. **42**, 288 1965

WPLYW OBRÓBK CYFROWEJ WIDM ^{31}P MRJ NA DOKŁADNOŚĆ POMIARU pH TKANEK

Teobald Kupka, Zbigniew Religa, Marian Zembala*, Jerzy Nożynski*,
Piotr Wojtek*, Grazyna Pasterna** i Nail Makhyanov****

Instytut Chemii U. Śl. i Centrum Chemii Polimerów PAN Zabrze, Instytut Fizyki
U. Śl. Katowice(**), Śl. A. M. Zabrze(*), Nizhnekamskneftekhym,
Nizhnekamsk, Tatarstan - Rosja (***)

Wygląd typowego widma fosforowego (^{31}P MRJ) tkanek¹⁻² przedstawiono schematycznie poniżej:



Typowe widmo ^{31}P NMR tkanek (schemat).

Mozemy w nim wyróżnić następujące sygnały: PME - fosfomonoestry, P_i - nieorganiczne fosforany, PDE - fosfodiestry, PCr - fosfokreatyna, γ , α i β ATP. Sygnał fosfokreatyny występuje w większości tkanek (brak go w widmach wątroby) i znajduje się przy $\delta = 0$ ppm i jest stosowany do kalibracji widm jako wzorzec wewnętrzny położenia chemicznego. Położenie sygnału fosforanów nieorganicznych zależy od stężenia jonów wodorowych. Jest to dokładny miernik pH wewnątrzkomórkowego tkanek, informujący m. in. o prawidłowości metabolizmu (spalanie beztlenowe powoduje m. in. zakwaszenie tkanki mięśniowej). Widma fosforowe tkanek umożliwiają nieinwazyjne określenie pH tkanek¹⁻²:

$$\text{pH} = 6.82 + \log[(\delta_{\text{P}_i} - 3.21)/(5.71 - \delta_{\text{P}_i})]$$

W praktyce widma fosforowe tkanek odznaczają się zwykle niskim stosunkiem sygnału do szumu (bardzo duży szum) i znacznym nałożeniem sygnału PME i P_i . Nakładanie się sygnałów powoduje pozorne zbliżenie maksimów pików i błędny odczyt położenia³⁻⁵ sygnału nieorganicznych fosforanów.

W związku z powyższym istotne jest polepszenie separacji nakładających się linii³⁻⁵.



Pozwala to na zwiększenie dokładności wyznaczenia położenia (Rys. 1), a tym samym dokładniejszego określenia pH tkanek.

W niniejszej pracy wykonano zarówno widma ^{31}P MRJ (121 MHz, odsprężanie od protonów met. WALTZ) wycinków tkanek, serca, krwi jak i żywych świerszczy i koników polnych. W każdym przypadku należało dokonać wstępnej obróbki widm w celu uzyskania stosunkowo dobrze czytelnych widm. Ze względu na stosowanie do pomiaru typowej sondy 5 lub 10 mm, przeznaczonej do pomiaru w cieczach, nie można było stosować dostrojenia jednorodności pola magnetycznego w oparciu o sygnał rozpuszczalnika deuterowanego. Ponadto, niska czułość aparatu nie pozwalała na uzyskanie dobrej jakości widm przy czasie pomiaru rzędu kilku godzin.

Wykonano również symulacje wpływu nakładania linii (o różnej szerokości i zmiennym stopniu separacji) na dokładność wyznaczenia maksimum. Stosowane parametry, potrzebne do wygenerowania sygnału FID przypominały obserwowane w widmach rzeczywistych dla sygnału fosforu nieorganicznego. W celu polepszenia separacji pasm stosowano dwie funkcje polepszania rozdzielczości widm przed wykonaniem szybkiej transformaty Fouriera (FFT):

1. CDRE (Convolution Difference Resolution Enhancement)
2. LGM (Lorentz -to - Gaussian Multiplication, inaczej OGF)

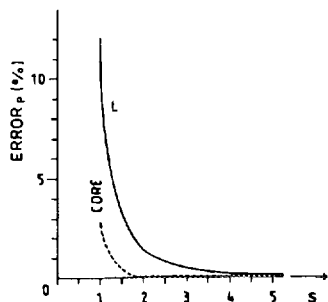
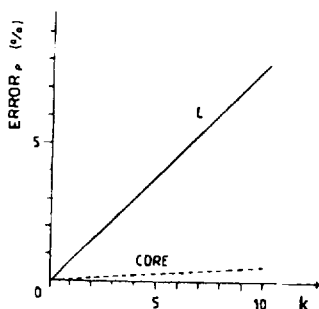
Wyjściowy sygnał FID dla dwóch linii był również modyfikowany szumem.

Poniżej przedstawiono przykładowe widma symulowane dla dwóch linii o szerokości połówkowej 10 i 20 Hz, przed i po zastosowaniu procedury CDRE (Rys. 2). Widoczna jest znaczna poprawa separacji, tj. rozdzielenia uprzednio nakładających się pasm. Szum powoduje dodatkowe utrudnienie w wyznaczeniu parametrów linii. Dokładność odczytu położenia linii o niższej intensywności w wyjściowym widmie jest znacznie niższa (położenie maksimum jest przesunięte o 4w (1Hz=3.6w), tj. 1.11 Hz w przypadku dwóch linii o szerokości połówkowej 10Hz, oddalonych od siebie o (144w-72w) w kierunku linii o wyższej intensywności ($I_2=0.5 \cdot I_1$). Po zastosowaniu ważenia CDRE zostaje odtworzone pierwotne położenie maksimum ($w=144$).

Powyższe procedury poprawy rozdzielczości widm pozwalają na zwiększenie dokładności wyznaczenia położenia linii o 0.01-0.05 ppm i podobnego zmniejszenia błędu obliczenia pH.

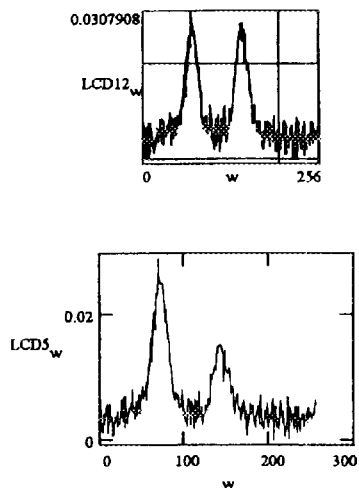
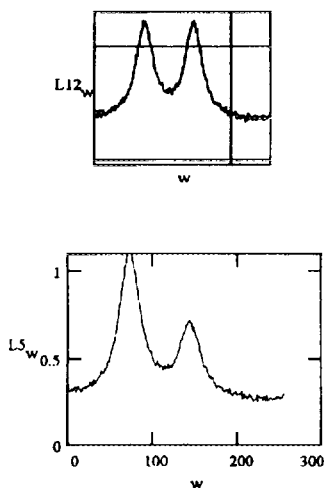
Literatura:

1. A. Madden, M. O. Leach, J. C. Sharp, D. J. Collins and D. Easton, *NMR in Biomedicine*, 4, 1 (1991)
2. K. Yoshizaki, H. Nishikawa and S. Naruse, *NMR in Biomedicine*, 4, 25 (1991).
3. J. C. Lindon and A. Ferrige, *Prog. Nucl. Magn. Reson.*, 14, 27 (1980).
4. T. Kupka and J. O. Dziegielewski, *Magn. Reson. Chem.*, 26, 353 (1988).
5. T. Kupka, J. Pacha and J. O. Dziegielewski, *ibid.*, 27, 21 (1989).



Rys. 1.

Zastosowanie CDRE do zwiększenia dokładności wyznaczenia położenia nakładających się linii Lorentza ($k = I_2/I_1$, s - separacja, $s = (\omega_2 - \omega_1)/\gamma_{1/2}$, dla $s=2$).



Rys. 2.

Wpływ funkcji CDRE na separację linii Lorentza.

Gd³⁺ - D - PENICYLOAMINA JAKO POTENCJALNY ŚRODEK KONTRASTOWY W TOMOGRAFII REZONANSU JĄDROWEGO (MRI)

Teobald Kupka, Grażyna Pasterna, Jan Malecki,
Danuta Kruk** i Jan O. Dziegielewski*

Instytut Chemii, Instytut Fizyki (*) U. Śl. Katowice
oraz Instytut Fizyki U. J. Kraków

Nieinwazyjne metody diagnostyczne, w tym tomografia rezonansu magnetycznego znajdują coraz większe zastosowanie w medycynie. Tzw. środki kontrastowe dodatkowo polepszają kontrast obrazu i niejednokrotnie umożliwiają postawienie trafnej diagnozy lub ją znacznie ułatwiają. Tego typu związki - zwykle kompleksy paramagnetyczne zawierające jon Gd^{3+} , powinny odznaczać się dużą zdolnością skracania czasów relaksacji wody (T_1 i T_2), dużą trwałością in vivo oraz rozpuszczalnością w wodzie. Istotne jest również szybkie wydalanie poprzez nerki.

D-penicyloamina (D-PEN) tworzy trwałe, rozpuszczalne w wodzie kompleksy z jonami metali przejściowych. Niedawno opublikowaliśmy badania złożonego kompleksu $Cu(II) - Cu(I) - D - PEN$ jako modelu potencjalnego środka kontrastowego [T. Kupka, J. O. Dziegielewski, G. Pasterna and J. O. Dziegielewski, *Magn. Reson. Imag.*, 10, 855 (1992)].

D-PEN powstaje w wyniku degradacji penicylin i w roztworach może tworzyć kompleksy różnego typu przy pomocy następujących grup funkcyjnych: $-SH$, $-NH_2$ i $-COOH$. Sposób koordynacji ma wpływ na trwałość, rozpuszczalność i zdolność do relaksowania wody (tj. rozpuszczalnika obecnego w krwi i tkankach).

W niniejszej pracy wykonano wstępne badania oddziaływań jonów $Cd(II)$ i $Gd(III)$ z wolnym ligandem w DMSO i D_2O w celu określenia miejsc kompleksowania. Określano zarówno zmiany położenia (δ^o i δ^M) i szerokości połówkowych sygnałów ($\nu_{1/2}(O)$ i $\nu_{1/2}(M)$) w widmie protonowym i węglowym jak i szybkości relaksacji R_1 protonów w roztworze diamagnetycznym oraz w obecności jonów metalu. Względne zmiany parametrów widma protonowego i węglowego (58.7 mg D,L-PEN, 0.95 ml D_2O , Temp=50°C) przedstawiono w Tabeli 1.

Uzyskane wyniki świadczą o silnym specyficznym oddziaływaniu jonów $Cd(II)$ i $Gd(III)$ z potencjalnymi miejscami wiążącymi penicyloaminy. Znaczne skrócenie czasów relaksacji protonów liganda i wody (zarówno w DMSO jak i w wodzie) wskazuje na skuteczność relaksacji dipolowej połączeń $Gd(III) - D-PEN$.



PL9801121

TABELA 1**Rezonans protonowy (dodatek Cd(II), M : L = 1 : 2)**

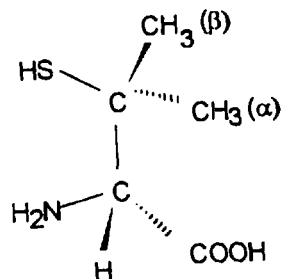
Sygnal	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta \nu_{1/2}$ [Hz]	R_{1M} [s ⁻¹]
H ₂ O + SH + COOH + NH ₂	0.0594	5.55	$9.4 \cdot 10^{-4}$
C-H	0.2908	-0.61	$7.99 \cdot 10^{-2}$
CH ₃ (β)	0.0147	-0.18	0.27
CH ₃ (α)	0.0812	-0.25	0.12
DSS	-0.0003	0.11	-0.04

Rezonans protonowy (dodatek Gd(III), M : L = 1 : 100000), Zmiany liczone w stosunku do roztworu z Cd(II).

Sygnal	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta \nu_{1/2}$ [Hz]	R_{1M} [s ⁻¹]
H ₂ O + SH + COOH + NH ₂	0.0055	18.50	29.62
C-H	0.0083	27.06	21.08
CH ₃ (β)	-0.0014	16.97	12.20
CH ₃ (α)	0.0125	17.00	12.21
DSS		8.50	1.690

Rezonans węglowy (dodatek Cd(II), M : L = 1 : 2)

Sygnal	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta \nu_{1/2}$ [Hz]
COOH	0.3873	2.64
C-H	-0.5304	-0.46
C(CH ₃) ₂	0.3969	2.90
CH ₃ (β)	0.1573	0.52
CH ₃ (α)	1.6261	0.03

**Rezonans węglowy (dodatek Gd(III), M : L = 1 : 100000)**

Sygnal	$\Delta\delta$ [ppm]	$\Delta \nu_{1/2}$ [Hz]
COOH	-1.6939	2.72
C-H	-2.2725	7.39
C(CH ₃) ₂	-1.9228	-1.11
CH ₃ (β)	-1.9258	1.03
CH ₃ (α)	-1.9191	3.06

E.R. Andrew

Departments of Physics and Radiology, University of Florida,
Gainesville, Florida 32611

E. Szcześniak

Instytut Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

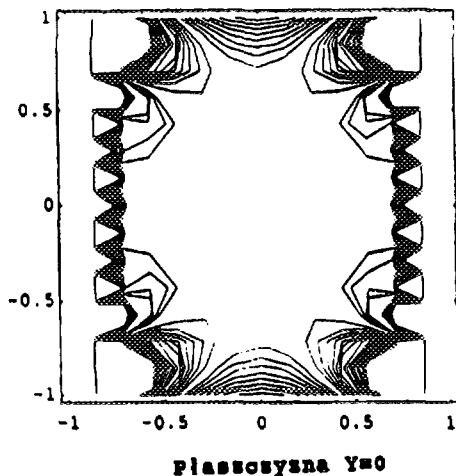
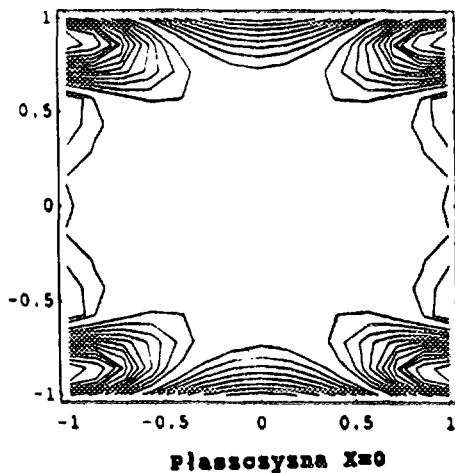
Systemy gradientowe spełniające wymagania stawiane przez szybkie techniki obrazowania powinny charakteryzować się dużą sprawnością oraz niską indukcyjnością. Zarówno sprawność jak i indukcyjność silnie zależą od objętości cewki gradientowej, dlatego projektując system należy dążyć, by miał on możliwie najmniejszy promień. Chociaż istnieje wiele metod ułatwiających zaprojektowanie systemu gradientowego o specyficznych właściwościach, idealny system do badania czynności mózgu pozostaje nadal bardzo trudnym konstrukcyjnym zadaniem [1]. Szczególne problemy wiążą się z konstrukcją cewki wytwarzającej gradienty poprzeczne. Wynikają one z faktu, że konwencjonalne systemy wytwarzające gradienty poprzeczne wymagają długich powrotnych ścieżek prądowych i nie mogą pomieścić ramion, gdy ich promień jest zbyt mały. Aby przezwyciężyć powyższą trudność opracowano systemy asymetryczne [2-4], w których jednorodny obszar gradientu pola magnetycznego przesunięty jest ze środka cewki w kierunku jednego z jej końców. Na systemy te w silnych polach magnetycznych działa duży moment skręcający, co utrudnia ich praktyczne zastosowania. Wymagają one silnego mocowania we wnętrzu magnesu lub użycia dodatkowych uzwojeń kompensujących, które zwiększają indukcyjność systemu.



W tej pracy przedstawiono krótki, symetryczny system wytwarzający gradienty poprzeczne należący do rodziny systemów posiadających powrotne ścieżki prądowe umieszczone na walcu o większym promieniu niż ścieżki pierwotne [5-8]. Podstawowy blok z których składa się opracowany system stanowią współosiowe położone w jednej płaszczyźnie łuki prądowe o długości 120° połączone odcinkami radialnymi, lub 120° łukami łączącymi.

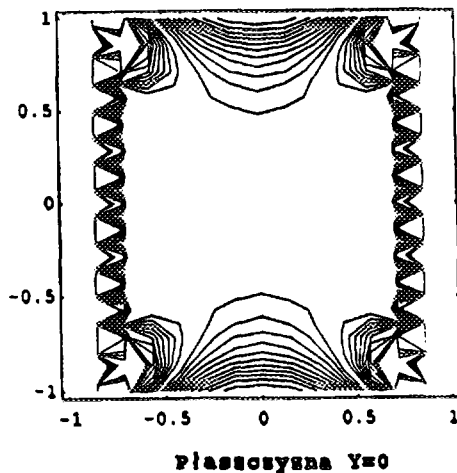
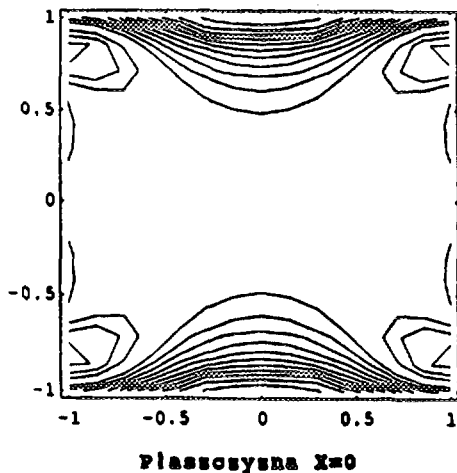
Brey, Dougherty i Mareci [8] pokazali, że poprzez odpowiedni rozkład prądu pomiędzy równomiernie rozmieszczone podstawowe bloki można otrzymać system wytwarzający dużą objętość jednorodnego gradientu pola magnetycznego. Wymagany rozkład prądu autorzy zapewnili poprzez rozmieszczenie w poszczególnych blokach różnych ilości uzwojeń. Otrzymali w ten sposób system o promieniu wewnętrznym a , promieniu zewnętrznym $1.5a$ składający się z 10 równomiernie rozmieszczonych bloków zawierających w sumie 94 uzwojenia.

Celem obecnej pracy była konstrukcja systemu nisko-indukcyjnego. Postanowiono więc zminimalizować liczbę podstawowych bloków zasilanych takim samym prądem. W celu otrzymania koniecznego rozkładu prądu zmieniano odległości pomiędzy blokami zachowując identyczny prąd w każdym z nich. Obliczenia polegały na wykorzystaniu prawa Biota-Savarta i komputerowych technik optymalizacyjnych. Stwierdzono, że 8 podstawowych bloków, zasilanych identycznym prądem, rozmieszczonych równolegle do siebie wzdłuż osi z przy $|z/a|$: 0.143, 0.427, 0.775, 1.0 wytwarza jednorodne pole gradientowe w obszarze pokrywającym całą głowę. Przestrzenny rozkład gradientu pola magnetycznego wytwarzanego przez system przedstawiono na rysunku 1. Jednorodne pole ograniczone 5% konturem



Rys.1 Pole wytwarzane przez system zbudowany z 8 bloków rozmieszczonych przy $\{|z/a|: 0.143, 0.427, 0.775, 1.0\}$

Kontury stałego gradientu w odstępach 5%



Rys.2 Pole wytwarzane przez system zbudowany z bloków rozmieszczonych przy $\{|z/a|: 0.135, 0.41, 0.715, 1.0\}$

błędu sięga do około 75% długości cewki i do około 60% wartości wewnętrznego promienia. Gradient w obszarze obrazowania ma wartość $4.5 \cdot 10^{-7} \text{T/m}$ dla $i=1\text{A}$ oraz $a=1\text{m}$. Stwierdzono, że istnieje jeszcze inne możliwe rozmieszczenie podstawowych bloków ($|z/a|: 0.135, 0.41, 0.715, 1.0$) zapewniające wyższą o ponad 11% wartość gradientu. Gradient pola magnetycznego wytwarzanego przez ten alternatywny system jest przedstawiony na rysunku 2. Jednorodny gradient rozciąga się radialnie aż do 70% wartości wewnętrznego promienia, jednak jego zasięg osiowy jest ograniczony do połowy długości systemu.

Praca finansowana przez NIH w ramach grantu RR02278.

Literatura

- [1] R. Turner, Magn. Res. imag., 11, 903, 1993.
- [2] C.C. Myers, P.B. Roemer, Abstracts SMRM 10th Annual Meeting, 711, 1991.
- [3] L.S. Petropoulos, M.A. Morich, J.L. Patrick, D.A. Lampman, Haiying liu, R.W. Brown, Abstracts SMRM 11th Annual Meeting, 4032, 1992.
- [4] S. Crozier, L.K. Forbes, D.M. Doddrell, J. Magn. Res. A, 107, 126, 1994.
- [5] V. Bangert, P. Mansfield, J. Phys. E: Sci. Instrum., 15, 235, 1982.
- [6] E.C. Wong, J.S. Hyde, Abstracts SMRM 11th Annual Meeting, 583, 1992.
- [7] G. Prese, E. Stetter, US Patent 5,198,765, March 30, 1993.
- [8] W.W. Brey, J.L. Dougherty, T.H. Mareci, Abstracts SMRM 12th Annual Meeting, 1038, 1993.

PRZYDATNOŚĆ RELAKSOMETRII MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO W RÓŻNICOWANIU TKANEK NOWOTWOROWYCH I NIENOWOTWOROWYCH ŻOŁĄDKA Z UWZGLĘDNIENIEM ZMIAN W OBRĘBIE UKŁADU CHŁONNEGO

Witold Kramski, Janusz Sowier

Klinika Chirurgii Ogólnej, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego, Poznań (Kierownik Kliniki: prof. dr hab. med. Janusz Sowier)

Pracownia Radiospektroskopii Instytutu Ginekologii i Położnictwa, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego, Poznań (Kierownik Pracowni: dr med. Jerzy Bućko).

W pracy tej zamieszczono wyniki pomiarów czasów relaksacji wycinków tkanek pobranych z preparatów resekcyjnych od 110 chorych leczonych operacyjnie w Klinice Chirurgii Ogólnej Instytutu Chirurgii Akademii Medycznej im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu od 1985 do 1989 roku.

Badaniami objęto 54 chorych zakwalifikowanych do leczenia operacyjnego z powodu nowotworu żołądka: 39 mężczyzn (72,2%) i 15 kobiet (27,8%) w wieku od 40 do 72 lat - średnio 58,5. W grupie operowanych z rozpoznaniem wrzodu żołądka przebadano wycinki tkankowe pobrane od 56 chorych (36 mężczyzn i 20 kobiet). Ościek mężczyzn stanowił 64,3 , a kobiet 35,7. Średni wiek chorych w tej grupie wynosił 42,3 lata (od 23 do 65 lat).

Material

Materiał do badań pobierano jedynie z preparatów operacyjnych po zabiegach resekcyjnych. Wycięty preparat żołądka rozcinano w miejscu, które makroskopowo nie było zmienione patologicznie. Następnie oceniano rozległość zmiany i usuwano wydzielinę błony śluzowej żołądka delikatnie osuszając kompresem z gazy.

Stosowano następujący schemat pobierania próbek tkankowych:

- 1 - centrum zmiany nowotworowej lub niszy wrzodowej (bez cech martwicy, bliznowacenia)
- 2 - wycinek błony śluzowej z miejsca oddalonego nie mniej niż 5 cm od zmiany
- 3 - próbka makroskopowo niezmienionej błony śluzowej żołądka maksymalnie oddalona od zmiany

Uzyskanie wycinków węzłów chłonnych było bezpośrednio uwarunkowane rozległością i radykalnością zabiegu operacyjnego. W celu ujednolicenia metodyki pobierania wycinków węzłów chłonnych ograniczono się jedynie do grupy określonej w klasyfikacji UICC (1, 2, 3, 4, 5, 6) jako N₁, czyli węzłów chłonnych małej lub dużej krzywizny żołądka, znajdujących się nie dalej niż 3 cm od zmiany pierwotnej.

Wycinki tkankowe żołądka i węzłów chłonnych o wymiarach ok. 0,5 cm x 0,5 cm x 0,5 cm umieszczano w próbkach MRJ i szczelnie zamykano. Pomiar wykonywano w czasie do 4 godzin od momentu pobrania próbek. Do chwili badania przechowywano pobrane wycinki tkankowe (zabezpieczone przed wysychaniem) w termosie z lodem, w temp. ok. 4°C.

Metody

Pomiary czasów relaksacji T₁ i T₂ wycinków tkankowych przeprowadzano w Pracowni Radiospektroskopii Instytutu Ginekologii i Położnictwa Akademii Medycznej im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu. Wszystkie pomiary czasów relaksacji wykonywano do 4 godzin od momentu pobrania próbek.

Do pomiarów czasów relaksacji stosowano spektrometr impulsowy wytwarzający pole magnetyczne o natężeniu 0,6 T przy częstotliwości roboczej 27 MHz. Przed pomiarem ogrzewano próbki w łaźni wodnej do temp. 37°C.

Czas relaksacji spin - siatka T₁ mierzono stosując następującą sekwencję impulsów: $\pi - \tau - \pi/2$; czas opóźnienia wynosił od 100 do 2500 ms.

Czas relaksacji spin-spin T₂ oznaczano zanikiem ciągu ech spinowych według metody Carr-Purcella-Gilla przy odległości między kolejnymi impulsami π równej 4 ms.

Po uzyskaniu wartości czasów relaksacji spin-siatka i spin-spin obliczano ich średnie. Następnie wyznaczano na podstawie wzoru Koutschera "indeks złożowości".

Wszystkie badane próbki tkanek umieszczano w oznakowanych fiolkach i utrwalało 10% formaliną, a potem poddawano weryfikacji histopatologicznej.

Pierwszy etap statystycznego opracowania wyników polegał na sprawdzeniu normalności rozkładu uzyskanych wyników testem Kolmogorowa-Smirnowa. W następnym etapie testem F-Fishera-Snedecora porównano wariancje wartości T₁, T₂ oraz λ tkanek zmienionych patologicznie i niezmienionych.



Zastosowano również test t-Studenta analizując wartości T_1 , T_2 i λ tkanek zmienionych chorobowo w porównaniu tych samych parametrów tkanek niezmienionych (przedział ufności $p \leq 0,05$ dla zmiennych powiązanych). Test t-Studenta dla zmiennych niepowiązanych przy przedziale ufności $p \leq 0,05$ zastosowano w analizie wartości czasów relaksacji i parametru λ próbek tkanek nowotworowych żołądka i tkanek pobranych z wrzodu żołądka (50).

Wyniki

W tabeli 1. umieszczono średnie wartości czasów relaksacji T_1 i T_2 oraz indeksu złośliwości λ wycinków błony śluzowej w nowotworach i chorobach nienowotworowych żołądka.

Tabela 1.

SD - odchylenie standardowe

żołądek	n	T_1 /ms/	SD	T_2 /ms/	SD	λ	SD
nowotwory	54	915	88	66	14	2,67	0,38
choroba wrzodowa żołądka, wrzód żołądka, zapalenie błony śluzowej żołądka	56	706	91	38	9	1,90	0,31

Średnie wartości czasów relaksacji T_1 i T_2 oraz indeksu złośliwości λ niezmienionej błony śluzowej w nowotworach i chorobach nienowotworowych żołądka zamieszczono w tabelach 2a. i 2b.

Tabela 2a.

SD - odchylenie standardowe

żołądek - niezmieniona błona śluzowa min. 5 cm od zmiany	n	T_1 /ms/	SD	T_2 /ms/	SD	λ	SD
nowotwory	54	785	37	46	12	2,04	0,26
choroba wrzodowa żołądka, wrzód żołądka, zapalenie błony śluzowej żołądka	56	754	77	31	9	1,80	0,25

Tabela 2b.

SD - odchylenie standardowe

żołądek - niezmieniona błona śluzowa max. oddalona od zmiany	n	T₁ / ms /	SD	T₂ / ms /	SD	λ	SD
nowotwory	54	798	66	44	8	2,00	0,18
choroba wrzodowa żołądka, wrzód żołądka, zapalenie błony śluzowej żołądka	56	753	85	39	8	2,00	0,24

Wyliczone wartości średnie czasów relaksacji T₁ i T₂ oraz indeksu złośliwości λ węzłów chłonnych w nowotworach i schorzeniach nienowotworowych żołądka zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

SD - odchylenie standardowe

węzły chłonne	n	T₁ / ms /	SD	T₂ / ms /	SD	λ	SD
nowotwory	44	878	67	54	13	1,24	0,09
choroba wrzodowa żołądka, wrzód żołądka, zapalenie błony śluzowej żołądka	37	702	45	33	7	0,99	0,06

Próbki tkankowe preparatów operacyjnych żołądka i węzłów chłonnych po badaniu spektroskopowym czasów relaksacji umieszczano w fiolkach i utrwalano 10% formaliną.

Badając tkanki nienowotworowe żołądka rozpoznawano wrzód trawienny (38 przypadków) i przewlekłe zapalenie błony śluzowej żołądka (18 razy).

Grupa nowotworowych zmian żołądka w 27 przypadkach obejmowała gruczolakoraka, a raka gałaretowatego rozpoznawano 16 razy. Rak lity wystąpił w 6 przypadkach. Chłoniaka stwierdzono w 7 wycinkach tkankowych z żołądka.

W przypadku zmian wtórnych przerzuty raka żołądka w węzłach chłonnych stwierdzono w 25 wycinkach. Dziewięć próbek węzłów chłonnych oceniono jako przewlekłe zapalenie węzłów chłonnych.

Zmiany węzłów chłonnych badanych w nienowotworowych schorzeniach żołądka histopatologicznie rozpoznawano jako przewlekły stan zapalny lub zmian nie stwierdzano.

Omówienie

Analiza statystyczna wyników pomiarów średnich czasów relaksacji spin-siatka i spin-spin oraz wyliczonego indeksu złośliwości λ wykazała znaczącą statystycznie różnicę, przy założonym poziomie ufności $p \leq 0,05$, między próbkami tkanek w nowotworach żołądka a wycinkami żołądka w chorobach nienowotworowych, jak również w porównaniu do niezmięnionej chorobowo błony śluzowej żołądka. Przy porównaniu średnich czasów relaksacji T_1 i T_2 oraz parametru λ wycinków wtórnych zmian węzłów chłonnych w przypadku nowotworów i chorób nienowotworowych żołądka uzyskano również znaczący statystycznie ich rozdział.

Na podstawie jednostkowych wyników pomiarów czasów relaksacji T_1 i T_2 wycinków tkankowych żołądka, jak również współczynnika λ nie można stwierdzić czy badany wycinek jest zmieniony nowotworowo, czy objęty procesem zanikowo-zapalnym lub niezmienny. Nie jest możliwe również wykrywanie za pomocą jednostkowych wyników obecności lub braku zmian wtórnych w sąsiadujących ze zmianą pierwotną węzłach chłonnych. Analiza statystyczna średnich wartości czasów relaksacji wykazuje jednak, że są one statystycznie znacząco różne.

Wnioski

1. Wyniki pomiarów czasów relaksacji T_1 i T_2 wycinków żołądka nie różnicują nowotworów od tkanek nienowotworowych i niezmięnionej błony śluzowej żołądka. Statystycznie nieznaczne rozróżnienie zmian jest możliwe po wyliczeniu średnich wartości T_1 i T_2 oraz wskaźnika λ .
2. Na podstawie jednostkowych wyników pomiarów czasów relaksacji T_1 i T_2 nie można różnicować tkanek nienowotworowych i niezmięnionej błony śluzowej żołądka; wyliczenie wartości średnich i indeksu λ nie poprawia możliwości rozdziału.
3. Mierząc czasy relaksacji T_1 i T_2 wycinków węzłów chłonnych nie można jednoznacznie odróżnić przerzutów w chorobach nowotworowych od węzłów chłonnych nie mających zmian lub zmienionych zapalnie. Taki rozdział jest możliwy po wyliczeniu odpowiednich wartości średnich T_1 i T_2 oraz λ . Obserwowane różnice są znaczące statystycznie.
4. Pomiar czasów relaksacji metodą magnetycznego rezonansu jądrowego wycinków tkankowych żołądka i węzłów chłonnych nie może zastępować badania histopatologicznego.

Piśmiennictwo:

1. Borchard F.: Classification of Gastric Carcinoma. Hepato-gastroenterol. Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1990, 37, 223.
2. Hioki K., Nakane Y., Yamamoto M.: Surgical strategy for early gastric cancer. Brit. J. of Surgery. December 1990.
3. Kramski W.: Przydatność spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w różnicowaniu tkanek nowotworowych i nienowotworowych żołądka z uwzględnieniem zmian w obrębie układu chłonnego - rozprawa doktorska. Akademia Medyczna im. K. Marcinkowskiego - Poznań.
4. Popieła T. (red.): Rak żołądka. PZWL Warszawa 1987.
5. TNM classification of Malignant Tumors. 3-rd edition. Geneva: UICC - International Union against Cancer, 1978.
6. UICC: Onkologia kliniczna. Wyd III polskie. PZWL Warszawa 1992.

D. LEWANDOWSKA, C. J. LEWA, L. NOGAŁ, L. WASILEWICZ
Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański

Wśród chemicznych składników żywych ustrojów, białka są tymi substancjami, które posiadają decydujące znaczenie dla procesów biochemicznych determinujących zjawiska życiowe (1). Chemicznie białka są wielkocząsteczkowymi polimerami, co skłania do podejmowania prób wyjaśnienia właściwości wodnych roztworów białek przez porównanie z roztworami polimerów syntetycznych (2). Białka wykazują wrażliwość na wiele zewnętrznych czynników fizyko-chemicznych. Wrażliwość białek na denaturację wywołaną tymi czynnikami może być różna i zależy od pH środowiska, temperatury, obecności jonów wodorowych, jonów metali ciężkich, promieniowania rentgenowskiego, nadfioletowego i γ . Uwolnione rozrywaniem grupy funkcyjne łańcuchów białek, mogą ponownie łączyć się tworząc nowe przypadkowe struktury odznaczające się innymi właściwościami fizykochemicznymi.

Denaturacja jest procesem samorzutnym, podobnie jak proces topnienia lub rozpuszczania. Jest endotemiczna; w denaturacji rośnie entropia układu i w efekcie tego przyrost energii swobodnej wywołanej denaturacją < 0 , co decyduje o samorzutności procesu denaturacyjnego. Denaturacja białka jest praktycznie procesem nieodwracalnym. Stwierdzono jej odwracalność tylko dla białek o prostej budowie (renaturacja). Procesy denaturacyjne mają ogromne znaczenie biologiczne, sanitarne i przemysłowe.

Mleko jest mieszanina wieloskładnikową i jednocześnie układem wielodispersyjnym trzech głównych faz: emulsyjnej (tłuszczowej), koloidalnej (białkowej) i molekularnej (w jakiej znajdują się laktoza i sole mineralne w stanie wodnego roztworu). Gęstość względna mleka krowiego (15/15 °C) wynosi średnio 1,031. Mleko wykazuje większą lepkość niż woda np. w temperaturach 15-20 °C jest prawie dwukrotnie a w temperaturze 0 °C czterokrotnie bardziej lepkie niż woda w temperaturze 20 °C.

Niniejsza praca zawiera wyniki temperaturowych i czasowych badań lepkości oraz czasów relaksacji protonowej T_2 .



PL9801124

Wyniki i ich dyskusja.

Lepkość mierzono viskozymetrem Oswalda z wiszącym dolnym poziomem cieczy (3).
Czasy relaksacji mierzono za pomocą spektrometru MINISPEC P-20.

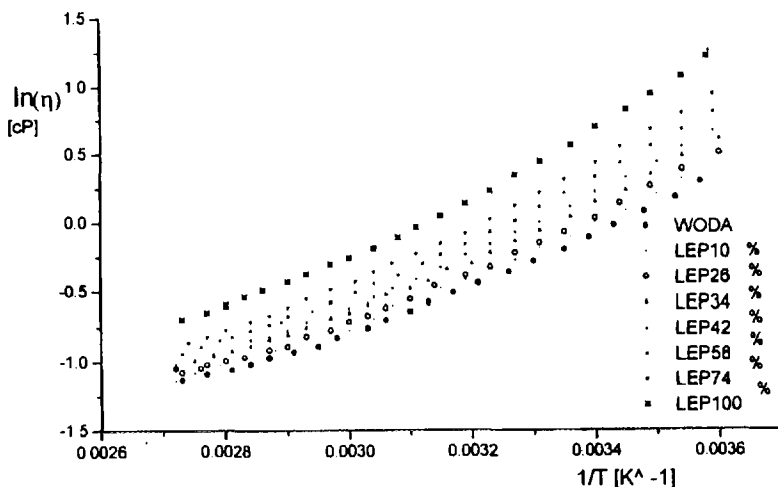
Rysunek 1 jednoznacznie pokazuje, że współczynnik lepkości ścinającej roztworów wodnych mleka zależy od temperatury. Lepkość maleje ze wzrostem temperatury. Dla prostych cieczy pod stałym ciśnieniem zmienia się zgodnie z równaniem Arrheniusa

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_a}{RT}$$

gdzie η_0 -stała, R-stała gazowa, T- temperatura, E_a -energia aktywacji.

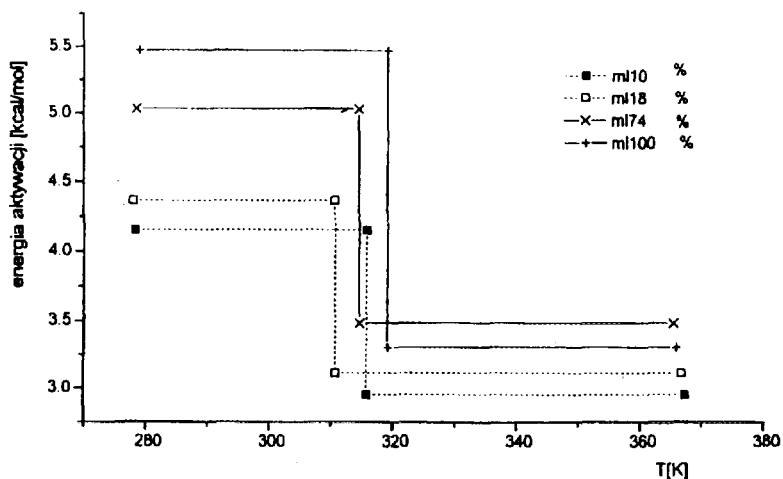
W przypadku wodnych roztworów mleka liniowy charakter zależności $\ln \eta = f(1/T)$ obserwuje się dla wyróżnionych podzakresów temperaturowych.

Analiza krzywych przedstawionych na rys.1 pozwala stwierdzić, że w stosowanym zakresie temperatur można wyróżnić dwa (dla stężeń niskich i wysokich) lub trzy (dla pozostałych stężeń) podzakresy o różnej energii aktywacji.

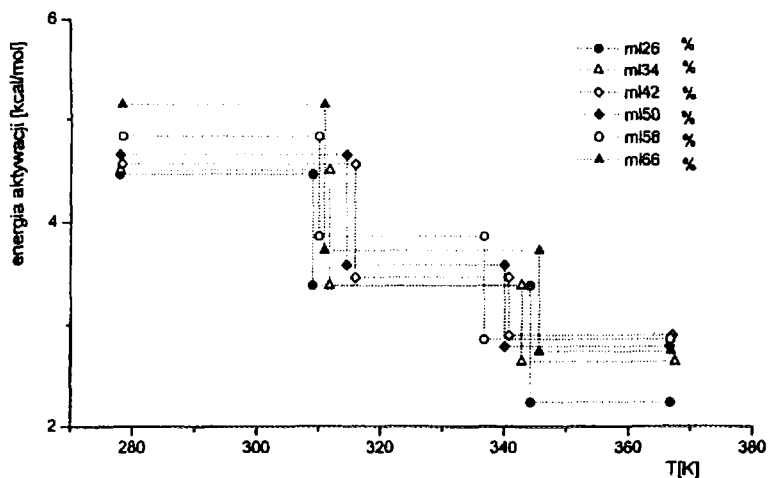


Rys. 1. Lepkość w funkcji $\frac{1}{T}$ ośmiu wodnych roztworów

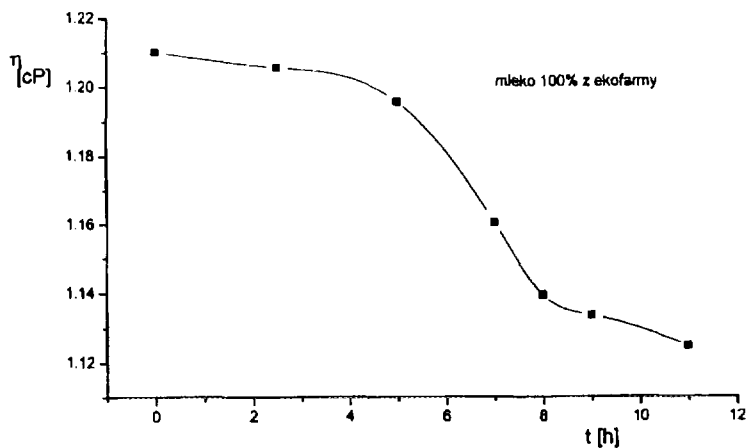
mleka. W legendzie podano stężenia roztworów:



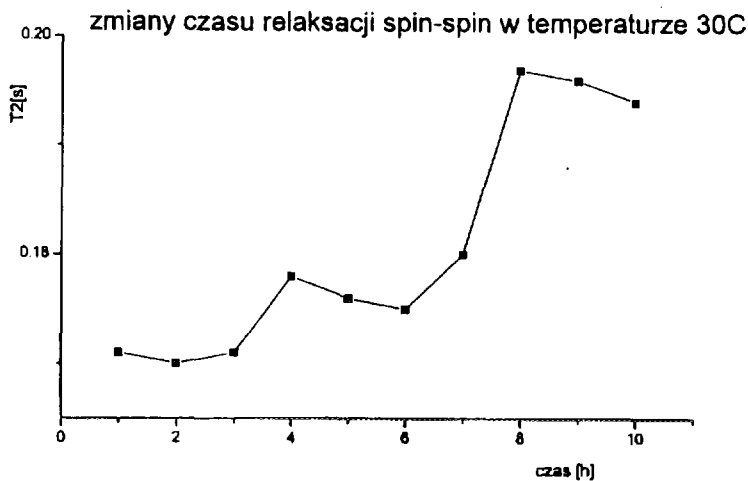
Rys. 2. Temperaturowe zmiany energii aktywacji dla niskich i wysokich stężeń wodnych roztworów mleka.



Rys. 3. Temperaturowe zmiany energii aktywacji dla średnich stężeń wodnych roztworów mleka.



Rys. 4 . Czasowa zależność lepkości η 100% roztworu mleka w temperaturze 308 K.



Rys. 5 . Czasowe zmiany czasu relaksacji spin - spin dla 100% mleka w temperaturze 303 K [16].

Zmiana energii aktywacji na granicy przedziałów jest skokowa: rys.2 i 3. Dla stężeń 10%, 18%, 74%, i 100% skok ten występuje w przedziale temperatur $310-319 \pm 5\text{K}$; dla pozostałych stężeń w przedziałach $309-316 \pm 5\text{K}$ oraz $337-347 \pm 5\text{K}$.

Sprawdzono jaki wpływ na lepkość oraz proces relaksacji poprzecznej protonów roztworów mleka ma długoczasowe wygrzewanie w stałej temperaturze. Badano roztwory o różnej zawartości wody. Próbkę po sporządzeniu termostatowano przez okres większy niż 10 h. Rysunki 4 i 5 przedstawiają odpowiednio obserwowane zmiany współczynnika lepkości η oraz czasu relaksacji T_2 . Stwierdzono że najbardziej znaczące zmiany strukturalne zachodzą po około sześciu godzinach wygrzewania.

Interpretacja tych wyników ze względu na złożony skład mleka jest trudna. Z danych literaturowych wynika (4), że skokowa zmiana energii aktywacji w pobliżu 310K, charakteryzująca wszystkie badane roztwory wodne mleka, może wiązać się ze zmianami fizykochemicznymi wywołanymi uaktywnieniem się szczepu bakterii z gatunku *Bac.stearothermophilus*, zaś wysokotemperaturowy (ok. 340K) skok energii aktywacji, może być wynikiem termicznej denaturacji laktoalbuminy (4).

Praca uzyskała wsparcie finansowe Uniwersytetu Gdańskiego.

LITERATURA

1. B.Filipowicz, Wł.Więckowski, Zarys biochemii, PZWL Warszawa 1973
2. E.Szatan, Ocena hydratacji albuminy jaja poprzez kryterium Hugginsa dla modelowych płynów biologicznych, UG, Gdańsk, 1993.
3. D.Lewandowska, C.J.Lewa, Acta Phys. Pol. A59,295 (1981).
4. E.Pijanowski, Zarys chemii i technologii mleczarstwa; tom I, PWRiL, Warszawa 1984.

TEMPERATUROWE I STĘŻENIOWE ZALEŻNOŚCI CZASU RELAKSACJI T_2 DLA ROZTWORÓW WODNYCH MLEKA

Lucyna Nogał, Cz.J.Lewa

Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 57

Wyniki przeprowadzonych w ostatnich latach badań stanu wody w skomplikowanych systemach biologicznych takich jak zawiesiny komórkowe, tkanki roślinne i zwierzęce, a także roztwory protein potwierdzają, że szybkości procesów relaksacji nie mogą być wyjaśnione z założeniem jednej frakcji wody. Stan wody w tych układach można zwykle opisywać za pomocą modelu FETS [1]. Zakłada on istnienie małej frakcji wody związanej z makromolekułami, a także szybką wymianę molekuł wody między tą frakcją, a pozostałą niezwiązaną frakcją wody.

Praca ta przedstawia rezultaty badań zależności czasowych i temperaturowych czasu relaksacji poprzecznej T_2 dla roztworów mleka przedyskutowane w oparciu o model dwustanowy. Mleko jest to mieszanina wieloskładnikowa zawierająca 80-90% wody i 12-13% suchej masy, która składa się głównie z tłuszczu, białek, laktozy i soli mineralnych [2]. Głównym białkiem mleka jest kazeina stanowiąca 79% wszystkich białek zawartych w mleku. W stanie natywnym występuje ona w postaci miceli tworzących roztwór o charakterze koloidalnym. Pod wpływem podwyższonej temperatury białka mleka ulegają denaturacji prowadzącej do zmian struktury ich budowy wewnętrznej, agregacji i koagulacji. Stopień denaturacji cieplnej białek zależy z jednej strony od temperatury i czasu jej działania, z drugiej strony od właściwości samych białek i innych składników zawartych w mleku. Kazeina jest najbardziej „ciepłoopornym” białkiem mleka. Przetrzymuje ona ogrzewanie w 100 C przez 14 godzin, a ulega koagulacji po 1,5 godzinie w temperaturze 120C. Białka serwatkowe reprezentowane głównie przez 3 frakcje albumin, wykazują wrażliwość już na temperatury pasteryzacji (około 70C). Przedstawione w tej pracy badania miały na celu: 1) sprawdzenie, czy układ biologiczny jakim jest mleko może być opisywany modelem dwustanowym wody; 2) zbadanie zależności czasu relaksacji spin-spin dla roztworów wodnych mleka od czasu wygrzewania w ustalonej temperaturze; 3) zbadanie zależności T_2 od stężenia procentowego roztworu.

Do badań wybrano pomiar czasu T_2 jako, że jest on mało zależny od częstotliwości pola, a jednocześnie niesie wiele informacji o zachowaniach i stanie makromolekuł zawartych w wodzie.

MATERIAŁY I METODY

W badaniach wykorzystano mleko spożywcze. Przeprowadzono pomiary dla mleka 100% oraz roztworów mleka w podwójnie destylowanej wodzie o następujących stężeniach: 10%, 25%, 50%, 60%, 75%, 90%. Aby ocenić wpływ efektów starzenia na uzyskiwane wyniki pomiarów zbadano T_2 dla mleka, które poddano 48-godzinnemu procesowi starzenia w



temperaturze około 23°C. Do pomiaru czasu T_2 wykorzystano spektrometr echa spinowego MINISPEC P-20 pracujący z częstotliwością rezonansową 20 MHz.

WYNIKI

Rysunek 1. przedstawia wynik pomiaru zależności szybkości relaksacji poprzecznej od stężenia procentowego roztworu wodnego mleka w temperaturze pokojowej. Przy założeniu istnienia szybkiej wymiany dwustanowej protonów wody i korzystając z danych literaturowych obliczono wartości T_2 dla roztworów wodnych mleka w proszku, kazeiny oraz mleka odtłuszczonego [3,4,5]. Uzyskane w ten sposób rezultaty zestawiono z wynikami eksperymentalnymi na rys. 2.

Drugi etap pomiarów dotyczył badania zależności temperaturowych czasu relaksacji T_2 dla mleka nierozcieńczonego. Sporządzone próbki wygrzewano każdorazowo w wybranej temperaturze przez 8 minut, a następnie przeprowadzano pomiar (rys.3.). Czas relaksacji poprzecznej rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

Charakter zmian temperaturowych zależy od czasu wygrzewania. Potwierdzają to wyniki uzyskane dla próbek termostatowanych w ustalonej temperaturze przez 10 godzin. Przykładowe zależności temperaturowe po pierwszej i dziesiątej godzinie wygrzewania przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Zgodnie z wynikami pokazanymi na rys.3, obserwuje się wzrost T_2 , wraz ze wzrostem temperatury dla krótkich czasów wygrzewania (1-2 godziny). Analiza tych samych zmian po upływie 6-10 godzin pokazuje dla wszystkich stężeń temperaturowy spadek T_2 . Spowodowane to jest najprawdopodobniej procesami ujawniającymi się po kilku godzinach wygrzewania. Procesy te burzą wewnętrzną strukturę i stabilność składników mleka (denaturacja mniej odpornych protein, agregacja kazeiny) powodując spadek zamiast oczekiwanego wzrostu T_2 .

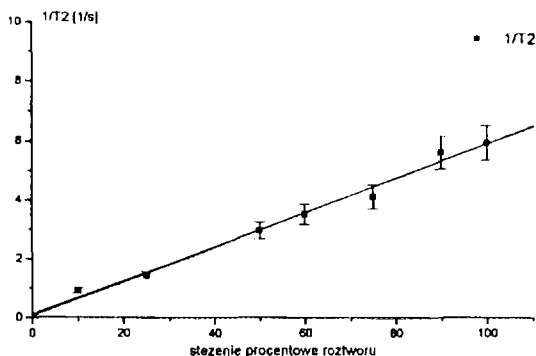
Uzyskiwane wartości T_2 dla mleka silnie zależą od procesów fermentacji. Na rysunku 6. zestawiono wyniki otrzymane dla roztworów mleka w temperaturze 30°C i uzyskane w ten sam sposób dla mleka zsiadłego.

WNIOSKI

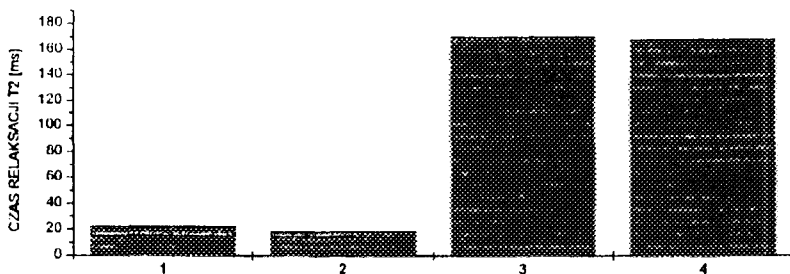
Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że nie jest możliwa interpretacja zmian temperaturowych i stężeniowych T_2 dla roztworów wodnych mleka jedynie na poziomie wody wolnej i związanej bez uwzględnienia procesów zachodzących w próbce.

LITERATURA

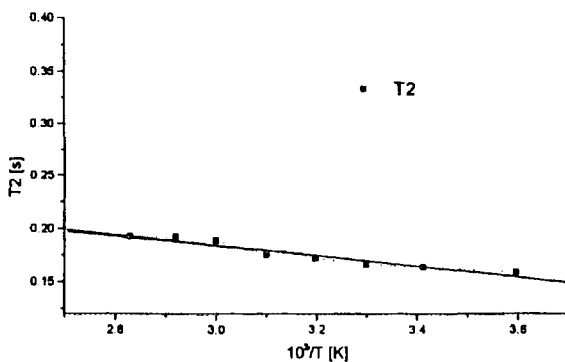
1. J. R. Zimmerman, W. E. Brittin, J. Phys. Chem., 1957, 61, 1328-1333.
2. S. Pijanowski, Mleko spożywcze, PWN, 1983.
3. E. Brosio, G. Altobelli, A. Di Nola, J. Fd. Technology, 1984, 19, 103-108.
4. S. P. F. M. Roefs, H. Van As, T. Van Vliet, J. Fd. Science, 1989, 54, 704-708.
5. E. Brosio, G. Altobelli, Shi Yun Yu, A. Di Nola, 1983, J. Fd. Techn., 18, 219-226.



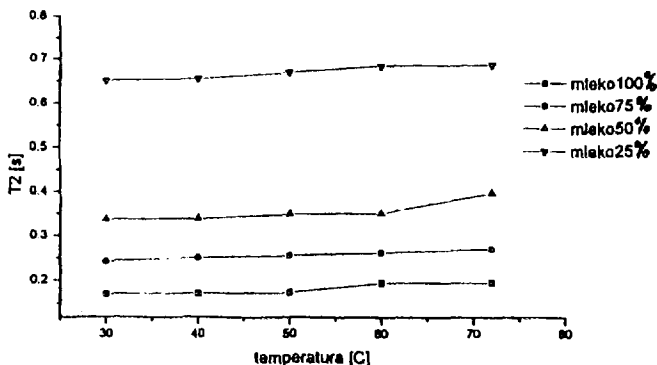
Rys. 1 Zmiany szybkości procesu relaksacji spin-spin w funkcji stężenia procentowego dla roztworów mleka w wodzie w temperaturze pokojowej. Na wykresie naniesiono błąd maksymalny pomiaru oraz przedstawiono wynik dopasowania liniowego krzywej.



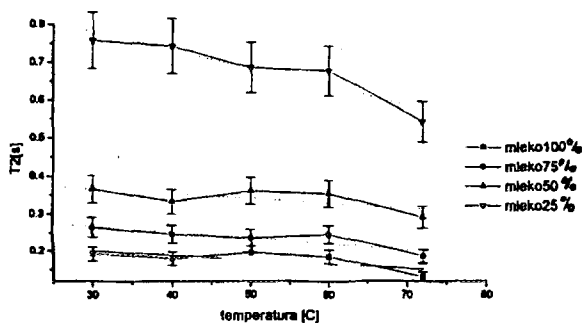
Rys. 2 Wartości T2 dla 1) mleka nierozcienczonego (80% wody) i wodnych roztworów 1) kazeiny 2) mleka sproszkowanego 3) mleka odtłuszczonego o takiej samej zawartości wody w próbce.



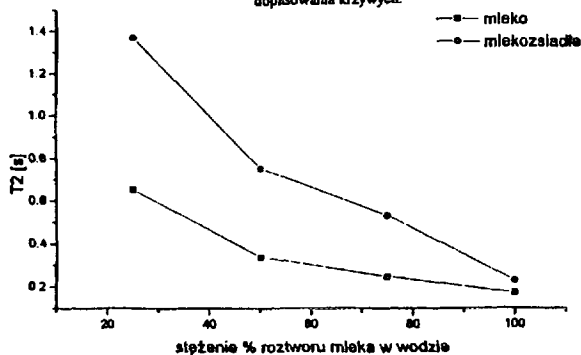
Rys. 3 Zmiany czasu relaksacji spin-spin dla mleka w funkcji odwrotności temperatury bez termostatowania.



Rys. 4 Zmiany czasu relaksacji spin-spin w funkcji temperatury dla roztworów mleka w wodzie po jednej godzinie termostataowania.



Rys. 5 Zmiany czasu relaksacji T_2 w funkcji temperatury dla roztworów mleka po dziesięciu godzinach termostataowania. Na wykresie naniesiono wynik liniowego dopasowania krzywych.



Rys. 6 Zmiany czasu relaksacji spin-spin w funkcji stężenia procentowego roztworu mleka, w zależności od kwasowości rozcieńczanego mleka (wyniki pomiaru przeprowadzonego po godzinie termostataowania w temperaturze 30°C).

ZASTOSOWANIE CZASÓW RELAKSACJI SPIN-SPIN PROTONÓW WODY DO OKREŚLANIA WSPÓŁCZYNNIKA ODBICIA SUBSTANCJI OD BŁONY KOMÓRKOWEJ NASION

E.Miedziejko, G.Plenzler, D.Napierala, A.Narożna; Katedra Fizyki, AR, Poznań

Pęcznienie nasion jest procesem fizjologicznym, fizycznie określonym właściwościami koloidów oraz zdolnością błon komórkowych do transportu strumienia wody. Gęstość strumienia objętościowego, J_v przechodzącego przez błonę wyraża się zależnością [4]:

$$J_v = L_p (\Delta P - \sum \sigma_j \Delta \Pi_j) \quad (1)$$

opisaną przez współczynnik hydrauliczny L_p , różnicę ciśnień hydrostatycznych ΔP na błonie, różnicę ciśnień osmotycznych $\Delta \Pi_j$ wszystkich składników j rozpuszczonych w wodzie oraz wprowadzony fenomenologicznie współczynnik odbicia σ_j znajdujący uzasadnienie teoretyczne z punktu widzenia termodynamiki procesów nieodwracalnych.

Rozważając strumień objętościowy jednego tylko składnika dla $\Delta P = 0$, wzór (1) upraszcza się do postaci:

$$J_v = -L_p \sigma \Delta \Pi \quad (2),$$

wykorzystywanej do pomiarów współczynników odbicia różnych metabolitów od błony komórkowej. Parametr porównawczy stanowią zewnętrzne ciśnienia osmotyczne, powodujące plazmolizę komórki. Generalnie, współczynnik odbicia zmienia się od wartości maksymalnej $\sigma = 1$ (dla substancji nie przechodzących przez błonę) do wartości minimalnej $\sigma = 0$ (gdy błona traci zdolność selektywnej przepuszczalności).

Zc wzoru (2) wynika, że gdy roztwór substancji o $\sigma < 1$ przepływa przez błonę do komórki, ciśnienie zewnętrzne jest mniej efektywne w zrównoważeniu wewnętrznego ciśnienia osmotycznego, co dla nasion podczas pęcznienia oznacza większą aktywność wody niż oczekiwana na podstawie zastosowanego ciśnienia osmotycznego. Porównując przy równej wilgotności nasion strumienie objętościowe wody ($\sigma = 1$, ΔP , $\Delta \Pi$) i roztworu wodnego substancji ($\sigma < 1$, $\Delta P'$, $\Delta \Pi$) otrzymujemy na podstawie równania (1) wyrażenie:

$$L_p (\Delta P - \Delta \Pi) = L_p' (\Delta P' - \sigma \Delta \Pi) \quad (3)$$

Podczas pęcznienia nasion nie zachodzi enzymatyczne trawienie ścian komórkowych, a jedynie w miarę jak wzrasta przewodnictwo maleje opór ściany komórkowej, a więc $L_p \Delta P \equiv L_p' \Delta P'$, co zastosowane w równaniu (3) prowadzi do zależności $\sigma = L_p / L_p'$ (4), stosowanej w tej pracy.

Z równania Conloncá [2] wynika, że współczynnik przepuszczalności błon komórkowych jest odwrotnie proporcjonalny do czasu życia frakcji wody o najmniejszej relaksacji spinowo-spinowej. To założenie wykorzystywane jest często do obliczania



współczynników przepuszczalności dla różnych barier, pokonywanych przez strumień wody, przenikającą do wnętrza komórki.

Celem tej pracy jest określenie i porównanie współczynnika odbicia mannitolu od wewnętrznych błon komórkowych nasion z danych grawimetrycznych i NMR.

MATERIAŁY I METODY

Nasiona Triticale odmiany Presto, poddawano pęcznieniu na bibule filtracyjnej nasączonej roztworem glikolu polietylenowego (PEG) lub mannitolu (M). Efektywne ciśnienia osmotyczne podłoża określano wykorzystując krzywe wzorcowe Michela i Kaufmana [3]. Wilgotność nasion określano metodą suszarkową. Szybkość relaksacji spin-spin protonów wody w nasionach mierzono za pomocą spektrometru impulsowego NMR pracującego przy częstotliwości 30 MHz, wykorzystując sekwencję impulsów CPMG.

WYNIKI I DISKUSJA

Sygnał M_0 jest liniową funkcją zawartości wody w nasionach w szerokim przedziale analizowanych wilgotności. Dla nasion pęczniejących na podłożu z M wykazuje on odmienny przebieg niż dla nasion pęczniejących w obecności PEG-u. (Rys. 1). Obserwowane zmiany sugerują sprzężony transport dyfuzyjny mannitolu i wody.

a) Wyznaczanie σ na podstawie półokresów trwania pęcznienia.

W celu wyznaczenia współczynnika σ rozwiązano kinetyczne równanie dyfuzji:

$$W = W_m (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5)$$

w którym W oznacza zawartość wody w czasie t , W_m jest maksymalną wilgotnością występującą po wypełnieniu całej pojemności wodnej nasion, D jest stałą kinetyczną dyfuzji, a k jest współczynnikiem określającym rząd reakcji. Na podstawie danych doświadczalnych i równania (5) określono półokresy trwania procesu pęcznienia na obu podłożach, o jednakowej, regulowanej osmotycznie (0.15 MPa) aktywności wody. Otrzymane wartości wynosiły: 20h (M) oraz 25h (PEG). Współczynnik odbicia wyznaczony ze stosunku półokresów trwania wynosi więc $\sigma = 0.8$

b). Wyznaczanie σ na podstawie zewnętrznego ciśnienia osmotycznego powodującego plazmolizę komórek.

Mierzono względną szybkość pochłaniania wody przez nasiona spęczniałe przez 24h do wilgotności 0.3 g wody/g suchej masy w zależności od aktywności wody regulowanej osmotycznie na podłożu z PEG lub M (Rys.2). Współczynnik odbicia mierzony stosunkiem ciśnienia osmotycznego PEG do ciśnienia osmotycznego M, powodujących całkowite zahamowanie pobierania wody wynosi $\sigma = 0.76$.

c). Wyznaczanie σ na podstawie zmian czasów relaksacji T_2 .

Parametry relaksacji spinowo-spinowej w nasionach opisujemy przy założeniu modelu dwustanowego, w którym wyróżnia się dwie frakcje wody o różnej energii wiązania z

matrycą biopolimerową. Frakcja o długim czasie relaksacji T_{21} odpowiada wodzie "wolnej", natomiast frakcja o krótkim czasie relaksacji T_{22} - wodzie "związanej". Czas życia wody wolnej, τ_f jest według teorii rozwinętej w pracy [5] określony związkiem:

$$1/\tau_f = (T_{22}^{-1} + T_{21}^{-1}) - (T_{2b}^{-1} + T_{2f}^{-1}) - 1/\tau_b \quad (6)$$

w którym T_{21} i T_{22} są mierzonymi czasami relaksacji obu frakcji wody, T_{2b} i T_{2f} są czasami relaksacji tych frakcji wody, nie zmienionymi przez procesy wymiany, τ_b i τ_f są czasami życia tych frakcji. Mierzony czas relaksacji wody "wolnej" T_{21} jest dużo większy od mierzonego czasu relaksacji T_{22} wody "związanej", a więc czas życia τ_b jest bardzo długi, podobnie jak czas relaksacji T_{2f} jest dużo większy od mierzonego czasu relaksacji T_{21} . Zaniedbując wyrażenia $1/\tau_b$ oraz $1/T_{2f}$ otrzymujemy zależności opisujące czas życia frakcji wody "wolnej":

$$\tau_f^{-1} = T_{21}^{-1} + T_{22}^{-1} - T_{2b}^{-1} \quad (\text{w nasionach pęczniejących na PEG})$$

$$\tau_f^{-1} = T_{21}^{-1} + T_{22}^{-1} - T_{2b}^{-1} \quad (\text{w nasionach pęczniejących na mannitolu}) \quad (7).$$

W wielokomórkowych fragmentach roślin o twardych ścianach komórkowych zależność czasu relaksacji T_{22} od potencjału wody ma kształt zbliżony do sigmoidy. Podobną postać ma otrzymana krzywa opisująca zmianę czasu relaksacji wody "związanej" od wilgotności nasion (Rys.3). Przyjmujemy więc, że generalnie zmiany T_{22} wraz z wilgotnością ujawniają zmianę potencjału wody w procesie pęcznienia nasion. Jak widać na rys.3, przy tej samej wilgotności potencjał wody w nasionach pęczniejących na podłożu z M i PEG są porównywalne. Zależność czasu relaksacji wody "wolnej" od reprezentującego potencjał wody czasu relaksacji wody "związanej" jest bardziej zróżnicowana (Rys.4). Czas relaksacji wody "wolnej" rośnie bardzo szybko wraz ze wzrostem czasu relaksacji wody "związanej" w nasionach pęczniejących na podłożu z M a znacznie wolniej w nasionach pęczniejących na podłożu z PEG. Wykorzystując istotną dla transportu wody w układach biologicznych współzależność $L_p \sim 1/\tau_f$ oraz $L_p' \sim 1/\tau_f'$ [1,2] ze wzorów (4) i (7) wynika, że obserwowane przebiegi są następstwem zmian efektywnego ciśnienia osmotycznego. Na podstawie Rys.4, przez porównanie współczynników kierunkowych, wyznaczamy $\sigma = 0.82$.

Otrzymano dobrą zgodność wartości współczynnika odbicia mannitolu od błony komórkowej nasion Triticale, wyznaczonych metodą pomiarów ciśnienia osmotycznego plazmolizy komórek, porównania półokresów trwania pęcznienia, oraz na podstawie zależności czasów relaksacji wody wolnej i związanej od wilgotności nasion wyznaczonej z sygnałów ¹H-NMR

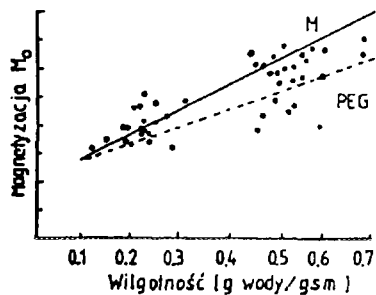
1. Balla Yu., N.G. Bakradze, Yu. Sharimanow, 1985, Biofizika, 30, 476

2. Conlon T.R., Outhred, 1972, Biochim. Biophys. Acta, 288, 354

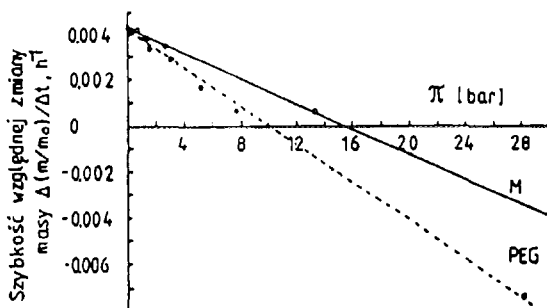
3. Kaufmann M.R., K.J. Ross, 1970, Am. J. Bot., 57, 413

4. Nobel P.S., 1983, Biophys. Plant Physiol. Ecol., San Francisco

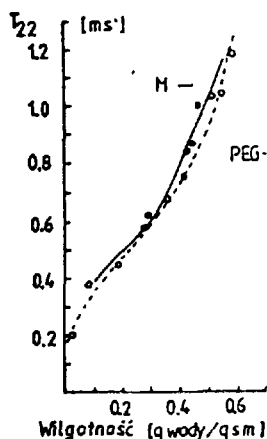
5. Woessner D.E., J.R. Zimmerman, 1962, J.Chem. Phys., 1594



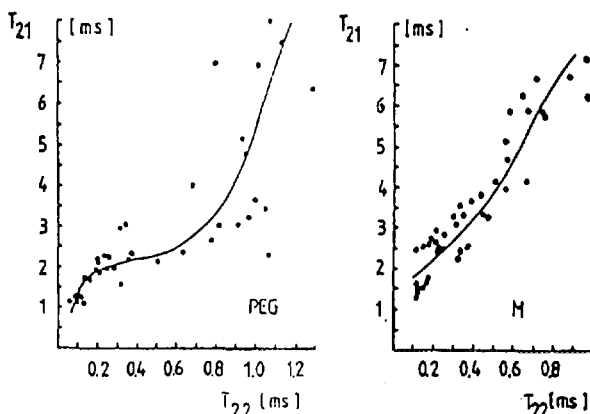
Rys.1



Rys.2.



Rys.3.



Rys.4.

Rys.1 Amplituda sygnału FID od protonów wody zawartych w jednym ziarniku pszenżyta w zależności od jego wilgotności.

Rys.2. Szybkość względnej zmiany masy nasion w funkcji ciśnienia osmotycznego podłoża, zawierającego PEG lub mannitol.

Rys.3. Zależność czasu relaksacji wody "związanej" od wilgotności nasion, hodowanych na podłożu zawierającym PEG lub mannitol.

Rys.4. Współzależność czasów relaksacji spin-spin protonów wody w nasionach pszenżyta, pęczniejącego w obecności PEG-u lub mannitolu.

OCENA METABOLIZMU NOWOTWORÓW ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

MALGORZATA KULISZKIEWICZ-JANUS

Katedra i Klinika Hematologii i Chorób Rozrostowych, Akademia Medyczna, Wrocław

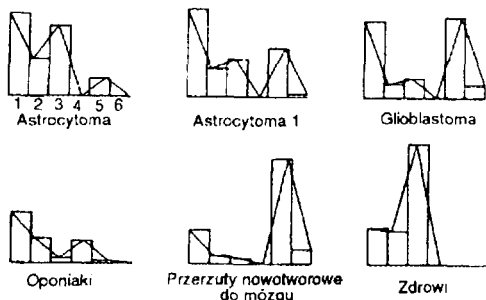
Linie rezonansowe pochodzące od fosfokreatyny (PCr), fosforanów nieorganicznych (Pi), adenozyliny trifosforanu (ATP) obserwowane w widmach fosforowych (^{31}P) pozwalają na określenie stanu energetycznego komórek, wewnątrzkomórkowego pH oraz stężenia wolnkomórkowego magnezu – Mg^{2+} . Można również śledzić metabolizm fosfolipidów, obserwując intensywności metabolitów, takich jak: fosfomonoestry (PME) – składające się fosforylocholino (PCho) i fosforyloetanalaminy (PEtn), oraz fosfodwuestry (PDE), w skład których wchodzi glicerylofosforylocholina (GPCHo) i glicerylofosforyloetanalamina (GPEtn) [7,11,14]. Analizując widma ^{13}C otrzymujemy informacje, dotyczące procesów glikolizy, glikoneogenezy oraz metabolizmu aminokwasów i lipidów. Technika tłumienia sygnału wody w widmach ^1H MRS umożliwia określenie stężenia całkowitej choliny (Cho), całkowitej kreatyny (Cr + PCr), lipidów, glutamianu, glutaminy, inozytolu, mleczanu (lactate – Lac), a w mózgu N-acetyloasparagianu (NAA)

[7,8]. Na podstawie widm ^{19}F można śledzić metabolizm i farmakokinetykę leków przeciwnowotworowych zawierających fluor [3,14]. natomiast rozkład sodu w tkankach można badać za pomocą widm ^{23}Na .

Widma fosforowe pochodzące od nowotworów występujących u ludzi charakteryzują się typowymi zmianami: dominującą linią rezonansową pochodzącą od PME i PDE, niską pochodzącą od PCr oraz pH bardziej alkalicznym niż prawidłowe komórki; wyjątkiem odbiegającym od tego obrazu są glejaki. W widmach protonowych guzów mózgu, również z wyjątkiem glejaków, obserwuje się podwyższoną całkowitą Cho, w wielu wypadkach obniżoną całkowitą Cr i obecny Lac. Glejaki różnią się natomiast od prawidłowej tkanki mózgowej zmniejszoną ilością PDE i podwyższonym pH. Do chwili obecnej nie wyjaśniono jednoznacznie, czy występujące w widmach zmiany są specyficzne tylko dla nowotworów. Cechy bowiem takie jak wysoki poziom PME i wzrost pH są charakterystyczne również dla nienowotworowych, szybko proliferujących komórek, natomiast obserwowane w widmach protonowych, cechy charakterystyczne dla guzów nowotworowych mózgu, występują również w innych chorobach centralnego systemu nerwowego. Niemniej na podstawie konstatacji stężeń choliny, całkowitej kreatyny, N-acetyloasparagianu, alaniny, mleczanu i lipidów można zróżnicować poszczególne nowotwory takie jak astrocystoma, glioblastoma, oponiaki czy przerzuty nowotworowe do mózgu (ryc. 1) [8].

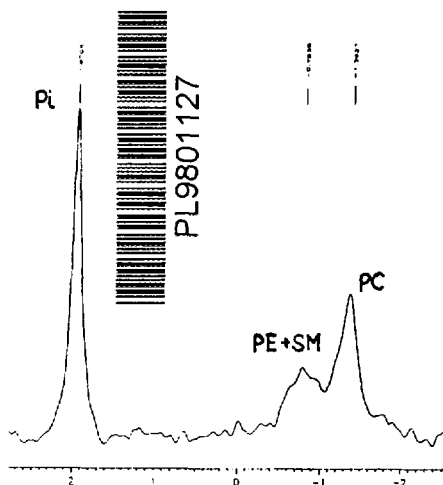
Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (MRS) odgrywa unikatową rolę w monitorowaniu zarówno chemio- jak i radioterapii dzięki możliwości śledzenia zmian zachodzących w metabolizmie procesów nowotworowych podczas leczenia [7,13]. Normalizację widma obserwuje się często wcześniej, niż można wykryć zmianę miejscową obrazowaniem magnetycznego rezonansu jądrowego czy tomografią komputerową. Intensywność linii rezonansowej pochodzącej od PME, stosunek intensywności PME/beta-ATP, PvPME, PCr/Pi, PCr/beta-ATP oraz suma PCr i Pi są najczęściej obserwowanymi wskaźnikami reakcji komórek nowotworowych na leczenie [7,10,11,12].

Badania ^{31}P MRS wykonane na surowicy pacjentów cierpiących na choroby rozrostowe krwi (m.in. białaczkę, chłoniaka złośliwego, szpiczaka mnogiego) wskazują również na możliwość śledzenia zmian metabolizmu fosfolipidów podczas che-



Ryc. 1. Różnicowanie guzów mózgu oparte na protonowym obrazowaniu spektroskopowym (wg M.C. Preul et al. [8])

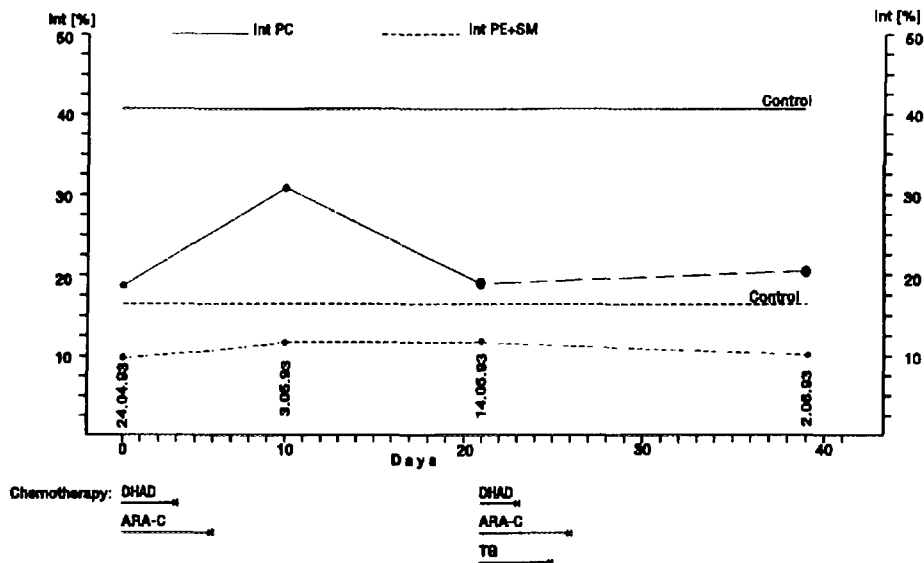
1 - cholina, 2 - całkowita kreatyna, 3 - N-acetyloasparagianin, 4 - alanina, 5 - mleczan, 6 - lipidy



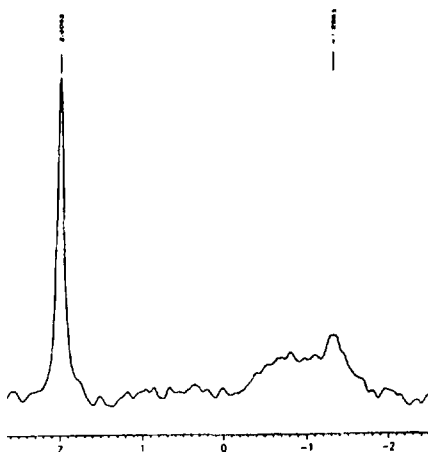
Ryc. 2. Widmo ^{31}P surowicy osoby zdrowej

Pi - fosforany nieorganiczne, PE+SM - fosfatydyloetanalamina z siringoinolą.

A



B



C

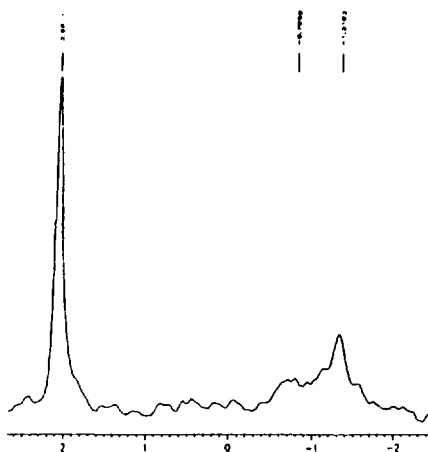


Fig. 4. Ostre białaczka mieloblastyczna, kobieta lat 54, nie reagująca na leczenie
A – Intensywności linii rezonansowych PC i PE+SM podczas leczenia cytotatycznego; B – Pierwsze widmo ^{31}P - przed leczeniem; C – Ostatnie widmo ^{31}P – progresja choroby

mioterał [4,5]. Widma pochodzące z surowicy osób zdrowych składają się z trzech pików, jednego odpowiadającego fosforanom nieorganicznym (Pi) oraz dwóch odpowiadającym fosfolipidom: fosfatydyloetanolaminie łącznie ze sfingomieliną (PE+SM) oraz fosfatydylocholinie (PC) (ryc. 2).

W momencie rozpoznania choroby, widma różnią się istotnie od widm osób zdrowych. Obserwuje się znaczne zmniejszenie pola powierzchni pod krzywą oraz obniżenie intensywności linii rezonansowych. Wynika to z obniżenia poziomu fosfolipidów w surowicy pacjentów z chorobami nowotworowymi. Podczas leczenia indukującego remisję choroby, kształt widma staje się podobny do widma obserwowanego w grupie kontrolnej, zwiększa się powierzchnia pola, wzrastają intensywności obu linii rezonansowych, natomiast u chorych nie odpowiadających na leczenie parametry te się zmniejszają lub nie zmieniają (ryc.3,4).

Uważa się, że wysoki poziom PME w komórkach nowotworowych może być wynikiem bądź zwiększonego zapotrzebowania fosfolipidów koniecznych do budowy błon nowo powstających komórek [6] bądź wynikiem rozpadu fosfolipidów błony [9]. Zjawiska te mogły by tłumaczyć obniżony poziom fosfatydylocholin i fosfatydyloetanolaminy w surowicy krwi, które prawdopodobnie „transportowane” są w większej ilości do komórek nowotworowych.

Z analizy widm MRS wynika, że istnieje związek między składnikami błony komórkowej a opornością na leki. Przykładowo obniżenie poziomu fosfatydyloseryny związane jest ze zmniejszeniem wiązania daunorubicyny do części białkowej błony cytoplazmatycznej [2]. Natomiast badania wrażliwości linii komórkowych na heksadecylfosfocholinę (HPCho), przy użyciu widm ^{31}P , ^1H , ^{13}C , wykazywały zależność pomiędzy składem fosfolipidów w błonie komórki, szybkością ich powstawania i niszczenia, a odpowiedzią na leczenie. Stwierdzono, że lek umiejscawia się w błonie oraz bierze udział w transporcie glukozy i/lub biosyntezie fosfolipidów [1].

Pomimo licznych badań dotyczących nowotworów doświadczalnych istnieje obecnie konieczność zbadania widm od odpowiednio dużej liczby pacjentów z dobrze określonymi parametrami klinicznymi, w celu określenia wrażliwości, specyficzności i dokładności diagnostycznej jako potencjalnych wyróżników oraz przeprowadzenia długotrwałych obserwacji. W dużej też mierze znaczenie diagnostyczne zależy od postępu technicznego w metodach pozyskiwania widm.

Bibliografia

1. Engelmann J. et al. Discrimination of responder and non-responder tumor cell lines to HPCho therapy by NMR. 11th SMRM 1992, 3533.
2. Escriba P.V. et al. Role of membrane lipids in the interaction of daunomycin with plasma membranes from tumor cells: implications in drug-resistance phenomena. Biochemistry. 1990, 29, 2775-2782.
3. Guerquin-Kern J.L. et al. Active transport of 5-Fluorouracil in rat tissues evidenced by in vivo ^{19}F MRS. 17th L.H. Gray Conference 1992.
4. Kuliszewicz-Janus M. et al. Chemotherapy-associated changes in ^{31}P MRS spectra of sera from patients with multiple myeloma (w druku).
5. Kuliszewicz-Janus M. et al. Applications of ^{31}P spectra of sera to chemotherapy monitoring of patients with acute leukemia. 2nd SMR 1994, 1299.
6. Maris J.M. et al. ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopic investigation of human neuroblastoma in situ. New Engl. J. Med. 1985, 312, 1500-1505.
7. Negendank W. Studies of Human Tumors by MRS: a Review. NMR Biomed. 1992, 5, 303-324.
8. Preul M.C. et al. Linear discriminant analysis based on proton MR spectroscopic imaging of human brain tumours improves pre-operative diagnosis. 2nd SMR 1994, p 125.
9. Radda G.K. et al. NMR studies of phospholipid metabolism and cell proliferation. Biochem. Soc. Trans. 1991, 19, 995-996.
10. Redmond O. et al. P-31 MRS as an early prognostic indicator of patient response to chemotherapy. Magn Reson Med 1992, 25, 30-44.
11. Ruiz-Cabello J. et al. Phospholipid metabolites as indicators of cancer cell function. NMR Biomed. 5, 226-233, 1992.
12. Semmler W. et al. Monitoring human tumor response to therapy by means of P-31 MR spectroscopy. Radiology. 1988, 166, 533-539.
14. Steen R. G. Response of solid tumors to chemotherapy monitored by in vivo ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. Cancer Res. 1989, 49, 4075-4085.
15. Wolf W. et al. The use of MRS to monitor drug biodistribution, targeting and metabolism. 17th L.H. Gray Conference 1992.



PL9801128

DETEKCJA WŁASNOŚCI LEPKO-SPRĘŻYSTYCH

Czesław J. LEWA

Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 57

Wcześniej [1,2] pokazano możliwość pomiaru niektórych własności lepko-sprężystych metodą wyznaczania periodycznego przemieszczenia elementów próbki, wywołanego falą elastyczną. Pomiar przemieszczenia oparto na metodzie oznaczania dyfuzyjnego transportu masy zaproponowanej przez S'JEJSKALA i TANNERA [3,4], wykorzystującej metodę echa spinowego jądrowego rezonansu magnetycznego (MRJ), przy zastosowaniu dwóch przeciwnie skierowanych impulsów gradientu pola magnetycznego. Przedstawiono możliwość pomiaru m.in. ściśliwości adiabatycznej β , amplitudowego współczynnika tłumienia fali elastycznej α , częstotliwości oraz wielkości procesów relaksacji elastycznej.

W tej pracy przeprowadzono analizę pokazanych w pracy [1] rozwiązań oraz dyskusję oczekiwanych wyników. Przedstawiony wcześniej opis miał na celu prezentację idei, a dyskusję ograniczono do przybliżeń mających wykazać realność pokazanej propozycji. Obecnie przeprowadzono bliższą dyskusję równań opisujących podstawy omawianej metody. Przy tym równania te analizuje się w szerszym niż dotąd zakresie zmian fazy poprzecznej składowej magnetyzacji. Potrzeba takiej analizy jest uzasadniona możliwością aplikacji metody zarówno w układach o wymuszonej z zewnątrz okresowej vibracji elementów próbki, jak również do badań drgań własnych badanego układu. Proponowana metoda może być użyteczna w diagnostyce medycznej do określania własności lepko-sprężystych, jak również do śledzenia naturalnych ruchów obserwowanych tkanek (np. skurczów serca) lub przemieszczeń wywołanych falą elastyczną generowaną przez sam układ (np. pracą serca).

Różnorodność możliwych aplikacji wymaga szerszego rozcznania wpływu różnych czynników na odpowiedź metody.

W niniejszym doniesieniu rozważane są tylko wnioski płynące z przedstawionych wcześniej rachunków oraz rozszerzona została prezentowana tam interpretacja przy unikaniu przybliżeń wcześniej stosowanych. Dyskusja dotyczy jednej z omawianych wcześniej metod, bazującej na synchronizacji gradientów pola magnetycznego z fazą fali elastycznej.

TEORIA

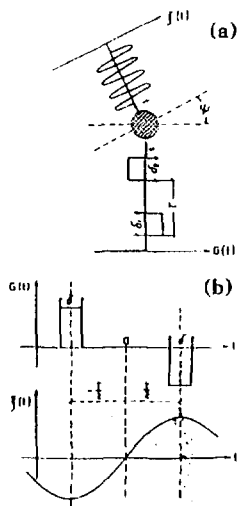
Obliczone przesunięcie fazy poprzecznej składowej magnetyzacji $M_{\perp}$ po zastosowaniu dwóch przeciwnie skierowanych impulsów gradientu pola magnetycznego G oddległych od siebie o τ i o czasie trwania δ (Rys.1) wynosi [1,2]:

$$\Delta\Phi = \frac{2G\gamma\xi_0}{\pi V} \cdot \sin(\pi V\delta) \cdot \sin(\pi V\tau) \cdot \cos\varphi \cdot \cos\Psi \quad (1)$$

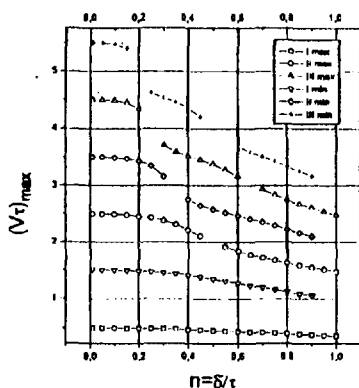
gdzie: V - częstotliwość fali elastycznej,

γ - współczynnik gyromagnetyczny jąder obserwowanych metodą NMR,

ξ - amplituda przemieszczenia elementów próbki, wywołanego przez falę elastyczną,



Rys. 1. Schemat eksperymentu.



Rys. 2. Zależność położenia, na skali Vt , sześciu pierwszych ekstremów $\Delta\Phi/F$ od $n = \delta/\tau$.

Na rysunku 2 pokazano zależności położenia, na skali Vt , sześciu pierwszych ekstremów od $n = \delta/\tau$, przy założeniu synchronizacji gradientów pola G z fazą fali elastycznej ($\varphi = 0$).

Rysunek 3 przedstawia zależność od n wartości sześciu pierwszych ekstremów funkcji $\Delta\Phi/F$. Zależności opisujące pierwsze maksima dają się przybliżyć z dobrą

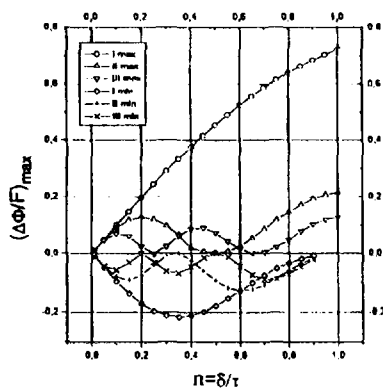
φ - stan fazy fali elastycznej.

Ψ - kąt między kierunkiem propagacji podłużnej fali elastycznej i kierunkiem pierwszego gradientu pola magnetycznego.

Funkcja $\Delta\Phi = f(Vt)$ jest okresowa o amplitudzie malejącej i kształcie zależnym od stanu fazy φ oraz stosunku $n = \delta/\tau$, tzn. stopnia wypełnienia przedziału czasu 2τ gradientami pola magnetycznego. Wartości ekstremów tej funkcji są określone przez współczynnik $F = 2C\gamma\xi_0\tau$, który jest związany ze ściślnością adybatyczną materii próbki β_{ad} .

W pracy [1] pokazano przykładowy przebieg zależności wysokości pierwszego maksimum $(\Delta\Phi)_{\max}/F$ oraz jego położenia, na skali Vt , od stosunku n (rys. 3 [1]).

Z uwagi na techniczne ograniczenia w możliwościach wytwarzania krótkich impulsów gradientu pola magnetycznego oraz wobec potrzeby pokrycia możliwie szerokiej gamy częstotliwości, celowym może być wykorzystanie dalszych ekstremów funkcji $\Delta\Phi = f(Vt)$.



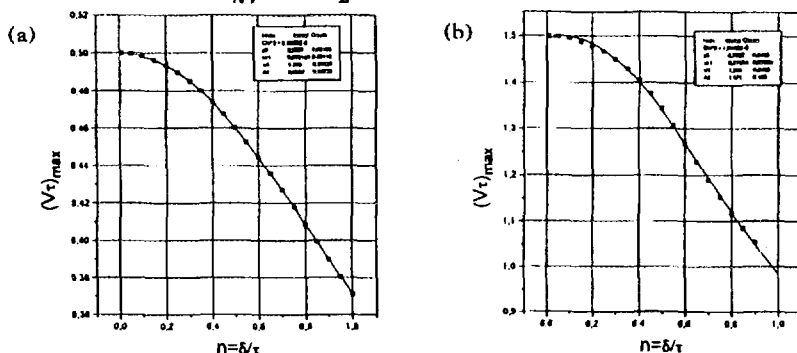
Rys. 3. Wartości $(\Delta\Phi/F)_{\max}$ dla sześciu pierwszych ekstremów w zależności od $n = \delta/\tau$

dokładnością, odpowiednio, rozkładami Gaussa i Boltzmana. Przybliżenia te ilustrują rysunki 4 i 5, na których punktami oznaczono zależności otrzymane z równania (1), a liniami odpowiednie przybliżenia. Parametry tych rozkładów zebrano w legendach rysunków.

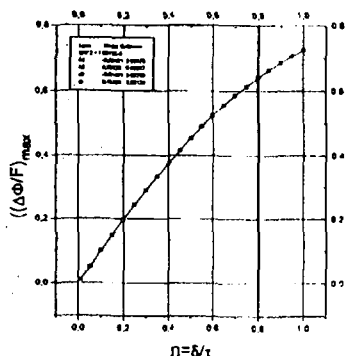
Praktyczne wykorzystanie ekstremów wyższych rzędów zależne jest od wartości F . Dla dużych wartości tej wielkości, zmiany fazy $\Delta\Phi$ mogą przekroczyć $\pi/2$, wówczas określenie ich wartości może być niejednoznaczne. W takich przypadkach niejednoznaczność tę można usunąć przez obniżenie stosunku n lub wykorzystanie ekstremów wyższych rzędów.

W pracy [1] pokazano również przybliżoną definicję wielkości $\Delta\Phi$, uzyskaną przy synchronizacji gradientów pola z falą elastyczną

$$\Delta\Phi_s = \frac{2G\gamma\beta_m p_0}{\pi V} \sin \frac{\pi n}{2} \cdot \cos \Psi \quad (2)$$



Rys. 4. Zależność położenia pierwszego maksimum (a) i pierwszego minimum (b) funkcji $\Delta\Phi/F$ od n (•) oraz ich przybliżenia funkcją Gaussa (linia ciągła). Legendy zawierają parametry przybliżeń.



Rys. 5. Zależność wartości pierwszego maksimum funkcji $\Delta\Phi/F$ od n (•) oraz jej przybliżenie funkcją Boltzmann (linia ciągła). Legenda zawiera parametry przybliżeń.

Przybliżenie to dotyczy pierwszego maksimum $\Delta\Phi$ i odnosi się do przypadku $n \ll 1$, tzn. dla $V\tau = 0.5$. Położenia ekstremów funkcji (1), na skali $V\tau$, maleją, zaś wartości $(\Delta\Phi)_{\max}/F$ rosną ze wzrostem n . Podwyższenie czułości metody wymaga stosowania wypełnień czasu 2τ gradientami G bliskich jedności ($n \Rightarrow 1$). W tych przypadkach przybliżenie zastosowane w pracy [1] nie jest spełnione. Z rysunku 2 wynika, że dla $n=1$, $(V\tau) = 0.371$. Zaproponowane tam przybliżenie opisu funkcji $(V\tau)_{\max} = f(n)$ rozkładem Gaussa prowadzi do następującej zależności

$$(V\tau)_{\max} = \text{Gauss}(n) \quad (3)$$

Jeżeli opis ten jest w zadawalającej mierze poprawny (co ilustrowają rysunki 3 i 4) wówczas wielkość $\Delta\Phi_s$ można opisać jako

$$\Delta\Phi_s = \frac{F}{\pi \text{Gauss}(n)} \cdot \sin(\pi n \text{Gauss}(n)) \cdot \sin(\pi \text{Gauss}(n) \cos \Psi) \quad (4)$$

Przybliżenie to nie jest jednak poprawne dla ekstremów rzędu wyższego niż drugie maksimum funkcji (1) oraz dla metody bez synchronizacji impulsów gradientu pola magnetycznego z fazą fali elastycznej.

WNIOSKI

Omawiana metoda pomiaru okresowego przemieszczenia elementów próbki [1,2], przy zastosowaniu detekcji fazowej MRJ w obecności pary impulsów gradientu pola magnetycznego, z wykorzystaniem ich czasowej synchronizacji z fazą fali elastycznej wydaje się bardziej obiecująca niż prezentowana wcześniej [5] metoda oparta na pomiarze amplitudy pasm bocznych widma MRJ. Eksperymentalna weryfikacja tej ostatniej metody pokazała, że dla jej realizacji niezbędne jest ograniczenie wartości gradientów pola magnetycznego i stosowanie dużych, często przekraczających granicę inwazyjności, amplitud ciśnienia akustycznego (szczególnie w zakresie wyższych częstotliwości fali elastycznej).

Prezentowana w pracy [1] i dyskutowana tutaj metoda nie wymaga limitowania wartości gradientów pola magnetycznego.

Trudno ocenić, bez weryfikacji eksperymentalnej, dokładność pomiaru przemieszczeń elementów próbki, a tym bardziej dokładność określania własności lepko-sprężystych mierzonych omawianą metodą. Na podstawie przeprowadzonej oceny, opartej na literaturowych danych, dotyczących ściśliwości adiabatycznej tkanek zwierzęcych [1], można przypuszczać, że dokładność oznaczania przemieszczeń nie będzie gorsza niż dokładność pomiaru współczynnika dyfuzji metodą dwuimpulsową [3,4,6]. Pokazana tutaj analiza ekstremów wyższych rzędów poszerza zakres stosowalności metody oraz pozwala usunąć niejednoznaczności w pomiarze zmian fazy poprzecznej składowej namagnesowania.

Rozwinięciem tej metody jest opracowywana metoda elasto-magnetycznego rezonansu jądrowego.

Praca uzyskała wsparcie finansowe Uniwersytetu Gdańskiego.

Literatura

1. C.J. Lewa; Visco-elastic properties detection by elastic displacement NMR measurements - w druku
2. C.J. Lewa; Elastic properties imaging by periodical displacement NMR measurements (EPMRI) Ultrason. Int. Sem. IEEE, Cannes 1994
3. E.O. Stejskal, J.E. Tanner; Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time dependent field gradient, J. Chem. Phys., 1965; 42: 288-292
4. J.E. Tanner, E.O. Stejskal; Restricted self-diffusion of protons in colloidal systems by the pulsed-gradient, spin-echo method. J. Chem. Phys., 1968; 49: 1768-1777
5. C.J. Lewa i J.D. de Certaines; Imaging elastic properties by MR detection (EPMRI), J. Magn. Reson. Imaging - w druku
6. D. le Bihan; Molecular diffusion nuclear magnetic resonance imaging, Magn. Reson. Quarterly, 1991; 7: 1-30

PUSZKO ANIELA

Department of Organic Chemistry
Academy of Economics, PL - 53-342 Wrocław

^1H NMR spectra of 2-halo-4-nitropicolines were registered. The spectral parameters: i.e. chemical shifts as well as coupling constants were estimated. Influence of properties of substituents of chemical shifts and coupling constants have been discussed.

In the literature are not many dates dealing with coupling constants of disubstituted pyridines. The 2-halo-4-nitropicolines are particularly interesting, as in their molecules there are some substituents, which are situated in resonance positions in relation to each other and to pyridine nitrogen.

Experimental.

Synthesis of 2-halo-4-nitropicolines have been described in previous publications [1,2].

The ^1H NMR spectra of 2-halo-4-nitropicolines were obtained with Tesla BS 598 A 100 MHz at the temperature 30°C . CDCl_3 have been used as a solvent and TMS as an internal standard. The chemical shifts values by means of spectra analysis for protons of title compounds as well as coupling constants are contained in Table 1.

Results and discussion.

Conversion from pyridine 2-halo-4-nitropicolines causes the greatest change of the shielding of the proton adjacent to nitro group and varies for H-3 (0.22 ± 1.42 ppm) and for H-5 - 0.03 ± 0.58 ppm. The observed deshielding effect of H-3 and



H-5 in 2-halo-4-nitropicolines is consistent with the known nucleophilic reactivity of 4-nitropyridines [3]. The spectra of 2-halo-3-methyl-4-nitropyridines, 2-halo-5-methyl-4-nitropyridines and 2-halo-6-methyl-4-nitropyridines were studied as being an AX type. The introducing of three substituents to pyridine (halogen in position 2, methyl group into position 3 and nitro group into position 4) causes the change of coupling constants $J_{5,6}$ from 5,5 Hz [3] to 3 Hz bromo derivatives and 7,5 Hz in the case of chloro and iodo derivatives. Only singlets were obtained in the spectra of 2-halo-5-methyl-4-nitropyridines. This fact testifies to the lack of coupling protons 3 and 6 in the compounds mentioned above or the magnitude of splitting in this case comparable with a natural width of the line.

The Π -excessive and Π -deficient compounds can be described in terms of ρ^{13} [4].

$$\rho^{13} = \frac{\delta \text{ (ppm)}_{2\text{-halo-4-nitropicolines}} - \delta \text{ (ppm)}_{\text{pyridine}}}{\delta \text{ (ppm)}_{2\text{-halo-4-nitrotoluenes}} - \delta \text{ (ppm)}_{\text{benzene}}}$$

The dependence of ρ^{13} against γ_{NO_2} [2] of 2-halo-4-nitropicolines is linear.

References

1. Puzsko A., Talik Z., Prace Naukowe A.E. Wrocław, 167/189, 178 (1980)
2. Puzsko A., Prace Naukowe A.E. Wrocław, 278, 169 (1989)
3. Katritzky A.R., Lagowski J.M., Chemistry of Heterocyclic N-Oxides, Academic Press, London 1971
4. Poudler W.W., Janovic M.V., Org. Magn. Res. 19/4, 192/1982

TABLE 1 . Chemical shifts coupling constants and ρ^{19} of 2-halo-4-nitropicolines of protons.

No	Compound	Chemical shifts (δ ppm)				Coupling constants		ρ^{19}
		H-3	H-5	H-6	H-CH ₃	J _{3,5}	J _{5,6}	
1.	2-chloro-3-methyl-4-nitro-pyridine	-	7.70	8.60	2.69	-	7.5	0.34
2.	2-chloro-5-methyl-4-nitro-pyridine	7.60	-	8.10	2.55	-	-	0.23
3.	2-chloro-6-methyl-4-nitro-pyridine	8.60	7.35	-	2.60	3.5	-	1.29
4.	2-bromo-3-methyl-4-nitro-pyridine	-	7.75	8.65	2.63	-	5.5	0.33
5.	2-bromo-5-methyl-4-nitro-pyridine	8.55	-	8.65	2.58	-	-	1.13
6.	2-bromo-6-methyl-4-nitro-pyridine	8.65	7.95	-	2.63	2.0	-	1.14
7.	2-iodo-3-methyl-4-nitro-pyridine	-	7.75	8.65	2.68	-	7.5	0.42
8.	2-iodo-5-methyl-4-nitro-pyridine	8.65	-	9.00	2.57	-	-	1.05
9.	2-iodo-6-methyl-4-nitro-pyridine	8.80	7.65	-	2.6	3.5	-	1.89

Zmiany degradacyjne dentyny obserwowane metodą magnetycznej relaksacji jądrowej

H.Harańczyk *, H.Głąb ** i T.Róg ***

Instytuty Fizyki (*), Zoologii (**) i Biologii Molekularnej (***),
Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Dentyna jest tkanką wypełniającą wnętrze zęba, strukturalnie odpowiadając istocie zbitiej kości. Składa się z krystalitów hydroksyapatytu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) lub fluoroapatytu $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{CaF}$ otoczonych układem włókien kolagenowych.

Pierwsze pomiary magnetycznej relaksacji jądrowej dla protonów w dentynie (i szkliwie zębowym) zostały wykonane przez Funduka i in. (1,2) stwierdzając stabilność zmierzonych czasów relaksacji T_1 oraz T_2^* dla protonów w funkcji wieku dawców.

Celem naszej pracy było stwierdzenie przydatności pomiaru sygnału swobodnej precesji dla datowania materiału archeologicznego. W eksperymencie pokryto zakres czasowy materiału od 250 do 750 lat wstecz.

Materiały i metody

Próbki dentyny z zęba M3 stalego uzyskano od dawców pochowanych przy kościele św.Małgorzaty w Krakowie. Wiek dawców wahał się w zakresie 14-40 lat, zaś data pochówku obejmowała okres od XIII do XVIIIw., z tym, że materiał z XVIIIw. pochodził z krypty, zaś wszystkie wcześniejsze próbki z grobów.

Po preparatyce, próbki inkubowano przez 1 rok w atmosferze o wilgotności względnej 45% (nad roztworem nasyconym KNO_3). Próbki dentyny współczesnej, zarówno z zębów stałych jak i mlecznych, nie były inkubowane.

Pomiary zaników swobodnej precesji dla protonów wykonano na spektrometrze WNS HB 65, produkcji Waterloo NMR Spectrometers Inc., Waterloo, Ontario, Kanada, o mocy w impulsie 450W, pracującym z częstotścią 30MHz dla protonów. Długość impulsu $\pi/2$ wynosiła 1.2 μs , zaś czas martwy spektrometru 6 μs . Dane akumulowano z użyciem karty oscyloskopu cyfrowego Compuscope CS 220 współpracującej z komputerem klasy PC 80386. Sygnał swobodnej precesji próbkowano w 120 punktach. Liczba akwizycji wynosiła 500, zaś czas repetycji 6s. Pole magnetyczne stabilizowano stabilizatorem pola magnetycznego JTN-83 dla ^{19}F oraz stabilizując strumień indukcji magnetycznej. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej (+25°C).

Dane opracowano z użyciem programu dekompozycji sygnału magnetyzacji jądrowej CracSpin (3).



PL9801130

Wyniki i dyskusja

Dla większości badanych próbek dentyny stwierdzono dwuskładnikowy sygnał swobodnej precesji dla protonów (Rys.1a). Występuje w nim składowa o kształcie gaussowskim (S), pochodząca od protonów matrycy stałej dentyny oraz składowa zanikająca eksponencjalnie (L) pochodząca od protonów wody związanych na powierzchni matrycy stałej (4). W obszarze czasów t rzędu 100 μs , (od końca impulsu)

zauważa się w sygnale wpływ kształtu linii MRJ, co uniemożliwiło wyłowienie składowej rzędu 100 μ s, jeśli taka występuje.

Tabela 1. przedstawia wartości czasów relaksacji T_2^* dla obu składowych (S i L) sygnału swobodnej precesji. Stwierdzono stabilne, w funkcji wieku próbki, proporcje składowych (50% $\pm$ 10%) do swobodnej precesji dla protonów dentyny. Również czas relaksacji T_2^* dla składowej stałej (S) wydaje się wydłużać w funkcji wieku dentyny.

Dwie badane próbki wykazały obecność wyłącznie składowej cieczerwowej (L) przy kompletnym braku składowej stałej (Rys. 1b), przy czym wartość czasu relaksacji była wyraźnie dłuższa niż dla próbek posiadających składową S sygnału swobodnej precesji. Obserwowany obraz można powiązać z daleko posuniętymi zmianami degradacyjnymi dentyny. Jedna z próbek pochodziła od dawczyni zmarłej na dżumę, co mogło mieć wpływ na tak szybką degradację dentyny. Dla drugiej z próbek, brak danych historycznych wyklucza próbę podobnej interpretacji.

Obie próbki współczesne nie zostały inkubowane, co wpłynęło zarówno na niższy (procentowo) wkład składowej L do sygnału oraz krótszą wartość T_2^* dla tej składowej. Jedynie wartość czasu relaksacji T_2^* dla próbki współczesnej pozostała zbliżona do wartości dla próbek historycznych. Stwierdzono wyraźne różnice zarówno dla matrycy stałej (S) jak i sygnału pochodzącego od wody związanej (składowa L) dla próbek współczesnych zębów stałych i mlecznych, znacznie większe jak między próbkami współczesnymi i historycznymi.

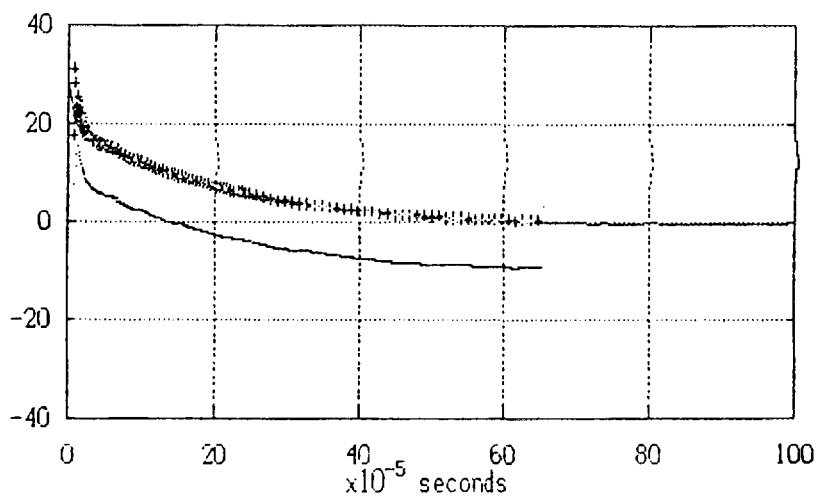
Przeprowadzone pomiary zaników swobodnej precesji dla protonów w próbkach dentyny wykazały, że w badanym zakresie wiekowym materiału (250 do 750 lat) dentyna wykazuje znaczną stabilność strukturalną i to niezależnie, czy próbka przechowywana była w grobie, czy też w krypcie. Sposób związania, jak i zawartość wody (dla stałej wilgotności powietrza) nie wykazują zmian, jedynie wydłużenie T_2^* dla składowej stałej sygnału odzwierciedlać może zmiany strukturalne zachodzące w matrycy kolagenowej dentyny.

Wydaje się, że dopiero zmiany fosylizacyjne uwidocznia się wyraźnie na sygnale precesji dla protonów. Przedstawiona praca stanowi wstępny etap badań, autorzy planują analizę funkcji relaksacji spinowo-sieciowej oraz próbę rozdzielienia sygnału cieczerwowej metodą CPMG, które rokuja uzyskanie dodatkowych informacji o zmianach degradacyjnych dentyny.

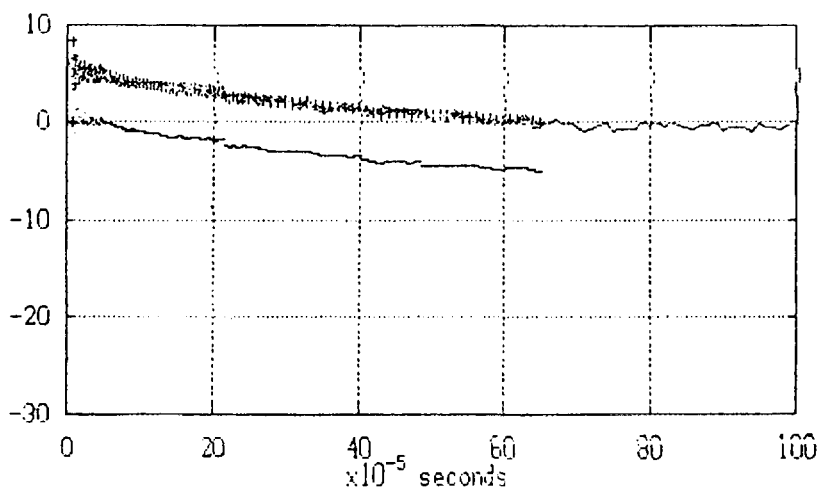
Literatura

1. N.Funduk, G.Lahajnar, L.Miljković, S.Skočajić, D.W.Kydon, L.J.Schreiner, M.M.Pintar, *zobozdravstveni vestnik*, **41**, Supl 1, 139-160, 1986.
2. N.Funduk, D.W.Kydon, L.J.Schreiner, H.Peemoeller, L.Miljković, M.M.Pintar, *Magn.Res. Med.*, **1**, 66-75, 1984.
3. W.Węglarz, H.Harańczyk, *Mat. XXVI Ogólnopol. Sem. MRJ*, 1993, 163-168, Kraków 1994,
4. H.Harańczyk, J.Nizioł, A.Falniowski, *Mat. XXVI Ogólnopol. Sem. MRJ*, 1993, 179-185, Kraków 1994.

a)



b)



Rys. 1. Zanik sygnału swobodnej precesji dla protonów dentyny. a) ząb stały M3 sprzed 240 ± 5 lat, dawca mężczyzna, 40 lat; b) ząb stały M3 sprzed 314 ± 5 lat, dawca kobieta, 14 lat, zmarła na dżumę.

Wiek materiału	Ampl. S (%)	T ₂ (S) (μs)	Ampl. L (%)	T ₂ (L) (μs)	Wiek - Płeć	Uwagi
0	40.7	19.2	44.2 15.1	80 270	7-f	zab mleczny
0	62.5	14	37.5	90		zab stały
244±50	38.3	13.9	61.7	218	40-m	K.
244±50	48.0	15.4	52.0	330	30-m	K.
314±5	0	-	100	740	14-f	G. - (dżuma)
394±20	31.3	15.2	68.7	380	35/40-f	G.
419±25	0	-	100	590	30-f	G.
444±50	38.3	13.9	61.7	310	12/16-?	G.
444±50	43.3	17.1	56.7	280	40-m	G.
744±50	46.4	16.3	53.6	310	16/18-?	G.
744±50	38.8	18.1	61.2	400	16/18-?	G.

Tab.1. Wartości czasów relaksacji T₂* dla składowej stałej (S), cieczowej (L) oraz ich procentowe proporcje dla próbek dentyny ze stałego zęba M3 w zakresie wiekowym 250-750 lat oraz dla próbek współczesnych z zębem stałym i mlecznym. Wiek materiału i wiek dawcy w latach; płeć: f-kobieta, m-mężczyzna; zwłoki z krypty -K, z grobu -G.

ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW

Abieljaszew G.N. 199

Andrew E.R. 155, 159, 393

Baranowska H.M. 82, 379, 384

Bartušek K. 51, 371

Bednarek E. 280

Bertault M. 14

Beržanskij W.N. 199

Birczyński A. 22

Błaszczak J. 292

Blicharska B. 32, 71, 86, 346

Blicharski J.S. 26, 28

Blicharski W. 26, 245

Bocian W. 268

Bodurka J. 98, 350

Bojarski M. 44

Bogorodzki P. 354, 359

Brandt K. 257

Buszman E. 236

de Certaines J.D. 375

Chmielewski A. 289

Chorowski M. 36

Ciesielski W. 195, 292

Cmoch P. 272

Czarnecki P. 14

Dąbrowski J. 75

Dobrucki A. 40

Dokoupil Z. 51

Dul L. 232

Duchowicz J. 40

Dyrek K. 224

Dzłegielewski J.O. 391

Dziembowska T. 263

Ecolivet C. 14

Ejchart A. 34, 75, 78

Friebe Z. 340, 342
 Francisz W. 245

 Gdaniec M. 299
 Glaser A. 125, 143, 147
 Głowinkowski S. 6
 Gołąb H. 425
 Grabias T. 178
 Grassmann G. 218
 Grech E. 263
 Grosskurth H. 75
 Grottel M. 184
 Gryff-Keller A. 34, 322
 Gutsze A. 98, 350
 Guzenda R. 379

 Hankiewicz J.A. 187, 228
 Harańczyk H. 425
 Hołderna-Natkaniec K. 10
 Husson F. 375

 Idziak S. 171
 Ingman L.P. 22

 Jackowski K. 208
 Jacyna-Onyszkiewicz I. 240
 Jakubas R. 1, 163, 167
 Jasiński A. 59, 332, 336
 Jaźwiński J. 276
 Jeżowska I. 18, 67
 Jilek B. 51
 Jurga S. 6,

 Kaczmarek Ł. 214
 Kamasa P. 47
 Kamińska-Trela K. 214
 Kania L. 214
 Kasprzak J. 36, 110, 129
 Katrusiak A. 14
 Kąmierski S. 292
 Kempka M. 90, 155, 159
 Kęcki Z. 306

Kibiński J. 59, 332, 336
 Klinowski J. 195
 Kluza M. 346
 Koleva V. 306
 Koput J. 118
 Kostrzewa A. 245
 Kowalski P. 384
 Kozak A. 184, 191
 Kozakiewicz J. 284
 Kozar T. 75
 Kramski W. 397
 Krawczyk H. 322
 Kruk D. 28, 63, 71, 86, 391
 Krzyminiewski R. 240
 Krzyżak A. 59, 332, 336
 Kuliszkiewicz-Janus M. 414
 Kupka T. 257, 391
 Kwieciński S. 59, 336

 Lalowicz Z.T. 22
 Latocha M. 236
 Latosińska J.N. 106, 118, 122, 125, 129, 134
 Lewa Cz.J. 253, 375, 401, 406, 418
 Lewandowska D. 253, 401
 Lewandowski M. 249
 Łętowski St. 253

 Madej A. 224
 Majewska A. 306
 Makhiyanov N. 388
 Makrocka-Rydzyk M. 6
 Makulski W. 289
 Małecki J. 391
 Maślankiewicz A.
 Mazurek A. 280
 Mazurek P. 110, 114, 129, 134, 139
 Medycki W. 163, 167, 171, 174, 340, 342
 Meyer W.H. 6
 Michalska M. 292
 Michnik A. 303, 319
 Miedziejko E. 410

Milewska M.J. 299, 313

Mlynárik V. 371

Muszyńska J. 332

Napierała D. 102, 410

Narożna A. 410

Natkaniec I. 10

Nazarski R.B. 324

Nifant'ev N.E. 75

Nogaj B. 44, 106, 110, 114, 118, 122, 125, 129, 134, 139, 141

Nogał L. 401, 406

Nosel W. 18, 63, 67

Nożyński J. 388

Olechnowicz R. 98

Olejnik A. 257

Olek W. 379

Olszewski K.J. 82, 379, 384

Ostafin M. 44, 106, 114, 125, 147

Oszczapowicz J. 211

Pajak Z. 182, 184, 191

Pasterna G. 388, 391

Peplińska B. 90

Piątkowski A. 354, 359

Piekarska-Bartoszewicz B. 309

Pilawa B. 236, 249

Piślewski N. 1, 163, 167, 174, 178

Placha K. 257

Plenzler G. 410

Pluskowski J. 292

Pluta K. 260

Poleshchuk O.Kh. 118, 122, 125

Poliszko S. 102

Poluljach S.N. 199

Połoński T. 299, 313

Porwolik I. 257

Potrzebowski M.J. 195, 218, 292

Punkkinen M. 22

Puszko A. 328, 422

Religa Z. 388

Robaszkiewicz S. 240

Rokosz A. 224
 Róg T. 425

 Sapiga A. 55
 Sawionek B. 359
 Schilf W. 94
 Schneler E. 86
 Sitkowski J. 263
 Siergiejew M. 55, 199
 Skarżyński M. 284
 Skórka T. 59, 332, 336
 Ślósarek G. 203
 Sopek M. 221
 Sowier J. 384, 397
 Spychała J. 143
 Stefaniak L. 94, 263, 268, 272, 276, 295
 Stachurski L. 280
 Starčuk Z. 371
 Starčuk Z., Jr. 371
 Stehlik D. 26
 Strychalski G. 36
 Suchański W. 90
 Sułek Z. 59, 332, 336
 Sułkowska A. 303, 315, 319
 Sułkowski W. 315
 Surma S. 102
 Szabo T. 47
 Szafrńska B. 182
 Szczęśniak E. 393
 Szneler E. 86
 Szybiński K. 59, 336

 Tarłowski A. 367
 Tegenfeld J. 346
 Temeriusz A. 309
 Tkač I. 371
 Tomanek B. 59, 332 336
 Toczyłowska B. 363, 367
 Tritt-Goc J. 1
 Trojanowski S. 36

 Utrecht R. 110, 187

Wasiak J. 195
 Wasilewicz L. 401
 Wasielewski J. 354
 Wąsicki J.W. 10, 14, 191
 Wąsik T. 232
 Wasylina L. 328
 Wawer I. 306, 309
 Wieczorek M.W. 292
 Wiench J.W. 295
 Więckowski A.B. 249
 Wilczok T. 236
 Wojtek P. 388

 Ylinen E.E. 22

 Zaleski J. 167
 Zawirska-Wojtasik R.
 Zembala M. 388
 Zdanowska-Frączek M. 151, 174

 Zak Z.
 Żebrowska G. 375
 Żurakowska-Országh J. 289