

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Seyma Alcicek

Tytuł: Magnetyczny rezonans jądrowy w zerowym i ultraniskim polu magnetycznym na potrzeby analizy chemicznej i biochemicznej

Magnetyczny rezonans jądrowy (MRJ) w zerowym i ultraniskim polu magnetycznym (ZUM) umożliwia na analizę ewolucji spinowej jąder atomowych w nowych warunkach doświadczalnych. W przeciwieństwie do konwencjonalnych, tj. realizowanego w bardzo silnym polu, badań MRJ, w którym dominują oddziaływania spinowe z polami zewnętrznymi, spektroskopia ZUM MRJ jest prowadzona w warunkach dominujących oddziaływań spinowo-spinowych. Bezpośrednia obserwacja wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań spinowych, dostarczająca cennych informacji o strukturach molekularnych, a zatem umożliwia bardzo precyzyjną analizę (bio-)chemiczną.

W niniejszej rozprawie przedstawiono badania ZUM MRJ, które są istotne z punktu widzenia wielu dziedzin współczesnej nauki i techniki (np. chemii i nauk przyrodniczych, ale także rolnictwa i przemysłu farmaceutycznego). Nowe możliwości tej techniki zostały w pracy osiągnięte poprzez rozwój metody i jej połączenie z różnymi innymi technikami doświadczalnymi. Otworzyło to pole do badań z zakresu fizyki, chemii i biochemii/biologii.

Po wprowadzeniu opisu teoretycznego zjawiska MRJ, w tym w szczególności jego wersji zero- i niskopolowej, pierwsza autorska część rozprawy poświęcona jest kompleksowemu badaniu grupy organicznych związków fosforu. Ze względu na 100% abundancji izotopu fosforu o spinie $1/2$ (^{31}P), związki fosforoorganiczne pozwalają na osiągnięcie wysokiej polaryzacji termicznej (polaryzacja w stałym polu magnetycznym), a co za tym idzie dużej amplitudy obserwowanych sygnałów MRJ. Pozwala to na bardzo precyzyjną analizę chemiczną związków bez konieczności ich kosztownego znakowania izotopowego. Badania obejmują kluczowe metabolity białek, w tym w szczególności mocznik i aminokwasy. W tych badaniach analizowana jest również rola rozpuszczalnika, demonstrująca się poprzez proces wymiany chemicznej. W innych oryginalnych badaniach przeprowadzonych w ramach pracy postanowiono przezwyciężyć problem niskiej polaryzacji termicznej próbek (polaryzacja termiczna sięga zaledwie 10^{-4} nawet w najsilniejszych polach) przez wykorzystanie techniki hiperpolaryzacji indukowanej parawodorem (HIP). Pozwala ona na zwiększenie poziomu polaryzacji o kilka rzędów wielkości. W rozprawie, technikę HIP wykorzystano w badaniach pochodnych związków ^{15}N -pirydyny, których sygnały, z uwagi na bardzo niską abundancję ^{15}N , są niewykrywane przy użyciu polaryzacji termicznej. Hiperpolaryzacja pozwoliła na precyzyjne analizy chemiczne tych związków, które są niezwykle istotne ze względu na swoje właściwości przeciwdrobnoustrojowe, przeciwwirusowe i przeciwnowotworowe. W pracy przedstawiono również pierwsze w historii pomiary widm zeropolowego MRJ nikotynamidu, który został hiperpolaryzowany techniką HIP. Wyniki te otwierają szerokie pole do badań wielu cząstek biochemicznych.

W rozprawie przedstawiono także badania realizowane przy użyciu nowopowstałej techniki hiperpolaryzacji HIP opartej na wymianie chemicznej protonów pomiędzy parawodorem a interesującą molekułą. Dzięki temu podczas hiperpolaryzacji nie dochodzi do zmiany samej molekuły. Technika ta została wykorzystana do precyzyjnych analiz takich molekuł biologicznych jak mocznik, glicyna, amon i glukoza.

Ostatnia część rozprawy poświęcona jest relaksometrii ZUM MRJ, która jest wykorzystywana do badania środowiska molekularnego. Cel ten jest realizowany poprzez monitorowanie właściwości obserwowanych sygnałów MRJ, w tym w szczególności analizy amplitudy i szerokości obserwowanych pików. Chociaż w badaniach wykazano silny wpływ tlenu paramagnetycznego na czas życia polaryzacji

molekularnej, nie uniemożliwiło to pierwszych w historii badań relaksometrycznych MRJ ludzkiej krwi. Wynik ten może mieć ogromne znaczenie dla dalszych zastosowań tej techniki w biologii i medycynie.

Rozprawa przedstawia szerokie i interesujące badania w powstającej dziedzinie zero- i nieskopolowego MRJ. Z uwagi na swój pionierski charakter, stanowi ona również podstawę dla przyszłych badań prowadzonych w (bio-)chemii, a być może również w biologii i medycynie.