

Kimyasal Kaymanın Basit Teorisi ve Uygulamalar

Sönmez ARSLAN¹, Murat SÜNKÜR¹, Sibel KORUNUR²

¹ Batman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Batman.

² Tunceli Üniversitesi MYO, Tunceli

*sonmez.arslan@batman.edu.tr.

Özet

Kimyasal kayma kimyasal ve biyolojik moleküllerin tanımlanmasında yoğun kullanılan bir araç olmaktadır. Teorisi oldukça eski yıllarda oluşturulmuştur. Bu çalışmada, kitapların derinliklerinde kalan bu teori su yüzüne çıkarılarak, okuyucunun dikkatine sunulmaktadır. Okuyucunun kolay anlayabilmesi için, daha ziyade basit olan küresel yapıli moleküllerin ve sıvılardaki moleküllerin kimyasal kaymasının teorisi öne çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal kayma teorisi, kimyasal kayma, perdeleme sabiti, Kimyasal kayma uygulamaları

Simple Chemical Shift Theory and Applications

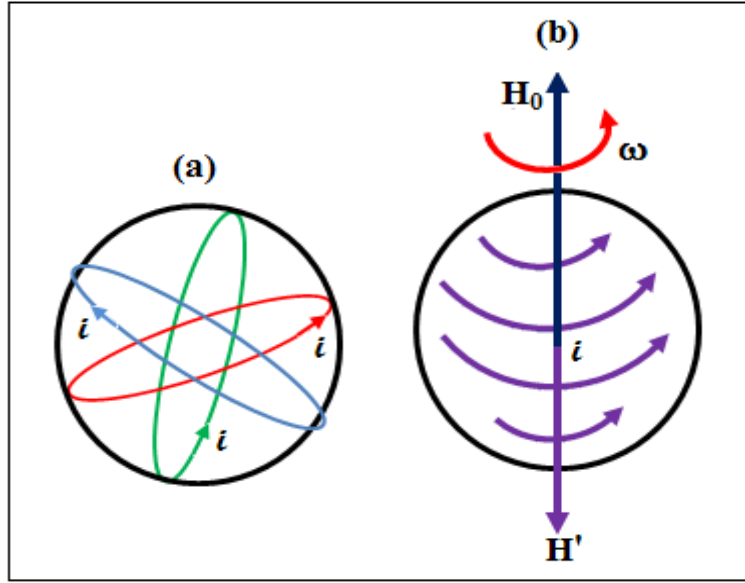
Abstract

Chemical shift has been used intensively as a tool in recognizing of biological and chemical molecules. Chemical shift theory was created many years ago. This theory, which was remained in the depths of books, has been brought to the attention of the readers. In order to understand easily, chemical shift theory of simple spherical molecules and molecules in liquids were studied.

Keywords: Chemical Shift teory, Chemical shift, Shielding coefficient, Chemical Shift applications

1. KİMYASAL KAYMA

I spini çekirdek içinde, çekirdek bir atomun içerisinde ve atom da bir molekülün içerisinde. Dolayısıyla NMR'da incelenen spinin bir kimyasal çevresi vardır. Bu kimyasal çevreden kasıt, atomun ya da molekülün içindeki elektronik akımlar olmaktadır [1]. Şekil 1a'da görüldüğü gibi, molekül bir dış alan içinde değilken sözkonusu akımların yörüngeleri rastgeledir ve bu akımların kurduğu yerel alanların bileşkesi sıfırdır. Ancak Şekil 1b' de görüldüğü gibi, molekül dış H_0 alanı içerisine konulduğunda, akım yörüngeleri dış alana dik konuma gelir. Bu yöneliş H_0 a zıt yönde bir H' alanının oluşmasına yol açar

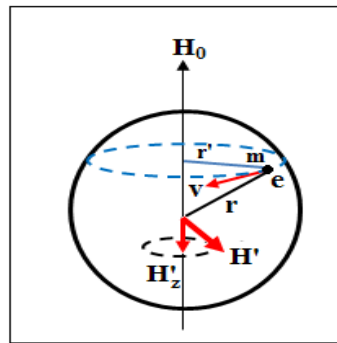


Şekil 1:(a) Küresel bir molekül içinde rastgele yönelen yörüngesel akımlar (b) H_0 Dış alanına dik konumlanan yörüngeler

H' alanı, H_0 in varlığı sayesinde kurulmuştur. H_0 ortadan kalktığında H' alanı yok olur. Yani bu alan, indüksiyon yoluyla meydana gelen bir alandır. Bu yeni alan ile birlikte moleküllerin gördüğü bileşke alan, $H_{\text{etkin}}=H_0-H'$ yazılır.

2. KÜRESEL BİR MOLEKÜL İÇİN H HESABI

Şekil 2 de görüldüğü gibi küre yüzeyindeki bir yörüngede dolanan bir elektronun kürenin merkezine uzaklığı r ve dönme hızı v olsun [1-4].



Şekil 2: Küre yüzeyindeki bir yörüngede dolanan elektronun kurduğu alan

Böyle bir elektronun kürenin merkezinde kuracağı H' alanını, dl uzunluğunda ve i akımını geçiren devre elemanının kurduğu manyetik alan yazılarak hesaplanır. Bu devre

elemanı, elektronun yörüngesinin bir parçası olsun. Biot-Savart yasasına göre devre elemanının kurduğu alan [1] ,

$$dH' = Idl \times r / cr^2 \quad (1) \quad \text{şeklinde yazılır.}$$

$I = e v$ veya $I = q v$ ve $v = \omega r$ olduğu dikkate alınarak, r yarıçaplı bir yörüngesel akımın kurduğu alan,

$$H' = -e r v / cr^3 \quad (2) \quad \text{şeklinde bulunur.}$$

H_0 alanı etrafındaki Larmor dönme frekansı

$$\omega = e H_0 / 2 m c \quad \text{ve} \quad v = \omega r \quad (3) \quad \text{olarak bilinir [1].}$$

(3) bağıntıları (2) ye yerleştirilirse

$$H' = -e^2 / 2 m c^2 (r \times (H_0 \times r) / r^3) \quad (4) \quad \text{elde edilir.}$$

(4) de görülen H' bir tek yörüngesel akımın kurduğu alandır. Oysaki küre üzerinde tek bir elektron değil elektron bulutu dönmektedir. Bu nedenle Şekil 1b' de bir kaç tanesi verilen yörüngelerden, küre üzerinde sonsuz tane bulunmaktadır. Kürenin birim hacim elemanı içinde $R(r)$ kadar yörünge varsa, dv hacim elemanı içinde $R(r) dv$ kadar yörünge vardır. Bu nedenle toplam H' şöyle yazılabilir.

$$H' = \int \left[-e^2 / 2 m c^2 (r \times (H_0 \times r) / r^3) R(r) dv \right] \quad (5)$$

Bu integralin sonucunu yukarıdaki molekül için tahmin etmek zor değildir. H' nü ucu dairesel hareket yaptığından, bir halkanın kuracağı alan $-z$ yönünde olacaktır. Aynı sonuç, her bir halka için geçerli olduğundan, toplam alan da $-z$ yönünde olacaktır. (5) denklemindeki vektörel çarpımlar üzerinde gerekli işlemler yapıldıktan sonra;

$$H = -\sigma H_0 \quad (6) \quad \text{bulunur.}$$

Buradaki sigma

$$\sigma = e^2 / 2 m c^2 \int \left[(x^2 + y^2) / r^3 \right] R(r) dv = e^2 / 3 m c^2 \quad (7) \quad \text{şeklindedir.}$$

(7) denkleminde görüldüğü üzere, sigma, molekülün geometrisine ve moleküldeki akımlara bağlıdır. Molekülün geometrisi ve moleküldeki akımlar değiştiğinde sigma da değişir.

Sonuç olarak, H_0 alanına konulan bir molekülün içindeki spinin göreceği etkin alan

$$H = H_0 - \sigma H_0 = (1 - \sigma)H_0 \quad (8) \quad \text{şeklinde verilebilir [5].}$$

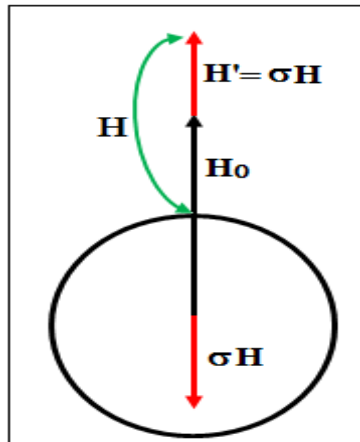
Molekül küresel olmadığında, alanın H'_x ve H'_y bileşenleri de mevcuttur. Bu nedenle küresel durum, izotropik bir durum olarak nitelendirilir. Küresel olmayan durum da anizotropi olduğu söylenir. Anizotropi durumunda sigma tek bileşenli olmayıp bir tensör olmaktadır. Bu durumda σ_{xx} , σ_{yy} ve σ_{zz} ve gibi tensör bileşenleri mevcuttur.

3. SIVILARDA KİMYASAL KAYMA

Sıvılardaki hareketler hızlı olduğundan, kimyasal kayma tensörü ortalama bir σ parametresine dönüşür ve I spininin Zeeman hamiltonyeni [1]

$$H_0 = \mu H = -g_N \beta_N (1 - \sigma) H_0 I_z \quad (9) \quad \text{şeklinde yazılır.}$$

Spin, artık H_0 alanı etrafında değil, bileşke H alanı etrafında $\omega = 2\pi\nu$ frekansıyla döner. Genelde NMR cihazlarının rezonans frekansı sabit tutulur ve kimyasal kaymayı telafi etmek için, dış alana bir H' alanı eklenir. Bu yeni dış alanın yol açtığı kimyasal kayma $-\sigma H$ kadardır. Bu durum Şekil 3'te gösterilmektedir [1].



Şekil 3: NMR frekansının sabit tutulması durumunda alanlar.

Rezonans frekansının sabit tutulabilmesi için, eklenen alan σH kadar olmalıdır. Bu durumda spinin etkilendiği dış alan $H = H_0 + \sigma H$ ya da $H_0 = H - \sigma H$ olacaktır. Bu durumda rezonans koşulu [6]

$$h\nu_0 = -g_N \beta_N H_0 \quad (10) \quad \text{olmaktadır.}$$

Diğer taraftan H_0 uygulanan $H = H_0 + \sigma H$ dan çözülerek (10) denkleminde yerine konur, rezonans koşulu

$$h\nu_0 = -g_N \beta_N (1 - \sigma) H \quad (11) \quad \text{olacaktır.}$$

Bu ifadeden σ çözümlerse

$$\sigma = (H - H_0) / H \approx (H - H_0) / H_0 \quad (12) \quad \text{denklemini elde edilir [6].}$$

(12) Denklemi bir tek kimyasal çevre için türetilmiş bir denklemdir. Eğer iki farklı kimyasal çevre varlığında, kimyasal kayma sabitlerini σ_1 ve σ_2 ile, uygulanan dış alanları H_1 ve H_2 ile gösterelim. Her bir çevrenin kimyasal kayması aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= (H_1 - H_0) / H_0 \\ \sigma_2 &= (H_2 - H_0) / H_0 \end{aligned} \quad (13) \quad \text{yazılır.}$$

Bu iki sabitin farkı alınır

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (H_1 - H_2) / H_0 \quad (14) \quad \text{yazılır.}$$

Manyetik alanlar cinsinden yazılan bu fark 1. çevredeki proton ile 2. çevredeki proton arasındaki bağımlı kimyasal kaymayı ifade eder. Diğer bir söyleyişle birinin diğerine göre kaymasını anlatır. Kimyasal kayma genellikle manyetik alan cinsinden değil, frekanslar cinsinden verilir. Bunun için denklem (14)'ün içindeki alanlar frekansa çevrilir.

Denklem düzenlenip her iki tarafı $g_N \beta_N / h$ ile çarpılır

$$\begin{aligned} g_N \beta_N / h H_0 (\sigma_1 - \sigma_2) &= g_N \beta_N / h (H_1 - H_2) \\ \omega_0 (\sigma_1 - \sigma_2) &= \omega_1 - \omega_2 \\ 2\pi\nu_0 (\sigma_1 - \sigma_2) &= 2\pi\nu_1 - 2\pi\nu_2 \\ \nu_0 (\sigma_1 - \sigma_2) &= (\nu_1 - \nu_2) = \delta_1 - \delta_2 \end{aligned} \quad \text{elde edilir.}$$

Böylece alanlar frekansa çevrilmiş olur. Burada frekanslara göre rölatif kayma $\delta_1 - \delta_2$ ile işaretlenmiştir. Diğer bir söyleyişle

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (H_1 - H_2) / H_0 = (\nu_1 - \nu_2) / \nu_0 \quad (15) \quad \text{olarak ifade edilebilir.}$$

Sonuçta, rezonans olayında, protonun çevresinde bulunan lokal manyetik alan önemli olmaktadır. Lokal manyetik alan şiddeti denklem (8) numaralı denklemden görüldüğü gibi, σ perdeleme sabitine bağlıdır. Dolayısı ile rezonans koşulu için perdeleme sabiti önemli bir yer tutmaktadır. Perdeleme sabiti yalnız çekirdeğin etrafında bulunan elektron yoğunluğuna bağlı olmayıp, başka faktörlere de bağlıdır. Lokal manyetik alan, elektron yoğunluğuna bağlı olarak, her proton etrafında farklı değere sahip olur. Bu durum da, protonların, çevredeki elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı bölgelerde rezonans olacağını göstermektedir.

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} + \sigma_{kom} + \sigma_{kon} \quad (16)$$

olarak ifade edilebilir. Burada σ_{dia} diyamanyetik perdeleme sabiti, σ_{para} paramanyetik perdeleme sabiti, σ_{kom} komşu grupların oluşumu ile oluşan perdeleme sabiti, σ_{kon} konsantrasyondan kaynaklanan perdeleme sabiti. Bundan da anlaşıldığı gibi (16) numaralı denklem perdeleme sabitinin çeşitli etkenlerin toplamından oluştuğunu göstermektedir.

Kimyasal kayma terminolojisinde sigmalar δ ile yer değiştirir.

$$\delta = \frac{(\sigma_R - \sigma_S)}{1 - \sigma_R} \times 10^6 \approx (\sigma_R - \sigma_S) \times 10^6$$

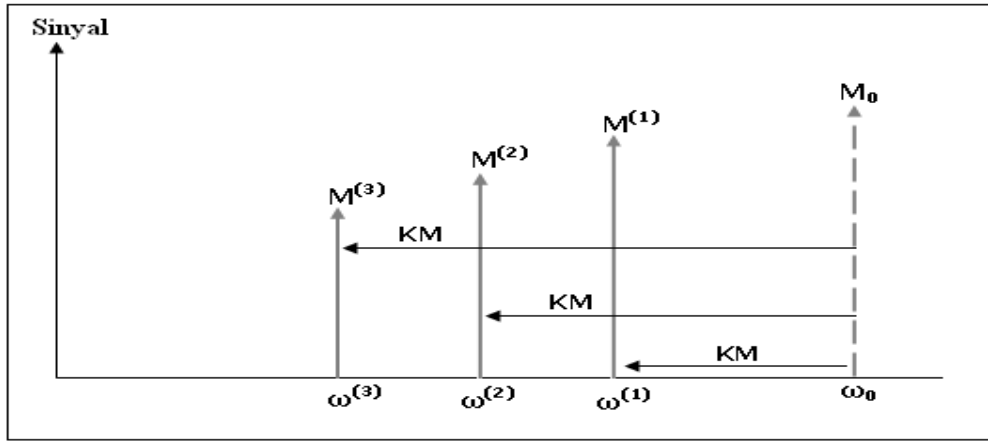
4. KİMYASAL KAYMA UYGULAMALARI

Burada küresel moleküller ve sıvılar için bir teori takdim edilmiştir. Ancak kimyasal ve biyolojik moleküller her zaman küresel olmayabilir. Bu anizotropik durumlarda sigmaların xx, xy, ..., zz gibi bileşenleri vardır. Bunlar da teorinin içine girer. Ancak netice olarak 15 denklemi genel bir ifade olup tüm haller için geçerlidir [1].

Kimyasal kaymanın kimya ve biyolojide çok önemli uygulamaları vardır. NMR da kimyasal kaymanın yeni bir uygulaması olarak molekül tanımlama [7], protein yapısının kalitesinin ölçülmesinde [8], mikroskopik rezolüsyonda çeşitli bitkilere uygulanmasında [9], karaciğere taşınan yağ miktarının belirlenmesinde [10], marine organizmalara uygulanması [11] bunlardan bazılarıdır.

5.SONUÇ

Eğer kimyasal kayma olmasaydı, bir karmaşık molekülün yapısında kaç farklı grup olursa olsun, tek bir sinyal görecektik ve bu sinyal $\omega=0$ da çıkacaktı. Kimyasal kaymanın varlığı, içinde 4 farklı molekül grubu bulunan bir yapı için 4 ayrı pik verir. Bu piklerin frekanslarına ya da d değerlerine bakarak, hangi moleküler gruba ait olduğunu belirleriz. Bu da molekülün yapısının ortaya çıkmasına yardımcı olur.



Şekil 4. 4 ayrı molekül tipi bulunduran bir yapıda kimyasal kayma

KAYNAKÇA

- [1] Yılmaz A., Korunur S., Zengin B., 2012. NMR ders notları, Dicle Üniversitesi.
- [2] Gutowsky H.S., Vold R.L., Wells E.J., 1965. Theory of Chemical Exchange Effects in Magnetic Resonance, *The Journal of Chemical Physics*. 43 (11): 4107-4125.
- [3] Jonsen P., Luzar M., Pines A., Mehring M., 1986. Theory of chemical exchange in zero field NMR: Two-site flips, *Journal of Chemical Physics* 85(9): 4873-4880.
- [4] Dill K., Huang L., Bearden D.W. 1992. Theoretical NMR study of the chemical exchange of amide protons of proteins, *Journal of Biomolecular NMR*, 2(2): 173-181.
- [5] Balcı M., 2004. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, *ODTÜ Yayıncılık*.
- [6] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/nuclear/nmrcsh.html> (04 04 2016).
- [7] Khadikar P.V., Sharma V., Karmarkar S., Supuran C.T., 2005. Novel use of chemical shift in NMR as molecular descriptor: a first report on modeling carbonic anhydrase inhibitory activity and related parameters. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15(4): 931-936.
- [8] Williamson M.P., Kikuchi J., Asakura T., 1995. Document Application of ¹H NMR chemical shifts to measure the quality of protein structures, *Journal of Molecular Biology*, 247(4): 541-546.

- [9] Pope M., Rumpel H., Kuhn W., Walker R., Leach D., Sarafis V., 1991. Applications of chemical-shift-selective NMR microscopy to the non-invasive histochemistry of plant materials, *Magnetic Resonance Imaging*, 9(3): 357-363.
- [10] Yin X., Guo Y., Li W., Huo E., Zhang Z., Nicolai J., Kleps R.A., Hernando D., Katsaggelos A.K., Omary R.A., Larson A.C., 2012. Chemical Shift MR Imaging Methods for the Quantification of Transcatheter Lipiodol Delivery to the Liver: Preclinical Feasibility Studies in a Rodent Model, *Radiology*, 263(3): 714–722.
- [11] Lee H., Tikunov A., Stoskopf M.K., Macdonald J.M., 2010. Applications of Chemical Shift Imaging to Marine Sciences, *Marine Drugs*, 8(8): 2369–2383.

murat.sunkur@batman.edu.tr

skorunur@tunceli.edu.tr