

## التراخي المغناطيسي للبروتون في محاليل الغليسيرين المائية المحتوية على شاردة المنغنيز الثنائية

الدكتورة نجوى حداد

(قبل للنشر في 1995/10/8)

### □ الملخص □

سرعة الارتخاء المغناطيسي النووي لبروتون الماء  $1/T1$  هو عبارة عن تابع لتركيز "d5-glycerol" في المحاليل المائية لشاردة المنغنيز الثنائية عبر مجال لقوى الحقل المغناطيسي المعادلة لترددات بروتون "لارمور" بين 0.01 و 38 ميغا هرتز. تحلل البيانات من خلال معادلات "سولومون، بلويمبرغن ومورغان" التي يتبين بأنها كافية لتعطيل بيانات الارتخاء على كامل مدى قوى الحقل ونسب التركيز المدروسة وتؤمن هذه البيانات مرجعاً مفيداً حول اعتماد التراخي المغناطيسي المحرض بواسطة شاردة المنغنيز الثنائية في الأنظمة المائية على اللزوجة ومقارنة مفيدة مع التراخي المحرض بواسطة شاردة المنغنيز الثنائية ذات الارتباط الجزيئي الضخم، حيث تصانف النظرية نجاحاً أقل.

مدرسة في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Proton Magnetic Relaxation in Aqueous Glycerol Solutions Containing Manganese(II) Ion

Dr. Najwa HADDAD\*

(Accepted 8/10/1995)

### □ ABSTRACT □

*The proton nuclear magnetic relaxation rate  $1/T_1$  is reported as a function of  $d_5$ -glycerol concentration for aqueous manganese(II) ion solutions over a range of magnetic field strengths corresponding to proton Larmor frequencies between 0.01 and 38 MHz. The data are analyzed in terms of the Solomon, Bloembergen and Morgan equations which are found to be sufficient to account for the relaxation data over the field and concentration ranges studied. These data provide a useful reference for the viscosity dependence of manganese(II)-ion-induced magnetic relaxation in aqueous systems and a useful comparison with macromolecule bound manganese(II)-ion-induced relaxation where the theory is less successful.*

---

\* Lecturer at Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

## المقدمة:

حيث يتم اختيار النظرية عادة من خلال تغيير درجة الحرارة وقوة الحقل المغناطيسي [10]، وبما أن درجة الحرارة قد تغير عدداً من العوامل التي تؤثر سوية على التراخي فإننا نورد هنا بيانات، الغرض منها مرجعي بشكل رئيسي، حول مدى اعتماد التراخي المغناطيسي النووي لبروتون الماء الذي تحرضه  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  على الحقل المغناطيسي حيث يتم تغيير لزوجة العينة بإضافة "d5-glycerol" تحت درجة حرارة ثابتة كما يمكن الاستفادة من هذه البيانات للمقارنة مع أنظمة المنغنيز ذات الارتباط الجزئي الضخم حيث تكون الصعوبات الناجمة عن قلة التماثل مهمة ومميزة.

وعلى الرغم من كونها معروفة على نطاق واسع، نوجز، ولسهولة المراجعة معادلات التراخي ذات العلاقة. ويمكن كتابة معدل التراخي لبروتونات الماء في النسق الكروي الأول لشاردة المنغنيز كما يلي:

قد يعطي التراخي المغناطيسي النووي في الأنظمة البارامغناطيسية معلومات بنيوية وديناميكية حول محيط المركز البارامغناطيسي [1-4]، وتستخدم الكواشف البارامغناطيسية على نطاق واسع في التطبيقات العالية التواتر للرنين المغناطيسي النووي NMR [5-6]، إلا أن هناك اهتمام إضافي أيضاً في تراخي بروتون الماء كأحد سبل التحكم بالتباين في الصور المغناطيسية، وقد أجري هذا العمل للتوصل إلى فهم أفضل لشاردة المنغنيز الثنائية، وهو كاشف شائع الاستعمال، ولتأمين مجموعة من البيانات تستخدم كمرجع.

وقد طورت النظرية المستخدمة عادة لفهم التراخي البارامغناطيسي لبروتونات المنيبات من قبل "سولومون وبلويمبرغن ومورغان" [7،8،9] وهي ملائمة للمركبات البارامغناطيسية ذات التماثل التكعيبي، وتتوفر بيانات موسعة عن  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$



$$\frac{1}{T_{im}} = \frac{2}{15} \frac{2\gamma_i^2 g^2 \beta^2 S(S+1)}{r^6} \left[ \frac{3\tau_c}{1 + \omega_i^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right] + \frac{2}{3} S(S+1) \frac{A^2}{\hbar^2} \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_s^2 \tau_c^2} \right] \quad (1)$$

بين العزوم المغناطيسية المتفاعلة، "A" ثابت التراوح الدقيق بين النواة والإلكترون، و  $\hbar$  هو ثابت بلانك مقسوماً على  $2\pi$ ، وتعطي العلاقات التالية المدد الزمنية للإرتباط:

حيث  $\gamma_I$  هي نسبة المغنطة الجيروسكوبية النووية للبروتون،  $\beta$  وحدة بو للعزم المغناطيسي،  $g$  العامل  $g$  للإلكترون،  $S$  العدد الكمي لمغزل الإلكترون لنظام مغزل الإلكترون،  $\omega_s$  و  $\omega_I$  تردد لارمور للنواة ومغازل الإلكترون على التوالي "I" المسافة

$$\begin{aligned} \tau_c^{-1} &= \tau_{\alpha}^{-1} + \tau_R^{-1} + \tau_s^{-1} \\ \tau_e^{-1} &= \tau_{\alpha}^{-1} + \tau_s^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

مدى بقاء الإلكترون ضمن النسق الكروي الأول للشاردة البارامغناطيسية. ويمكن وضع المعدل النموذجي لإرتخاء الإلكترون كما يلي [8]:

حيث  $\tau_R$  هو زمن الارتباط الدوراني لمركب شاردة الماء،  $\tau_s$  زمن ارتخاء مغزل الإلكترون بعد تقريبيه من أجل استعمالاتنا إلى مغزل الإلكترون  $T_I$ ، و  $\tau_{\alpha}$  متوسط

$$\tau_s^{-1} = B \tau_v \left[ \frac{1}{1 + \omega_s^2 \tau_v^2} + \frac{1}{1 + 4\omega_s^2 \tau_v^2} \right] \quad (3)$$

لمعدد المعدن إلى تزاوج جملة ارتخاء بروتون الماء بالمركز البارامغناطيسي من خلال العلاقة التالية:

حيث  $B$  هو ثابت يميز قوة التفاعل الدافع إلى ارتخاء مغزل الإلكترون والذي تتميز تقلباته بمدى الارتباط  $\tau_v$ ، ويؤدي التبادل الكيميائي بين الماء والتركيزات المنخفضة

$$\frac{1}{T_I} = \frac{1}{T_{I0}} + \frac{q[Mn^{2+}][H_2O]}{T_{Mn} + \tau_{\alpha}} \quad (4)$$

ويشير القوسان المربعان إلى التركيزات الجزيئية [11].

حيث  $(1/T_{I0})$  هو معدل إرتخاء الماء الداخلي من المنغنيز،  $q$  عدد جزيئات الماء في النسق الكروي الأول لشاردة المنغنيز



## القسم التجريبي:

تم الحصول على "d5-glycerol" من شركة ميرك "Merck Isotopes Inc." بنسبة 98.30% هيدروجين ثقيل "ديوتريوم" في مراكز الميثيلين وتم تحضير مجموعة محاليل مائية تتراوح نسبة الغليسيرين فيها بين 15% و 75% وزناً وذلك باستخدام محلول كلور المنغنيز المائي "Mn C12" 0.146mM، في حين تم تحضير مجموعة ثانية باستخدام ماء منزوع الشوارد للمكون المائي. واستخدمت البيانات المستخلصة من المحاليل الديامغناطيسية لتصحيح محاليل المنغنيز من حيث اسهاماتها الديامغناطيسية في عملية التراخي وقياس اللزوجة المطلقة.

أجريت عمليات قياس لزوجة المحاليل باستخدام مقاييس لزوجة كينماتية طراز "كانون-فينسك"، (Canon-Fenske) أما عمليات قياس الكثافة بالنسبة للتحويل إلى اللزوجة المطلقة فقد أجريت بواسطة حوالة حجمية 3 مل معبيرة.

أخذت قياسات معدلات تراخي شبكية مغزل البروتون المذيب 8.3% عبر مجال لقوى الحقل المغناطيسي المعادلة لترددات بروتون "لارمور"  $^1\text{H}$  بين 0.01 و 38 ميغاهرتز بواسطة قياس طيف دوراني وبإستخدام مخطط لكشف صدى

المغزل [12]، وقد حددت كل المعادلات بانحراف معياري أقل من 2% وكانت منحنيات تلاشي المغنطة أسية ضمن هذا التحديد، وقد جرت مطابقة هذه البيانات مع النظرية باستخدام روتين أحادي الاتجاه منفذ على جهاز كومبيوتر "VAX-11-780".

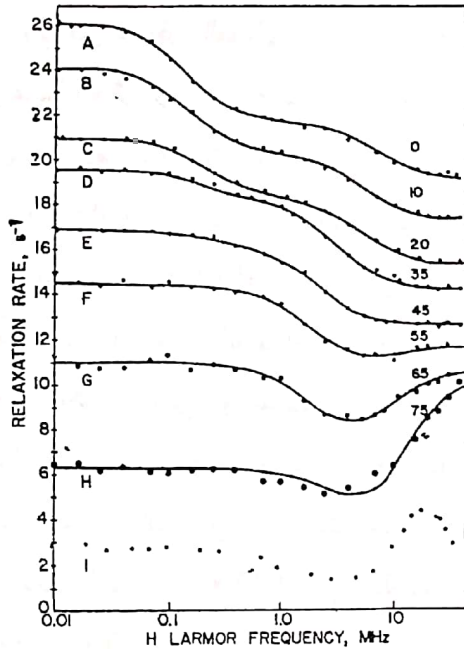
## النتائج والمناقشة:

يوضح الشكل (1) الاسهام البارامغناطيسي في تشتت التراخي المغناطيسي النووي (NMRD) لاجمالي عدد البروتونات بالنسبة لكل من محاليل "d5-glycerol"، المنحنيات "A-H". حيث يتبين أن اعتماد التراخي المغناطيسي النووي للبروتون على الحقل عند نسب التركيز العالية للغليسيرين مماثل للتراخي الذي يلاحظ في العديد من أنظمة Mn-protein مثل ذلك الذي يوضحه المنحني "I" لمحلول مصال الألبومين البقري.

تلاحظ تبدلات في كل من عمليتي الإسهام الدقيقة والثنائية الأقطاب في التراخي المحرض بواسطة Mn(II) عندما تأخذ نسب تركيز "d5-glycerol" بالتزايد من صفر إلى 45% وزناً، حيث يأخذ تشتت التراخي الدقيق عند الحقول المنخفضة بالانتقال إلى ترددات أعلى مع ازدياد اللزوجة في حين يأخذ مقداره بالتناقص، كما

”glicerol إلى 45% وزناً تصبح عمليتا الإسهام هاتان في تشتت التراخي غير منفصلتان.

يلاحظ أن الإسهام الثنائي الأقطاب في الحقول العالية ينتقل إلى ترددات أخفض مع تزايد اللزوجة في حين أن مقداره يأخذ بالازدياد، وعند وصول نسبة تركيز d5-



الشكل(1): معدل الارتخاء المغناطيسي النووي لبروتون الماء كتابع لقوة الحقل المغناطيسي.

12.0، (C) 14.0، (B) 16.0، (A) 18.0. أما بالنسبة للمنحني (I) فيتوجب إضافة 9.0. إن بيانات المنحنيات A-H معالة جيداً بالمعادلات (1) - (4) وقد استخدمت البارامترات الأكثر مطابقة والمخصصة في الجدول (1) لحساب المنحنيات المبينة في الشكل "1"، أما التحولات في تشتت التراخي في الحقل المنخفض المرافقة لتزايد تركيز "d5-glycerol" فيعلها التناقص في زمن ارتخاء الإلكترون الناجم عن ازدياد "τ<sub>v</sub>" مع تزايد اللزوجة. ويعمل تحولات انعطاف

متملاً بتردد لامور للبروتون في المحاليل المائية 0.146mM ضمن كلور المنغنيز MnCl<sub>2</sub> وبمعدلات تركيز مختلفة "d5-glycerol" عند 286K. الأرقام على يمين كل منحنى تدل على نسب تركيز "d5-glycerol" معبر عنها كنسبة مئوية من الوزن. يجب طرح المقادير التالية من كل مجموعة بيانات للتحويل إلى التنظيم الشاقولي المستخدم لعرض البيانات: (H) 2.0، (G) 5.0، (F) 8.0، (E) 10.0، (D)

الحقل العالي باتجاه الحقل المنخفض التزايد في "τ<sub>R</sub>" كما تشير اجراءات المطابقة إلى تزايد "τ<sub>ex</sub>" بازدياد اللزوجة.

لقد تبين لنا أنه لا يمكن التوصل إلا إلى تطابق نوعي فقط مع البيانات في المحاليل التي تحتوي على أكثر من 45% من وزنها "d5-glycerol" وذلك من خلال تعديل بارامترت زمن الارتباط حيث يتوجب تعديل البارامتر q أيضاً للتوصل إلى أفضل تطابق. وقد لوحظ أيضاً عند أعلى حد للزوجة تمت دراسته بأن تبدلات هامة تطرأ على البارامتر B، وعندما تصل نسبة تركيز الغليسرين إلى حد أعلى من 45% وزناً يأخذ معدل تراخي بروتون الماء بالتزايد مع ارتفاع قوة الحقل عندما يكون التردد المعادل لتردد لارمور أعلى من 7 ميغاهرتز، وكثيراً ما يلاحظ هذا السلوك في حالة المنغنيز نو الارتباط الجزيئي الضخم كما يتبين من المنحني "I" في الشكل "1". وقد أجريت مناقشات مستفيضة لهذه المشاهدة [13] والتي تنشأ عند سيطرة زمن تراخي الإلكترون على زمن الارتباط وبما أن المعادلة (3) تبين أن زمن تراخي الإلكترون قد يعتمد على الحقل أيضاً بحيث يتزايد بازدياد قوة الحقل فإن زمن الارتباط عند هذه النقطة من

الحقل يغدو معتمداً على الحقل حيث يستمر المعدل الملحوظ لتراخي البروتون بالتناقص حتى يدفع به مخرج الحد الأول من المعادلة (1) للتدني نحو الصفر.

يتضح من التوافق بين البيانات والمنحنيات التي جرى حسابها والموضحة في الشكل "1" بأن المعادلات (1) - (4) تعطي توصيفاً لتراخي بروتون المنيب عبر مجال لا بأس به من درجات اللزوجة وقوة الحقل المغناطيسي، كما يبين ملخص البارامترات الوارد في الجدول (1) التبدلات التي تطرأ على المدد الزمنية للارتباط "τ<sub>R</sub>" حيث تعطل "τ<sub>ex</sub>" معظم التبدلات الطارئة على التراخي المغناطيسي المحرض بواسطة الغليسرين، لذا يبدو أن المعادلة رقم "3" هي الأكثر تقارباً من العمل الحالي حيث يحافظ المركب المعدني على تماثله إلى حد كبير (14-15-16) وحيث يبدو أن حد "Redfiled" ينطبق على نظام مغزل الإلكترون. وتوحي التبدلات في البارامترات "q" و "B" عند نسب التركيز العالية للغليسرين بأن بعض الماء قد أزيح من النسق الكروي الأول بواسطة الوظيفة القلوية للغليسرين مما يؤدي إلى تشوهه في حقل الارتباط.



الجدول (1): البارامترات المطابقة بناء على معادلات 'سولومون، بلويمبرغن ومورغان'.

Curve	Weight % d5-glycerol	Absolute viscosity (cP)	q	$10^{12} \tau_R$ (s)	$10^{12} \tau_v$ (s)	$10^{12} \tau_{ex}$ (s)	$10^{12} B$ (s <sup>2</sup> )
A	0	1.20	6	38	3.6	0.6	2.8
B	10	1.52	6	46	4.3	0.4-2.4	2.8
C	20	1.95	6	51	5.8	2.7	2.8
D	35	3.34	6	94	6.2	7.1	2.8
E	45	5.25	5	140	6.5	9.0	2.8
F	55	8.77	4.6	250	14	9.9	2.8
G	65	17.2	3.8	560	20	8.2	3.8
H	75	46.6	4.3	27..	25	11	7.8

ملاحظة: لأجل كل تراكيز "d<sub>5</sub>-glycerol"  $\tau = 2.77 A^\circ$ ;  $(A/h) = 0.82 \text{MHz}$

الماء بأكمله [22]، وتوحي التبدلات في "q" و "B" بأن الماء يحل محل الغليسيرين في النسق الكروي الأول لشاردة المنغنيز الثنائية وعمليات التعويض هذه لأحد الكحوليات المتعددة عند نسب التركيز العالية ليست بعيدة عن المنطق على الرغم من عدم وجود دراسات واقية لها حيث أن هذا التعويض سيؤدي إلى اضطراب في تماثل المركب يضمننا أمام مشكلة استكمال الدراسة والتحليل من خلال المعادلات (1) - (4)، كما يوحي هذا التوافق الجيد الذي تم الوصول إليه مع بعض التعديلات على البارامترات الحاصلة طفيفة إذا ما قورنت بحالات أخرى بنلت من أجلها جهود معانلة ولك بدرجة أقل من التوافق.

إن تطبيق نظرية "سولومون، بلويمبرغن ومورغان" على مجال واسع من قوى الحقل في أنظمة تشتمل على تحريك

إن التبدلات في المدد الزمنية للارتباط المستخلصة من هذه الدراسة قد تؤدي إلى توصيف ديناميكي دقيق للمحلول [17]، حيث يبدو اعتماد زمن الارتباط الدوار على اللزوجة الملخص في الجدول (1) قريباً جداً من المتوقع [18، 19، 20، 21]، أما زمن التبادل فلا يتحدد جيداً عند نسب التركيز المتدنية للغليسيرين لأنه أكبر بكثير من أن يكون نو مغزى في المعادلة رقم (2) واصغر كثيراً من أن يكون نو مغزى في المعادلة رقم (4)، إلا أنه يصبح أكثر أهمية عند نسب التركيز العالية حيث تبين أن هذه النزعة تتوافق مع تباطؤ انتشار الماء أو البروتون باتجاه المركز البارامغناطيسي عند ازدياد اللزوجة. وقد خلصت دراسات أخرى إلى أن حادثة التبادل ذات الأهمية بالنسبة لمشكلة التراخي هذه هي عبارة عن تبادل لجزيء



المحافظة إلى حد كبير على التماثل، ويمكن في مثل هذه الحالة وصف البيانات جيداً من خلال النظرية وهي نتيجة تؤيد وجهة النظر القائلة بأن اضطراب تماثل حقل الارتباط يساهم في قصور النظرية في الحقل المنخفض عند تطبيقها على الأنظمة ذات الجزيئات الضخمة، أما في الأنظمة التي فيها تحرك أكبر من ذلك المدروس هنا فإن الصيغة المستخدمة لتراخي مغزل الإلكترون قد تكون أيضاً غير كافية.

الشوارد البارامغناطيسية لم يلاقي في كثير من الأحيان نجاحاً في الصياغة الدقيقة لذلك الجزء من مجموعة البيانات الخاص بالحقل المنخفض، ومن بين التفسيرات المتداولة لهذا القصور هو الاضطراب في التماثل التكميبي لترابط شاردة الماء السداسية، وقد لاحظنا في هذه الدراسة تراخياً لبروتون الماء محرضاً بـ  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  عبر مجال واسع من قوى الحقل المغناطيسي حيث يتزايد تقييد حركة الشاردة ولكن مع

## REFERENCES

## المراجع

1. R. A. DWEK, "Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry: Applications to Enzyme system", Oxford Univ. Press (Clarendon< London/New York, 1973.
2. D. R. BURTON, S. FORSEN, G. KARLSTROM, and R. A. DWEK, Prog. Nucl. Magn, Reson. Spectrosc. 13, 1(1979).
3. S. H. KOENIG, R. D. BROWN III, D. ADAMS, D. EMMERSON, and C. G. HARRISON, Invest. Radiol. 19, 76(1984).
4. S. H. KOENIG, R. D. BROWN III, Magn. Reson. Med. 1, 478(1984).
5. O. JARDETZKY and G. C. K. ROBERTS, "NMR in Molecular Biology", Academic Press, new York, 1981.
6. A. S. MILDVAN, J. GRANOT, G. M. SMITH, and M. N. LIEBMAN, Adv. Inorg. Biochem. 2, 211(1980).
7. O. SOLOMON and N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. 99, 559(1955).
8. N. BLOEMBERGEN and L. O. MORGAN, J. Chem. Phys. 34, 842(1961).
9. I. SOLOMON and N. BLOEMBERGEN, J. Chem. Phys. 25, 261(1956).
10. R. HAUSER and F. NOACK, Z. Phys. 182, 93(1964).
11. Z. LUZ and S. MEIBOOM, J. Chem. Phys. 40, 2686(1964).
12. K. HALLENGA and S. H. KOENIG, Biochemistry 15, 4255(1976).
13. S. H. Koenig, R. D. BROWN III, and J. STUDERBAKER, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 36, 551(1971).
14. N. BENETIS, J. KOWALEWSKI, L. NORDENSKILOD, H. WENNERSTROM, and P. O. WESTLUND, Mol. Phys. 48, 329(1983).
15. M. BUBENSTEIN, A. BARAM, and Z. LUZ, Mol. Phys. 20, 67(1971).
16. S. H. KOENIG and R. D. BROWN III, Nato Adv. Summer Institute on ESR and NMR of Paramagnetic species in Biological and Related Systems, 1979, pp. 89-115.
17. S. D. KENNEDY, M. S. thesis, University of Minnesota, Minneapolis, 1984.
18. G. STOKES, Trans, Cambridge Philos. Soc. 9,5(1956).
19. A. EINSTEIN, "Investigations of the Theory of the Brownian Movement", pp. 19-34. Dover, New York, 1956.
20. P. DEBYE, "Polar Molecules", Dover, New York, 1929.
21. R. T. BORE and R. KIDEL, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 13, 319(1982).
22. T. J. SWIFT and R. E. CONNICK, J. Chem. Phys. 37, 307(1962).