

4.1.4. Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Do identyfikacji rodników powstających po napromienianiu, dawką od 1 do 3 kGy, zamrożonych do temperatury 77 K roztworów aminokwasów w 0,1 mol dm⁻³ kwasie nadchlorowym wykorzystałem metodę elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) (Kęcki 1975, Paszyc 1972, Staliński 1980, Gurman 1988, Pigoń i Ruziewicz 1980, Symons 1987, Tabata *i in.* 1991).

Metoda ta opiera się na tym, że umieszczenie paramagnetycznych cząstek (np. rodników) w polu magnetycznym powoduje rozszczepienie energetycznych poziomów niesparowanych elektronów (*zjawisko Zeemana*; Enge *i in.* 1983, Jaworski i Dietla 1979), a absorpcja promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej długości fali powoduje przejścia pomiędzy tymi poziomami, czyli reorientację momentów magnetycznych niesparowanych elektronów.

Aby nastąpiło przejście musi być spełniony warunek rezonansu wyrażony równaniem (XVII):

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B \quad (\text{XVII})$$

gdzie: ΔE - różnica energii między poziomami, h - stała Plancka, ν - częstość promieniowania mikrofalowego (MHz), B - indukcja elektromagnetyczna (mT), μ_B - magneton Bohra dla elektronu równy $9,273 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$, g - czynnik rozszczepienia spektroskopowego (współczynnik magnetogiryczny) dla swobodnego elektronu równy $g_e = 2,002319$.

Pomiary metodą EPR wykonałem za pomocą spektrometru Bruker EPS-300 wyposażonego w układ do kontroli temperatury próbki, umożliwiający rejestrację widm podczas rozmrażania próbek. Próbki były przemiatane polem o mocy mikrofalowej 1 mW i amplitudzie modulacji 0,3 mT, w zakresie 325 - 345 mT.

Analizę otrzymanych widm EPR oparłem o występujące w spektrometrii EPR zjawiska; (i) zależności wartości współczynnika g od otoczenia chemicznego niesparowanego elektronu (ii) powstającej pod wpływem magnetycznych jąder otoczenia tzw. struktury nadsubtelnej.

Analiza widm EPR została poparta symulacją komputerową za pomocą programu autorstwa Dr. D. R. Dulinga z NIEHS LMB National Institutes of Health, USA (Duling 1992).

4.1.5. Obliczenia energii stabilizacji i potencjałów jonizacji wybranych rodników

Energie stabilizacji ($E_s(R\cdot)$) i potencjały jonizacji ($IP(R\cdot)$) wybranych rodników α -aminoalkilowych w fazie gazowej obliczyłem wg. wzorów (XVIII) i (XIX) (Burkey *i in.*, 1983, Fossey *i in.*, 1995).

$$E_s(R\cdot) = [\Delta H_f^0(CH_3\cdot) - \Delta H_f^0(R\cdot)] - [\Delta H_f^0(CH_3-H) - \Delta H_f^0(R-H)] \quad (XVIII)$$

$$IP(R\cdot) = \Delta H_f^0(R^+) - \Delta H_f^0(R\cdot) \quad (XIX)$$

gdzie: ΔH_f^0 - standardowe entalpie tworzenia odpowiednich inywiduów - rodników $R\cdot$ i $CH_3\cdot$, kationu R^+ oraz cząsteczek $R-H$ i CH_3-H [kcal mol⁻¹].

Wartości odpowiednich standardowych entalpii tworzenia obliczyłem za pomocą programu komputerowego HyperChem[®] 4.5 produkcji Hypercube, Inc. (Kanada). Stosując półempiryczną metodę chemii kwantowej AM1¹ (Dewar *i in.*, 1985, Dewar i Dieter 1986, Steward 1990, HyperChem 1994).

¹ Metoda AM1 była parametryzowana przez jej twórców do entalpii tworzenia wyznaczonych eksperymentalnie dla szeregu związków. Poszukiwane entalpie tworzenia są obliczane poprzez odjęcie sumy entalpii atomowych od całkowitej energii cząsteczki (Dewar *i in.* 1985, Dewar i Dieter 1986, Steward 1990, HyperChem 1994).