

55 години електронен магнитен резонанс в България. Минало, настояще и бъдеще*

Н. Д. Йорданов

*Институт по катализ, Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, блок 11, 1113 София
Факс: 02-9712967, ел. поща: ndyep@bas.bg*

Постъпила на 16.06.2016 г.

* актуализиран вариант, вж. Химия и индустрия 78 (2007) 18

Експериментално спектроскопията на електронния парамагнитен резонанс (ЕПР) бе открита през 1944 г. [1], а една година по-късно – и тази на ядрения магнитен резонанс (ЯМР) [2]. Следващите 10–15 години се характеризират с бурно развитие и на двете области, основно в методично отношение. В този период бе открит и методът на електронно-ядрения двоен резонанс (ЕНДОР) [3], представляващ комбинация от ЕПР и ЯМР. Изследванията с тях се провеждаха главно във областта на физиката и химията, а от 1956 г. и на биологията. По-нататък, от началото на 60-те години на 20-ти век методът на ЕПР спектроскопията се наложи в изследвания на веществото, благодарение на изключителната си селективност да регистрира само парамагнитни субстанции, при това с висока чувствителност достигаща до 10^{10} спина. В първите десетина години наличните ЕПР спектрометри бяха собствени разработки на изследователите, а около 1955–1957 г. се появиха и първите фирмени спектрометри на „Varian“ (САЩ) и „JEOL“ (Япония). Това бе началото на широкото приложение на ЕПР спектроскопията.

Началото

В България необходимостта от изследвания с ЕПР бе осъзната за първи път от страна на биолози през 1962 г. В онези години, обаче, бе невъзможно да се закупи спектрометър не само заради ограничени финанси, но и поради наложеното на България ембарго от страна на Западна Европа и САЩ за внос на електронни елементи или апарати, свързани с евентуално военно предназначение, в съответствие с така наречената комисия КОКОМ (COCOM: CO-ordinated COmmittee for Multilateral export control). По тази причина биолозите избраха друг път. Те се обърнаха към директора на Физическия институт (ФИ) на Българска академия на науките (БАН), по това време акад. Георги Наджаков, с молба да бъде конструиран такъв спектрометър в България. В резултат бе решено да се

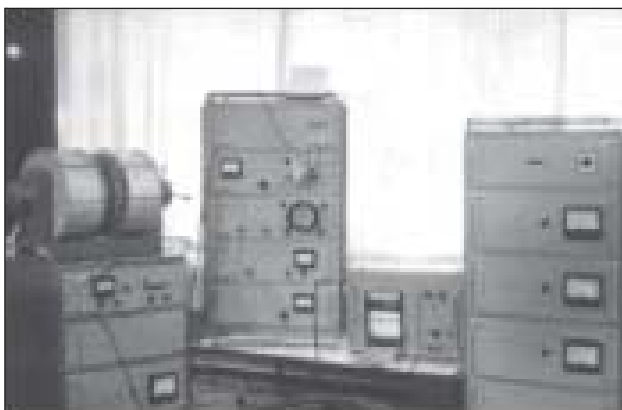
изработят два спектрометъра, един за биологични и втори за физически изследвания. За реализиране на задачата като главен конструктор бе определен инж. Александър Малиновски, който бе работил в хидрометеорологичната станция (ХМС, сега Национален институт по метеорология и хидрология, НИХМ) на БАН и имаше опит с микровълнова техника. Той започна работа по конструирането на спектрометрите с помощта на научен сътрудник (н.с.) Груйчо Стайнов от ФИ БАН и физика Никола Йорданов (Централна биохимична лаборатория, ЦБХЛ БАН). Създадената група нямаше никаква информация към онзи момент както по отношение на апаратурата, така и за теорията на метода, т.е. започна се от ниво „нула“. След две години, през 1964 г., в резултат на усилена работа първият български ЕПР спектрометър беше готов. Наличието на ЕПР спектрометър, с което се поставяше началото на изследвания с него у нас, бе забележителен момент в историята на българската научна общност и той бе отбелязан с кратка статия, публикувана във вестник „Вечерни новини“ (бр. 3884 от 29 февруари 1964 г.). Факсимиле на тази статия е представено на фигура 1. За историята на фотографията са запечатани Ал. Малиновски и Н. Йорданов при работа със спектрометъра. На фигура 2 е показан и самият новоконструиран апарат.

Забележителен факт за онези времена бе, че изцяло конструираните с радиолампи спектрометри работеха при дължина на вълната 10 cm (3 GHz, S-диапазон), докато мнозинството от останалите апарати по света работеха при дължина на вълната 3 cm (9 GHz, X-диапазон). От научна гледна точка, на въпроса „Защо тези спектрометри бяха конструирани да работят в S-диапазона“, отговорът беше, че те са предназначени за работа с биологични обекти, съдържащи значителни количества вода. Известно е, че водните проби абсорбират много по-малко микровълнова енергия в S-отколкото в X-диапазона. Следователно тези спектрометри бяха много по-удобни за работа с биологични проби. Наис-



Фиг. 1. Факсимиле на статията, публикувана във в. „Вечерни новини“ (бр. 3884/29.02.1964), информираща за построяването на първия ЕПР спектрометър в България.

тина, при работа с плоски кювети с размери $10 \times 20 \times 2.5$ mm, обемът на пробата достигаше до 0.5 ml. Истинското обяснение обаче бе друго. Поради действието на ембаргото КОКОМ спрямо България в онези години, ние бяхме в състояние да работим от една страна само с клистроци, произведени от фирмата Тунгсрам (Унгария) и предназначени за работа в S-диапазона, а от друга, достъпните за нас микровълнови елементи бяха само диоди, които ни бяха доставени от бракувани американски радарни. По тази причина разработените от нас спектрометри бяха от „проходен, хомодинен“ тип, без атенуатор и изолатор. Ролята на атенуатор се изпълняваше от малка антена, вмъквана на различна



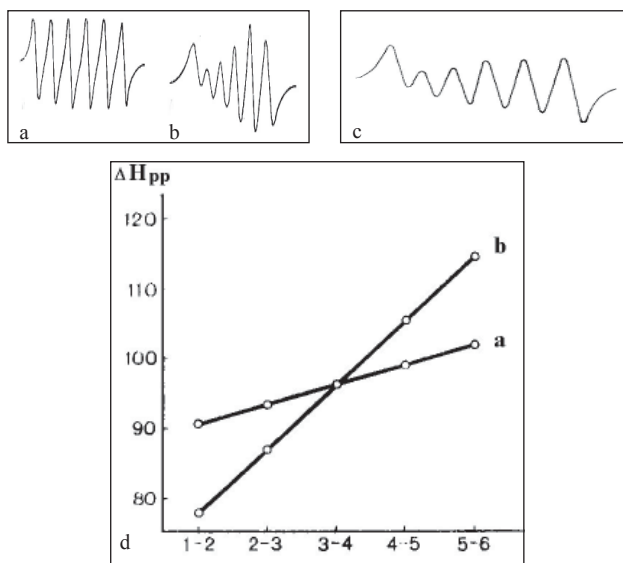
Фиг. 2. Външен вид на първия български ЕПР спектрометър.

дълбочина в резонатора, и по този начин „облъчваща“ пробата с необходимата, но неизвестна по величина енергия. От друга страна, връзката на резонатора с диода се реализираше с една намотка, вкарана в резонатора. С въртене на тази намотка в положение между успоредна и перпендикулярна ориентация спрямо магнитната компонента на микровълновото лъчение се осигуряваше необходимата мощност, падаща на диода, за работа в линейната част на волтамперната му характеристика.

И така, само двадесет години след откриването на метода, може да се приеме, че 1964 година е началната година на ЕПР изследванията в България, с което могат да се похвалят малко страни в света.

Първите стъпки

Съгласно решението, взето при договарянето между директорите на ИФ БАН и ЦБХЛ БАН за конструиране на ЕПР спектрометрите, през 1964 г. в България се оформиха два изследователски центъра – първият в Института по физика БАН и вторият в ЦБХЛ БАН. Двата центъра започнаха независими изследвания. Главният конструктор Ал. Малиновски и Д. Кафалиева (Централна лаборатория по биофизика, ЦЛБФ БАН) започнаха проучвания върху биофизични (основно нативни и фотостимулирани ЕПР сигнали в растения), а вторият (Н. Йорданов и Н. Бакърджиева, Институт по физиология на растенията, ИФР БАН) – предимно ролята на метални йони като растителни регулатори, и методични проблеми. Методичните проблеми се пораждаха от факта, че в тези времена, както бе отбелязано, търговските ЕПР спектрометри работеха предимно в X- и много рядко в Q-диапазона (35 GHz), а спектрометри, работещи в S-диапазона, бяха неизвестни. Това е важно да се отбележи, тъй като синглетните сигнали бяха еднакви по вид както в X-, така и в S-диапазона, докато по-сложните спектри се различаваха по вид. Например, на фигура 3 са показани ЕПР спектрите на аквакомплекс на Mn^{2+} регистриран в X- (фиг. 3a) и S-диапазона (фиг. 3b). Разликата е очевидна и следователно възниква въпросът защо тези два спектъра имат различен вид. Обяснение на този феномен бе намерено в по-силно изразените нелинейни ефекти и по-голямата ширина на отделните свръхфини линии (фиг. 3d) в спектрите регистрирани в S-диапазона в сравнение с тези в X-диапазона. За да се демонстрира коректността на това предположение, за първи път [4] бе проведена симулация на спектрите, регистрирани в S-диапазона (фиг. 3c). Друг пример от това време е изследването на ЕПР спектъра на $MnCl_2$, разтворен във водно-алкохолна смес. Експерименталните ЕПР спектри са показани в лявата страна на фигура 4 [5], а симулираните са в дясната ѝ част. Както се вижда, съвпадението е повече от добро като се има предвид, че в тези времена всички изчисления се правеха точка по точка и на



Фиг. 3. ЕПР спектри на $Mn(H_2O)_6^{2+}$ регистрирани в X (a) и S (b) диапазона; нееквидистантност между линиите в X и S диапазоните (d); симулиран ЕПР спектър в S диапазона (c) [4].

ръка. Получените резултати по-нататък бяха използвани при изучаване окислението на аскорбинова киселина, фотоиндуцирани промени в количеството на Mn^{2+} в растителни тъкани и изолирани хлоропласти, както и при взаимодействието на мангана с гиберелиновата киселина и с хлорхалинхлорид [6].

По-нататъшното развитие на ЕПР спектроскопията в България

Историята на ЕПР в България може и трябва да се маркира с описаното по-долу развитие.

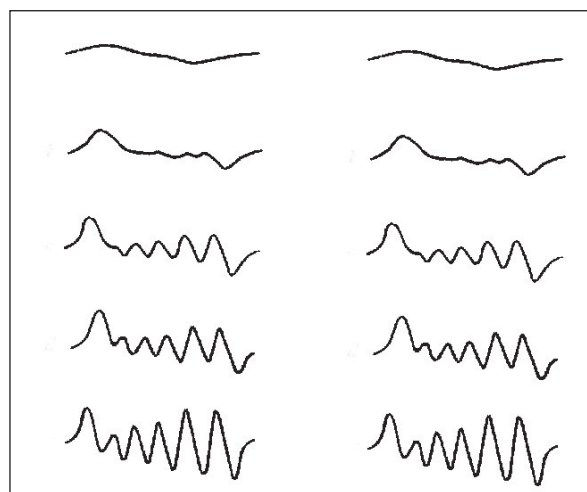
1966 г.

Химическият факултет на Софийския университет закупи един ЕПР спектрометър, модел РЭ1301, произведен в бившия Съветски Съюз. За съжаление този апарат не беше експлоатиран успешно поради слаба операторска квалификация.

Д-р Симеон Ангелов от Института по обща и неорганична химия при БАН успя да построи ЕПР спектрометър, използвайки фабрично готови блокове и произведени у нас елементи.

1967 г.

Н. Йорданов бе поканен да организира лаборатория по ЕПР при Института по органична химия (ИОХ) на БАН, който бе осигурил средства за доставка на един ЕПР спектрометър от японската фирма „JEOL“ (модел JES-3BS-X). Той беше второ поколение ЕПР спектрометри на фирмата, работещ в X-диапазона, конструиран по хибридна схема – с радиолампи и транзистори, което беше на световно ниво по това време. С това работата с единия от конструираните у нас ЕПР спектрометри, работещи в S-диапазона, бе закрита.



Фиг. 4. Набор от ЕПР спектри на $MnCl_2$, разтворен в смес на различни съотношения между етанол и вода, регистрирани в S диапазона. Лявата колона представя експериментално регистрирани спектри, първият от които е на разтвор в 100% етанол, а най-долният – в 100% вода. Дясната колона представя съответните симулирани ЕПР спектри [5].

В Химическия факултет на Софийския университет започна преподаване по „Теория и приложение на ЕПР спектроскопията в химията“, първоначално в рамките на курса „Физични методи в органичната химия“, а след няколко години и като отделен курс.

1970 г.

В рамките на създадения Единен център по химия, включващ химическите институти на БАН и Химическия факултет на Софийския университет (ХФ СУ) беше създадена Национална методична лаборатория по ЕПР спектроскопия, включваща както личния състав, така и техниката на ХФ-СУ и ИОХ БАН. Задачите на тази лаборатория включваха развитие на метода посредством интегриране и сервизна и консултантска дейност за популяризиране на изследванията в страната. Предвид отредената специфична роля на Националната методична лаборатория достиженията ѝ ще бъдат разгледани обстойно по-долу.

1972 г.

Централната лаборатория по биофизика БАН закупи един спектрометър, работещ в X-диапазона, произведен в Института за научна апаратура на бившата Германска демократична република. Спектрометърът бе използван първоначално от Д. Кафалиева, а впоследствие и от М. Величкова и М. Бушева за решаване на специфични биофизични и биохимични проблеми.

1973 г.

Същият вид спектрометър беше закупен и за нуждите на Института по физика на БАН. С този спектрометър започна работа Ал. Малиновски. С това ерата на разработените в страната ни спектрометри, работещи в S-диапазона, завърши, но натрупаният опит в конструи-

ктивно и методично направление, както и създаденият кадрови потенциал, бе на значително високо ниво.

1975 г.

Институтът по химическа промишленост (ИХП) закупи един спектрометър от фирмата „Bruker“ (модел ER420, ФРГ) за работа по свои тематики. С този спектрометър работеха Г. Гочев и Е. Ганева. Впоследствие Н. Д. Йорданов бе привлечен като консултант към тази група.

1980 г.

Институтът по обща и неорганична химия на БАН закупи един ЕПР спектрометър от ГДР, работещ в X- и Q-диапазоните. С този спектрометър първоначално работеше С. Ангелов, а впоследствие към него се присъедини и Радостина Стоянова. Спектрометърът беше използван за решаване на задачите на института.

1982 г.

Наличният инструмент на „JEOL“ в Националната методична лаборатория по ЕПР спектроскопия при ЕЦ по химия беше заменен със спектрометър на фирмата „Bruker“ (модел ER200 D SRC). В закупения комплект освен наличието на два микровълнови моста, работещи в X- и Q-диапазоните, бе включена и приставка за ЕНДОР (EN250) изследвания. Трябва да се отбележи, че по това време в кръг с радиус от около 1500 km и център София друга такава апаратура и специално ЕНДОР спектрометър нямаше, а в Западна Европа те бяха не повече от 3 до 5 на брой. Това състояние, специално в Източна Европа, се запази до около 1995 г., а на много места, там където беше закупен, не бе използван целесъобразно.

1983 г.

Секция „Кинетика и катализ“ на ИОХ БАН се отдели и образува Институт по кинетика и катализ (ИКК). Лабораторията по ЕПР на ИОХ също беше включена в състава му.

1986 г.

Ръководството на ИКК реши да се промени структурата на лабораторията по ЕПР, като съставът ѝ се раздели на две – една част остана да изпълнява собствените задачи на лабораторията, а другата продължи да обслужва други секции на института, както и на организации извън системата на БАН. Тъй като лабораторията изпълняваше безотказно сервизните си задължения по отношение на всички колеги, това решение имаше силно деструктивен характер, особено по отношение на започнатите интензивни пионерни изследвания върху развитието на ЕНДОР спектроскопията (виж по-долу). От друга страна това решение позволи известна свобода за разширяване на разработваната тематика.

1987 г.

ЕЦ по химия беше закрит. Този факт, обаче, не попречи на установените в рамките на Националната лаборатория по ЕПР спектроскопия връзки, контакти, взаимодействие и обслужване да съществуват и до настоящия момент.

ЕПР спектрометърът ER420 на ИХП беше подарен на Химическия факултет на Софийския университет. С него смениха работните си места и Г. Гочев и Е. Ганева.

След една успешна серия от изследвания върху комплексите на хром(V), проведени съвместно с Панайот Р. Бончев и Мариана Митева от ХФ на СУ, Ал. Малиновски промени интересите си и премина на работа в Института по електроника на БАН. Със спектрометъра продължи да работи К. Кабасанов от Централната лаборатория по слънчева енергия. Скоро след това, обаче, работата бе преустановена.

1989 г.

В рамките на 26-тия „Колоквиум спектроскопикум интернационале“, проведен в София, лабораторията по ЕПР при ИКК БАН организира като „пост-конференция“ международния симпозиум „Електронен магнитен резонанс на неподредени системи“ (EMARDIS) в г. Правец. С това у нас бе проведена за първи път международна научна среща по тематиката и за първи път бе въведено наименованието електронен магнитен резонанс като събирателно на разновидните методики, основани на резонансната абсорбция на енергия от парамагнитни вещества (ЕПР, ЕНДОР, ЕСЕ).

По инициатива на лабораторията по ЕПР при ИКК БАН беше основано неформално „Българско ЕПР дружество“. В него влизаха членовете на лабораториите на ИКК и ИОНХ БАН и ХФ на СУ „Св. Кл. Охридски“.

По-нататък, лабораториите по ЕПР при ИКК БАН и ХФ-СУ, които бяха основното звено в състава на Българското ЕПР дружество, продължиха да организират и провеждат международния симпозиум „Електронен магнитен резонанс на неподредени системи“ (EMARDIS) на всяка нечетна година.

1991 г.

Беше проведен Втория международен симпозиум „Електронен магнитен резонанс на неподредени системи“ (EMARDIS) в местността „Гьолечица“ в Рила планина.

Лабораторията по ЕПР спектроскопия при ИКК БАН закупи със собствени средства, получени като положителна разлика от проведения II EMARDIS симпозиум, един портативен ЕПР спектрометър (ADANI PS100-X), специално за извършване на рутинни изследвания, както и за обучение на студенти, дипломанти и докторанти.

С. Ангелов от ИОНХ БАН, който работеше върху неорганични обекти, промени интересите си и премина на друга работа. Изследванията бяха успешно продължени и значително разширени от Р. Стоянова основно в две направления: изучаване на структурата на твърдото тяло посредством „спиновни сонди“ (Ni^{3+} , Co^{2+}) и „дефектни“ парамагнитни центрове, получени в резултат на обработка на материалите и изследване на интимните особености на нови структурни разновидности на литий-съдържащи материали, намиращи приложение като електроди за литиеви батерии.

ЕПР лабораторията при Института по биофизика на БАН бе закрыта и колежките работещи със спектрометъра се преориентираха към други изследвания.

1998 г.

От Университета в Стокхолм (Швеция) беше получен един ЕПР спектрометър „Varian E-9“, работещ в X-диапазона. Той, както и една приставка за ЕНДОР изследвания (неизползвана, получена от Университета на Братислава, Словакия), бяха монтирани в ИОХ БАН. Целта бе там да се организира лаборатория предимно за ЕНДОР изследвания. За съжаление, няколко години по-късно авария във водопровода на сградата наводни ЕПР спектрометъра и с това тази лаборатория бе закрыта.

2006 г.

В Института по радиобиология и радиационна защита на Министерството на здравеопазването бе пуснат в действие един мобилен спектрометър („Bruker“,

модел e-scan). С този спектрометър, който е с ограничени възможности, се извършват само анализи по идентифициране на облъчени храни.

2007 г.

Тракийският университет закупи един ЕПР спектрометър („Bruker“, модел EMXmicro). Тази лаборатория, с ръководител проф. дн В. Гаджева, заедно с д-р А. Желева работи интензивно като основните задачи са свързани с биохимични и биомедицински проблеми.

2007–2009 г.

На базата на лаборатория „Електронен парамагнитен резонанс“ при Института по катализ на БАН през 2007 г. бе създаден консорциум, включващ ИК БАН, Института по полимери БАН, Института по криобиология и хранителни технологии към Селскостопанска академия, Тракийския университет в Стара Загора, Университет „Проф. Ас. Златаров“ в Бургас и Българското ЕПР дружество. Целта бе участие в конкурс за финансиране на проекта „Поставяне на основите на „Национален център по ЕПР спектроскопия“ по направление „Изграждане и развитие на специализирана инфраструктура в областта на природните науки“ на Фонд „Научни изследвания“ (ФНИ). Проектът бе финансиран и с отпуснатите средства бе закупен един ЕПР спектрометър от фирмата „JEOL“, модел FA100, за нуждите на Националния център по ЕПР спектроскопия. Този спектрометър, който работи в X-диапазона в температурен интервал 100–500 К, бе пуснат в редовна експлоатация в началото на 2009 година (фиг. 5).



Фиг. 5. Откриване на Националния център по ЕПР спектроскопия на 25 февруари 2008 година.

2010 г.

В ИОНХ БАН бе доставен един нов спектрометър „Bruker“, модел EMX, работещ в X- и Q-диапазона и в широк температурен интервал.

Национална методична лаборатория по ЕПР спектроскопия

Националната методична лаборатория по ЕПР спектроскопия беше основната движеща сила в ЕПР изследванията в страната ни през изминалите години. В съответствие с нейния правилник тя трябваше да:

– извършва сервизни изследвания за нуждите на всички колеги от страната. В тази насока лабораторията изпълняваше по 3000–4000 анализа годишно;

– консултира всички желаещи колеги от страната по отношение на получени резултати или публикувани данни. Това се извършваше и се извършва и понастоящем без никаква облага за консултиращия;

– развива метода както в теоретичен, така и в практически аспект (достиганията в това отношение са дадени по-долу);

– обучава студенти, докторанти и специализанти по курса „Теория и практически приложения на ЕПР“. Лекции и упражнения по ЕПР спектроскопия бяха въведени в Химическия факултет на Софийския университет още през 1967 г. и продължават и до днес. Освен това бяха четени лекции в почти всички университети в страната ни, както и на редовно организирани национални школи за млади учени;

– поддържа високо образован и опитен състав на съответните лаборатории както по отношение на теорията, така и в операторското майсторство.

Дълготрайни насоки на научните изследвания на ЕПР лабораторията при ИК БАН, включително и в рамките на Националната методична лаборатория по ЕПР спектроскопия

Сервизна дейност

В резултат на сервизната дейност на лабораторията по ЕПР при ИК БАН в периода от 1967 до сега са публикувани над 1000 статии на учени от цялата страна, в които са включени данни, получени и тълкувани от членове на лабораторията, но без участието им като съавтори.

Изучаване на структурата, свойствата и междумолекулните взаимодействия на парамагнитни метални комплекси с електронен магнитен резонанс

Тази проблематика беше започната през 1964 г. и продължава и до днес посредством електронен магнитен резонанс (ЕМР), включващ ЕПР и ЕНДОР. Изследванията се провеждат както в разтвори при стайна

температура и/или замразени при 77 или 4 К, така и върху магнитно разредени праховидни (М. Здравкова, Е. Ганева, Й. Каракирова, К. Алексиева) или монокристални (Г. Гочев) проби. Изучавани са йоните на Cu(II), VO(II), Fe(III), Mn(II), Mn(VI), Ni(III), Pt(III) и др. В хода на тези изследвания бяха проведени методични разработки и установени някои нови реакции.

1973–1979 г.

Изследван бе стабилният свободен радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксил-пиперидин (TEMPO) във връзка със структурата и реакционната способност на молекулни комплекси (В. Илиев). От 1975 г. тази тематика бе разширена с проект, реализиран съвместно със З. Райков от Института по онкология върху фармакокинетиката и влиянието на TEMPO при живи организми. Впоследствие тази тематика бе продължена от З. Райков и сътрудници (В. Гаджева, А. Желева) в Тракийския университет с използването на ЕПР и оптична спектроскопия [7].

1980 г.

Беше открита „саморедокси“ реакцията при сяра-съдържащи комплекси на мед(II) [8]. При тази реакция комплексите, които в разтвор или магнитно разредено състояние са под формата на мед(II), в магнитно кондензирано състояние в твърда фаза са под формата на мед(I). В някои случаи реакцията е обратима. Проблемите по тази тематика бяха обект на интензивни изследвания във времето и през 2001 г., по предложение на Експертния съвет на младите учени на БАН, Общото събрание на БАН удостои докторант Калина Рангелова от лабораторията по ЕПР при ИК БАН с грамота за изследвания върху влиянието на взаимодействия от типа разтворимо-разтворимо-разтворител върху саморедокси реакцията при медни дитиофосфатни комплекси (фиг. 6).

1982 г.

За първи път бяха използвани комплекси на преходни метали за захващане на газове като азотен оксид, диазотен четириоксид, азотен диоксид, серен диоксид, озон [9].

1984 г.

Теоретично беше разработен и експериментално потвърден методът „ЕНДОР кристалография на неподредени системи“ [10]. Този метод дава не само истинските величини на слаби и много слаби електрон-ядрени взаимодействия, известни като „локален ЕНДОР“, които са недостъпни за ЕПР спектроскопията, но също дава и полярните координати (ъгъл и разстояние) между точката, където е локализиран електронът и съответното взаимодействащо ядро в рамките на координатната система, зададена от g-тензора. Едновременно с нашата публикация се появи и друга, от В. Hoffmann



Фиг. 6. Грамота на докторантката Калина Рангелова за най-млад учен за 2001 година.

[11], описваща само теоретичните основи на метода, а две години по-късно и трета работа на Kreilick [12]. Днес нашият принос е безспорно признат [13–16] и както е отбелязано в специализираната литература: „Методът, първоначално развит от Hoffman, Kreilick, Йорданов и техни сътрудници, следвайки изследване на Rist и Hyde, е твърдо установен“ [14,15].

За първи път беше съобщено за регистрирането на т.нар. „дистантен“ и „матричен“ ЕНДОР спектър при праховидни образци [14].

1989 г.

Методът „ЕНДОР кристалография на неподредени системи“ беше разширен при изследване на взаимодействия от типа парамагнитна молекула-разтворимо-разтворител, известно до тогава като „матричен“ ЕНДОР. По този начин бяха изучени много слаби електрон-ядрени взаимодействия от вида разтворимо-разтворимо-разтворител, които са недостъпни за изследване с други физични методи за анализ. Така бяха открити и изучени взаимодействия на комплекси на Cu(II) и VO(II) с хлороформ и метанол [17].

1996 г.

Възможностите на метода „ЕНДОР кристалография на неподредени системи“ беше приложен за първи път при изучаването на т.нар. „дистантни“ ЕНДОР взаимодействия. Тези изследвания фактически позволяват с ЕНДОР спектроскопията да се получават данни за електронната структура на атоми от обкръжението на парамагнитната молекула, т.е. от матрицата [18].

1997 г.

За първи път бяха показани редица нови свойства на медни диселенокарбаматни комплекси, като в зависимост от природата на изходната медна сол бе получен

мономерен и парамагнитен бис(диселенокарбамато) мед(II) или биядреният и антиферомагнитно свързан $[(\text{диселенокарбамато})\text{мед(II)}]_2\text{Cl}_2$ [19].

2001 г.

Беше показано за първи път (А. Димитрова), че мономерните парамагнитни бис(диселенокарбамато) мед(II) комплекси взаимодействат селективно с хлороформ с образуване на биядрените и ЕПР неактивни комплекси [20]. Въз основа на тази реакция беше обяснено и взаимодействието на бис(диселенокарбамато) мед(II) с други метални хелатни комплекси при образуването на смесено-хелатни комплекси на мед(II) [21].

Количествена ЕПР спектроскопия

През периода 1964–1989 г. в цял свят се използваха процедури, описани още в ранните години на ЕПР спектроскопията, за получаване на количествени резултати без никакво съмнение за достоверността на получените данни. Повратна точка в доверието към използваните процедури възникна през 1989 г., когато се оказа, че ЕПР спектроскопистите не бяхме в състояние на възпроизведем публикувани количествени данни. По-внимателното разглеждане на проблема по отношение на известните процедури, използваните първични и вторични стандарти и експерименталната техника показаха, че количествената ЕПР спектроскопия е „бяло“ петно в ЕПР методологията [22]. Тези заключения бяха потвърдени в дискусиата, организирана в рамките на II Международен симпозиум по „Електронен магнитен резонанс на неподредени системи“ (EMARDIS) през 1991 г. Проведеният непосредствено след нея международен експеримент [23] показва различия от порядъка на 10000 пъти в броя на парамагнитните частици, определен в една и съща

проба от различни изследователски групи от Европа, САЩ, Япония. Тези резултати бяха изходната точка за разгръщане на широка програма за методологични изследвания върху количествената ЕПР спектроскопия, които продължават и до днес. Извършените изследвания бяха фокусирани основно върху източниците на грешки, а именно: при определяне на абсолютния брой на парамагнитните частици в широко използвани първични стандарти, като стабилните свободни радикали 1,1-дифенил-пикрилхидразил (DPPH) (А. Христова) и 2,2,2,2-тетраметил-4-оксил-пиперидин (TEMPO) (К. Рангелова); от нелинейни ефекти, дължащи се на използваните в ЕПР спектроскопите различни по вид и конструкция резонатори; от ефекти, дължащи се на вида и размера на контейнерите с пробите; от диелектричната константа на пробата; от честотата на модулация на магнитното поле; от величината на микровълновата мощност, с която пробата се облъчва и др. Ето защо, в литературата беше отбелязано, че „ЕПР спектроскопията не е рутинен метод за количествено определяне на радикали, но такова е възможно и Йорданов и сътрудници извършиха пионерно изследване в тази област“ [24]. Полето за работа в тази насока е широко открито, тъй като има много други нерешени проблеми при определяне абсолютното количество на парамагнитните центрове в даден проба. Именно по тези причини при ЕПР спектроскопичния анализ информирани ЕПР спектроскописти не определят абсолютния брой на парамагнитните центрове, а в зависимост от проблема оценяват относителните промени в концентрацията им в хода на даден процес.

Приложен ЕПР (от 1989 г.)

До 1990 г. интересите на ЕПР спектроскопистите бяха насочени основно към изучаване на структурата на веществото. По-късно силно нарасна интересът към изследвания с чисто приложен характер. Проблемът в тях се свежда най-общо до откриване на специфични ЕПР сигнали във веществото, явяващи се в резултат на определени въздействия, например облъчване с високоенергетично лъчение или температурна обработка, и откриване на специфични ЕПР сигнали, които в нормални условия не се наблюдават, проследяване на кинетиката на тяхното натрупване или изразходване и зависимостта им от различни външни фактори, и др. Основните изследвания, по които се работеше и продължава да се работи в рамките на страната ни, са в описаните по-долу направления.

Дозиметрия на високоенергетични лъчения посредством зъбния емайл (1990 г.)

Анализът на ЕПР спектрите на зъбен емайл дава количествени данни за тоталната доза абсорбирано високоенергетично лъчение. Този метод е особено ефи-

касен за аварийна дозиметрия на високоенергетично лъчение.

Идентифициране на храни, стерилизирани чрез облъчване с високо-енергетично лъчение (1992 г.)

Този метод за стерилизация на храни е твърде модерен в последните две-три десетилетия, тъй като е сигурен, не замърсява продуктите с химикали, характеризира се с бързина и ниска себестойност. Идентифицирането на облъчени храни, обаче, е необходимо с цел контрол и по тази причина Европейският съюз е одобрил няколко стандарта, в три от които ЕПР е основния метод за анализ. Важни обекти на изследване са месо с кости, сухи храни – подправки, добавки, плодове и др., както и такива съдържащи кристална захар. Идентифицирането на такива храни се извършва по характерни ЕПР сигнали, възникнали в резултат на облъчването. Кинетиката на изчезване на тези сигнали, както и появата на други, които не са описани в стандартите, правят заключенията непълни. Поради тези недостатъци на приетите стандарти, се работи усилено за подобряването им [21]. В тази насока лабораторията извърши значителна и в много отношения пионерна работа (В. Ганчева, К. Алексиева), която на определен етап бе финансирана от ЕС по проекта „Сорernicus“. Веднага след публикуването на първите резултати [25], те бяха оценени в „Knowledge Finder (Aries Systems) като изключително перспективни с 86% приложимост“. Във връзка с проведените изследвания членове на лабораторията бяха привлечени за участие в разработване на „Наредба за облъчване и контрол на храни“, съгласно „Закон за храните“ (ДВ бр. 90/1999).

Впоследствие, изследванията в това направление бяха разширени и върху „свежи“ храни като домати и др., които също се подлагат на стерилизация от този тип (К. Алексиева).

ЕПР дозиметрия на база твърдо тяло (1995 г.)

Това е специална област на приложение на ЕПР спектроскопията, базираща се на анализа на индуцираните в твърдото тяло парамагнитни дефекти. Разработките по този проблем, специално за аланина, са одобрени от Международната агенция по атомна енергия и аланинът е на ниво вторичен – от преносен тип – дозиметър за високоенергетично лъчение. Работата с този дозиметър, обаче, крие много неточности, когато се използва от различни изследователи, и поради това МААЕ е въвела специален режим на работа, така че само специалисти на организацията да определят абсорбираната доза само в лабораторията във Виена. Това забавя и оскъпява анализа и води до много грешки, когато контролът се провежда „на място“. Описаните недостатъци се елиминират в разработения (В. Ганчева и др.) т.нар. „самокалибриран“ ЕПР дозиметър [26]. При определе-

нията с този вид дозиметри е възможно да се използват портативни ЕПР спектрометри, които работят с постоянен магнит, притежават силно опростен микровълнов източник и са евтини. Проектът беше финансиран от МААЕ във Виена. С тези дозиметри на два пъти беше проведен международен експеримент с участието на различен брой ЕПР лаборатории от чужбина и беше показано, че определенията могат да се правят с грешка до 3% [27]. У нас тази разработката бе наградена с бронзов метал на международната изложба „East-West Euro Intellect“ (1998 г.), а в международен план този тип дозиметри бяха приети като алтернатива на стандартния аланинов дозиметър в ISO/ASTM (2003/2004) протокол. Впоследствие този подход беше значително разширен с използването на други съединения като радиационно чувствителни материали: захариди (Е. Георгиева, В. Ганчева, Й. Каракирова), заместен и деутериран аланин, амониев тартарат и др. По-нататък тези ЕПР разработки бяха значително задълбочени и разширени със системни изследвания на захариди, облъчени с фотони и тежки частици. Тези изследвания се провеждаха съвместно с колеги от Швеция и Япония. В последно време те бяха фундаментално разширени с използването и на УВ спектрометрия (Й. Каракирова).

Приложение на ЕПР спектрометрията за решаване на проблеми на околната среда (1996 г.)

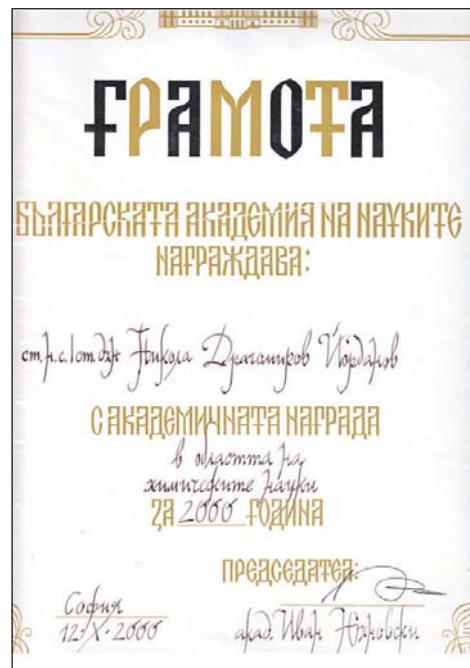
Изследванията са фокусирани върху анализ на пиролизни продукти (сажди и полициклични ароматни въглеводороди) във въздушни аерозоли, както и в домашен прах. Получените резултати показват простота на анализа и висока точност на определенията. Количествено определяне с ЕПР е извършвано на нитрати и нитрити в зеленчуци, месо и месни продукти, млека и млечни продукти, изучавани са термично генерирани свободни радикали в храни (Р. Младенова) и др. Изследванията в това направление са обобщени в публикация [28].

2000 г.

Президиумът на БАН удостои лабораторията с академичната награда в областта на химическите науки за 2000 година за изследванията в областта на „Приложен ЕПР“ (фиг. 7).

2007–2011 г.

Издателство „Elsevier“ удостои ръководителя на лаборатория ЕПР при ИК БАН с няколко грамоти за рецензиране на редица ръкописи, изпратени за публикуване в списание „Radiation Physics and Chemistry“ по тематиката „Приложен ЕПР“. Една от тях е показана на фигура 8.

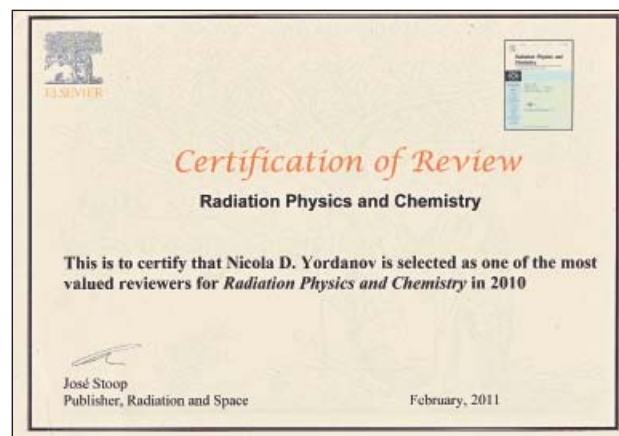


Фиг. 7. Факсимиле на академичната награда на БАН за химически науки за 2000 година.

Българско ЕПР дружество

Българското ЕПР дружество беше официално регистрирано в съда в края на 1991 година непосредствено след Първата европейска ЕПР конференция (Падуа, Италия), където бе решено да се създаде Европейска федерация на ЕПР дружествата. То бе сред първите три члена на тази федерация. Основната цел на Българското ЕПР дружество е да обедини усилията на всички колеги (учени, студенти, дипломанти, докторанти) от страната ни, ангажирани с ЕПР изследвания, да подпомогне развитието на ЕПР спектроскопията, да организира национални и международни научни срещи и др. Във връзка с това бе извършена следната дейност:

- с помощта на членове и симпатизанти на ЕПР



Фиг. 8. Факсимиле на един от сертификатите на издателство „Elsevier“ за рецензионна дейност.

лабораториите у нас беше създадена специализирана библиотека с книги по електронен магнитен резонанс;

– осигурено бе разпространение на информация между членовете на дружеството за предстоящи научни форуми по ЕПР, провеждани в чужбина, както и за научни форуми, състояли се в чужбина с български участници;

– проведена бе значителна организационна дейност.

Международният симпозиум EMDRDIS бе основната международна изява на Българското ЕПР дружество. Неговото десето (юбилейно) издание бе проведено през 2007 г.

1991 г.

В рамките на втория симпозиум EMARDIS беше организирана първата дискусия около кръглата маса „Стандарти в ЕПР спектрометрията“, с което се поставиха основите на международния семинар „Приложен ЕПР“. По-нататък тези две научни срещи бяха провеждани непосредствено една след друга на всеки две години.

1995 г.

Беше организиран Първият национален семинар „ЕПР и ЕНДОР спектроскопия“. За съжаление тази инициатива не намери достатъчен брой поддръжници в следващите години по редица причини.

2001 г.

Бе решено организираният симпозиум EMARDIS по-нататък да има две основни секции – „Фундамен-

тална“ и „Приложна“, които да обхващат всички дискутирани до този момент проблеми.

Подготовка на кадри и обмен на опит в страната и чужбина

Както бе споменато, от 1967 г. се четяха лекции и се водеха семинарни занятия по „ЕПР спектроскопия“ в Химическия факултет на Софийския университет „Св. Кл. Охридски“. Отначало лекциите се четяха в рамките на курса „Физични методи в химията“, а в последствие – и като отделен спецкурс. Освен това лекции по теорията и приложението на ЕПР спектроскопията бяха четени за специалност „Химия“ в почти всички висши учебни заведения в София, Пловдив, Бургас и др. Лекции бяха четени и на всички национални школи по химия. В лабораторията по ЕПР при ИК БАН бяха изработени и защитени над 40 дипломни работи. Бяха изработени и защитени 10 докторски дисертации (В. Илиев, М. Здравкова, Г. Гочев, В. Ганчева, Е. Георгиева, А. Димитрова, К. Рангелова, К. Алексиева, Й. Каракирова, Р. Младенова). Освен това, бяха изработени още 6 дисертации (В. Терзиев, М. Иванова, Л. Антоу, С. Любенова, Б. Младенова, О. Лагунов), които не бяха защитени поради преминаване на авторите им на друга работа в страната и чужбина.

Лабораторията по ЕПР при ИК БАН бе посещавана дългосрочно от чуждестранни учени с цел обмяна на опит от колеги от Австрия, Германия, Полша, Унгария, Либия и др. Бяха изнасяни специализирани курсове по различни проблеми, разработвани у нас: „ЕНДОР



Фиг. 9. Участниците в курса „Теория и практически приложения на ЕПР спектроскопията“ в Триполи, Либия през 2006 година.

кристалография на неподредени системи“ (Австрия, Германия, Русия, Япония), „ЕПР дозиметрия“ (Австрия, Либия, Полша), „Идентификация на облъчени храни“ (Либия), фиг. 9) и др.

Настояще и бъдеще на ЕПР спектроскопията у нас

Независимо от споменатото, че лабораториите в ХФ-СУ и ИОХ БАН бяха закрити, в началото на 21-и век настъпиха сериозни промени в материалната база на ЕПР лабораториите в България, което днес може да се счита за относително добро.

Така, в момента апаратури в страната ни има на европейско ниво. С това, обаче, проблемите на ЕПР спектроскопията не са решени. За работа с апаратурата, която е сложна, и особено за интерпретирането на получените резултати се изисква дългогодишна практика. За това е необходима дългосрочна целенасочена практика. Много от подготвяните в лабораторията по ЕПР при ИК БАН доктори, докторанти и специалисти напуснаха и сега работят успешно в Австрия, Белгия, Германия, САЩ, Швеция и др. страни. Нови попълнения в последните години няма. Младите колеги, които са малко на брой, не проявяват интерес основно по една причина – ниското заплащане. Това е основен въпрос, който понастоящем стои пред всички университети и научноизследователски институти в страната ни, и той рано или късно трябва да бъде решен.

Литература

1. E. K. Zavoiskii, J. Phys. USSR 9 (1945) 211; 245.
2. F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev. 69 (1946) 127; E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *ibid.* 69 (1946) 37.
3. G. Feher, Phys. Rev. 103 (1956) 834.
4. N. D. Yordanov, C. R. Acad. Bulg. Sci. 21 (1968) 111.
5. N. D. Yordanov, C. R. Acad. Bulg. Sci. 22 (1969) 61.
6. N. Bakurdjieva, N. Jordanov, C. R. Acad. Bulg. Sci. 20 (1967) 591; N. Bakurdjieva, N. Jordanov, *ibid.* 20 (1967) 719; N. Jordanov, N. Bakurdjieva, I. Ivanova, *ibid.* 20 (1967) 1325; N. Bakurdjieva, N. D. Yordanov, Commun. Inst. Physiol. Plants 26 (1970) 223.
7. Z. D. Raikov, E. T. Raikova, A. M. Zheleva, V. G. Gadzheva, Spin-labeled Antitumour Compounds, JTS Design, Sofia, 2000.
8. N. D. Yordanov, V. Alexiev, in Proc. 20 Int. Conf. Coord. Chem., Toulouse, France, 1980, p. 193; N. D. Yordanov, V. Alexiev, J. Macicek, T. Glowiak, D. R. Russell, Transition Met. Chem. 8 (1983) 257; N. D. Yordanov, V. Alexiev, Ch. Malakova, A. Shishkov, Transition Met. Chem. 8 (1983) 210.
9. N. D. Yordanov, V. Terziev, B. G. Zhelyazkova, Inorg. Chim. Acta 58 (1982) 213; N. D. Yordanov, V. Iliev, D. Shopov, A. Jezierski, B. Jezowska-Trzebiatowska, *ibid.* 60 (1982) 9; N. D. Yordanov, V. Iliev, D. Shopov, *ibid.* 60 (1982) 17.
10. N. D. Yordanov, M. Zdravkova, Proc. 22 Congr. Ampere, Zurich, 1984, p. 612; N. D. Yordanov, M. Zdravkova, Chem. Phys. Lett. 124 (1986) 191.
11. B. M. Hoffman, J. Martinsen, R. A. Ventres, J. Magn. Resonance 59 (1984) 110; *ibid.* 62 (1985) 537; B. M. Hoffman, R. J. Gurbiel, J. Magn. Reson. 82 (1989) 309.
12. G. C. Hurst, T. A. Henderson, R. W. Kreilich, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7294.
13. J. Huttermann, in L. J. Berliner, J. Reuben (Eds.), EMR of Paramagnetic Molecules, Vol. 13, Plenum Press, 1993, p. 219.
14. N. M. Atherton, Chem. Soc. Rev., (1993) 293.
15. N. M. Atherton, in Principles of Electron Spin Resonance, Ellis Horwood, New York, 1993, p. 219.
16. N. D. Yordanov, Chem. Phys. Lett. 107 (1984) 457.
17. N. D. Yordanov, M. Zdravkova, C. R. Acad. Bulg. Sci. 43 (1990) 53; N. D. Yordanov, M. Zdravkova, J. Mol. Liq. 53 (1992) 103; N. D. Yordanov, M. Zdravkova, Polyhedron 12 (1993) 635.
18. N. D. Yordanov, L. M. Antov, Appl. Magn. Reson. 14 (1998) 323; N. D. Yordanov, L. M. Antov, Bull. Polish Acad. Sci. 48 (2000) 355.
19. N. D. Yordanov, M. Mihaylov, P. O'Brien, Polyhedron 17 (1998) 3501.
20. N. D. Yordanov, A. Dimitrova, D. Roussanova, Spectrochim. Acta Pt. A-Mol. Biomol. Spec. 58 (2002) 1155.
21. N. D. Yordanov, A. Dimitrova, Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 113; N. D. Yordanov, A. Dimitrova, Z. anorg. allg. Chem. 631 (2005) 956.
22. N. D. Yordanov, Appl. Magn. Reson. 6 (1994) 241.
23. N. D. Yordanov, M. Ivanova, Appl. Magn. Reson. 6 (1994) 333.
24. U. Hochkirch, W. Herrmann, R. Stosser, H.-H. Borchert, M. W. Linscheid, Spectroscopy 20 (2006) 1.
25. N. D. Yordanov, V. Gancheva, Appl. Radiat. Isot. 52 (2000) 195.
26. N. D. Yordanov, V. Gancheva, J. Radioanal. Nucl. Chem. 240 (1999) 215; *ibid.* 245 (2000) 323.
27. V. Gancheva, N. D. Yordanov, F. Callens, G. Vanhaelewyn, J. Raffi, S. Onori, E. Malinen, E. Sagstuen, S. Fabisiak, Z. Peimel-Stuglik, Radiat. Phys. Chem., 77 (2008) 357.
28. Н. Йорданов, в „Основи на химическия анализ“, ред. П. Борисова, Водолей, София, 2009, с. 297.

55 years of electron magnetic resonance activities in Bulgaria. Past, present, and future

N. D. Yordanov

*Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences,
Acad. G. Bonchev St., Bldg. 11, 1113 Sofia, Bulgaria
Fax: +359-2-9712967, e-mail: ndyep@bas.bg*

A survey is presented of electron magnetic resonance activities in Bulgaria during the last 55 years. The report includes construction of the first Bulgarian electron paramagnetic resonance spectrometers, information on the Bulgarian research laboratories and investigations in the field, foundation of a national EPR laboratory and scope of research, teaching and education, organisation of local and international scientific events as well as foundation and actions of the Bulgarian EPR Society.