

## 2B-SEMUT ÇMR Spektroskopisi

Mükerrem ŞAHİN\*, Ahmet TOKATLI

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü / ISPARTA

Alınış tarihi: 06.07.2007, Kabul:24.01.2008

**Özet:** Bu çalışmada, ilk defa zayıf çiftlenimli  $IS_n$  ( $I=1/2$ ,  $S=1/2$ ;  $n=0,1,2,3$ ) spin sistemleri için çarpım operatör kuramı kullanılarak 2B-SEMUT (Çoklu kuantum oyunlarıyla alt spektrumlara ayırıştırma) ÇMR deneyinin analitik tanımlaması yapılmıştır. Gözlenebilir sinyallerin şiddet ve pozisyonları için hesaplanmış sonuçlar, \*Maple programı kullanılarak  $\{^{13}C$  ( $I=1/2$ ),  $^1H$  ( $S=1/2$ ) $\}$  çekirdeklerini içeren molekül için benzetişim spektrumları elde edilmiştir. Benzetişim spektrumları, estrone 3-metil ether ( $C_{19}H_{24}O_2$ ) için 2B-SEMUT ÇMR deneyinden elde edilen deneysel spektrumla iyi bir uyuşum içinde olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Çarpım operatör kuramı, 2B-SEMUT, Puls dizisi

## 2D-SEMUT NMR Spectroscopy

**Abstract:** In this study, we introduce the analytical description of 2D-SEMUT (Subspectral Editing with a Multiple Quantum Trap) NMR experiment for weakly coupled  $IS_n$  ( $I=1/2$ ,  $S=1/2$ ;  $n=0,1,2,3$ ) spin systems by using the product operator formalism for the first time. The results calculated for the intensities and positions of the observable signals are simulated for the molecule containing  $\{^{13}C$  ( $I=1/2$ ),  $^1H$  ( $S=1/2$ ) $\}$  nuclei by using the \*Maple program. The simulated spectra were in very good agreement with the experimental spectra of 2D-SEMUT NMR experiment for estrone 3-methyl ether ( $C_{19}H_{24}O_2$ ) molecule.

**Key Words:** Product operator formalism, 2D-SEMUT, Puls sequences

\*Maple is trademarks of Waterloo Maple Inc., KANADA

## Giriş

İki-boyutlu ÇMR deneyleri, iki-boyutlu J-çözünürlü ve iki-boyutlu ilgili spektroskopisi deneyleri olarak iki gruba ayrılır (Hosur, 1990). İki-boyutlu J-çözünürlü ÇMR deneylerinden elde edilen spektrumlarda,  $F_1$  eksenini spin-spin çiftlenim sabiti ( $J$ ) bilgisini içerirken;  $F_2$  eksenini kimyasal kayma frekanslarını içerir. İki-boyutlu ilgili ÇMR deneylerinden elde edilen spektrumlarda ise, her iki ekseninde de ( $F_1$  ve  $F_2$ ) kimyasal kayma frekansları hakkında bilgi verilir. Günümüzde, yukarıda verilen iki-boyutlu ÇMR deneylerinden farklı olarak, uygulanan r.f. (Radyofrekans) alanının şiddetinin kalibrasyonu ile yeni iki-boyutlu ÇMR deneyleri oluşturulmuştur. R.f. alanının şiddetinin kalibrasyonu, r.f. pulsunun  $\theta$  açısının  $t_1$  gelişim süresiyle eş zamanlı olarak artırılmasıyla yapılır (Sorensen vd., 1986; Nielsen vd., 1988; Levitt vd., 1983). Bu tür deneylerden elde edilen spektrumlarda,  $F_1$  ekseninde, r.f. alanına göre ayırıştırma yapılırken;  $F_2$  ekseninde, kimyasal kayma frekansına göre ayırıştırma yapılabilir.

Öte yandan, ÇMR'ın kuantum mekaniksel bir olay olduğu göz önüne alındığında, çok-pulslu ÇMR deneylerini çözümlmek için klasik vektör modeli ve yoğunluk matrisi yaklaşımının dışında çarpım operatör kuramı, kuantum mekaniksel bir yöntem olarak önemlidir (Sorensen vd., 1983; Ernst vd., 1987). Çarpım operatör kuramı, yoğunluk operatörünün taban operatörlerinin

çizgisel bir bileşimi olarak ifade edilmesiyle özetlenebilir. Çarpım operatör kuramı zayıf çiftlenimli  $IS$  ( $I=1/2$ ;  $S=1/2$ ,  $1$ ,  $3/2$  ve  $5/2$ ) spin sistemlerinin analitik tanımlaması için kullanılmıştır (Sorensen vd., 1983; Podkorytov, 1997; Candrakumar, 1996; Gençten vd., 2002; Tezel vd., 2003). 1B-SEMUT ÇMR deneyinin zayıf çiftlenimli  $IS$  ( $I=1/2$ ;  $S=1/2$ ,  $1$ ,  $3/2$  ve  $5/2$ ) spin sistemleri için çarpım operatör kuramı kullanılarak tanımlaması gerçekleştirilmiştir (Candrakumar, 1996; Gençten vd., 2001; Tezel vd., 2003; Şahin vd. 2003).

Bu çalışmada, bir-boyutlu SEMUT (Çoklu kuantum oyunlarıyla alt spektrumlara ayırıştırma) ÇMR deneyi, iki-boyutlu SEMUT ÇMR deneyi olarak kurgulanmış ve zayıf çiftlenimli  $IS_n$  ( $I=1/2$ ,  $S=1/2$ ;  $n=0,1,2,3$ ) spin sistemleri için çarpım operatör kuramı ile analitik olarak tanımlaması gerçekleştirilmiştir. 2B-SEMUT deneyinde,  $I=^1H=1/2$  ve  $S=^{13}C=1/2$  spinlerini kapsayan  $CH$ ,  $CH_2$  ve  $CH_3$  gruplarıyla birlikte  $^{13}C$  alt-grubunu da ayırştırmak üzere, tek-boyutlu olanıkinden farkı, son  $^{13}C$  r.f. pulsunun açısının,  $t_1$  gelişim süresiyle eş zamanlı olarak artırılmasıdır. Böylece, tüm alt-gruplar, tek bir spektrumda gözlenebilir. Kuramsal olarak hesaplanan sonuçlar, Sorensen vd (1986) tarafından  $C$ ,  $CH$ ,  $CH_2$  ve  $CH_3$  alt- gruplarını içeren estrone 3-metil ether ( $C_{19}H_{24}O_2$ ) molekülü için yapılmış 2B-SEMUT ÇMR deneysel verileriyle Maple programı kullanılarak benzetişimleri elde edilmiştir.

## Zayıf Çiftlenimli IS (I=1/2, S=1/2) Spin Sistemlerinde Çarpım Operatörlerinin Spin-Spin Çiftlenim Hamiltoniyeni Etkisi Altında Gelişimi ve 2B-SEMUT ÇMR Deneyine Uygulanması

Zayıf çiftlenimli IS (I=1/2, S=1/2) spin sistemlerinde  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_x S_z$  ve  $I_y S_z$  gibi çarpım operatörlerinin spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni etkisi altındaki gelişimleri, Denklem 1 ile verilen Hausdorff formülüyle hesaplanabilir (Homans, 1992).

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \exp(-iHt)\sigma_0 \exp(iHt) \\ &= \sigma_0 - (it)[H, \sigma_0] + \frac{(it)^2}{2!}[H, [H, \sigma_0]] - \frac{(it)^3}{3!}[H, [H, [H, \sigma_0]]] + \dots\end{aligned}\quad (1)$$

Burada  $\sigma_0$ , sıcaklıkça dengedeki yoğunluk matris operatörü,  $H$  ise, Radyofrekans, Kimyasal kayma veya spin-spin çiftlenim Hamiltoniyenlerinden biridir. Örneğin  $I_x$  çarpım operatörünün spin-spin çiftlenim Hamiltoniyeni olan  $H_J = 2\pi J I_z S_z$  etkisi altında gelişimi,

$$\begin{aligned}\exp(-iH_J t) I_x \exp(iH_J t) &= \exp(-i2\pi J I_z S_z t) I_x \exp(i2\pi J I_z S_z t) \\ &= I_x - (it)(2\pi J S_z)[I_z, I_x] + \frac{(it)^2}{2!}(2\pi J S_z)^2 [I_z, [I_z, I_x]] \\ &\quad - \frac{(it)^3}{3!}(2\pi J I_z S_z)^3 [I_z, [I_z, [I_z, I_x]]] + \dots \\ &= I_x + (2\pi J t) I_y S_z - \frac{(2\pi J t)^2}{2!} I_x S_z^2 - \frac{(2\pi J t)^3}{3!} I_y S_z^3 \\ &= I_x \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{(2\pi J t)^2}{2!} + \dots \right) + I_y S_z \left( (2\pi J t) - \frac{2}{8} \frac{(2\pi J t)^3}{3!} \right) \\ &= I_x \cos(\pi J t) + 2 I_y S_z \sin(\pi J t)\end{aligned}\quad (2)$$

dir. Benzer işlemlerle, kısa gösterimde,

$$I_y \xrightarrow{2\pi J I_z S_z t} I_y C_J - 2 I_x S_z S_J \quad (3)$$

$$2 I_x S_z \xrightarrow{2\pi J I_z S_z t} 2 I_x S_z C_J + I_y S_J \quad (4)$$

$$2 I_y S_z \xrightarrow{2\pi J I_z S_z t} 2 I_y S_z C_J - I_x S_J \quad (5)$$

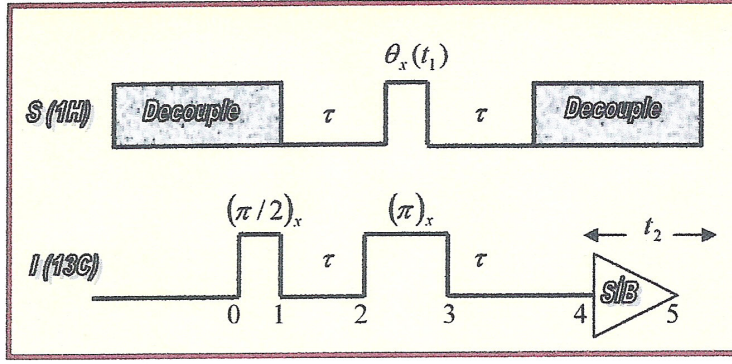
elde edilir (Van De Ven ve Hilbers, 1983). Burada,

$$\cos(n\pi J t) = C_{nJ} \quad \text{ve} \quad \sin(n\pi J t) = S_{nJ}$$

( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) dir.

Denklem (2-5)'de verilen gösterimleri Şekil 1'de

gösterilen 2B-SEMUT puls dizisinin analitik tanımlaması için kullanabiliriz (Sorensen vd., 1986). Şekil 1'deki numaralar, puls dizisinin her bir aşamasını ifade etmektedir. Zayıf çiftlenimli IS (I=1/2, S=1/2) spin sistemi için sıcaklıkça dengedeki yoğunluk matris operatörü,



Şekil 1. 2B-SEMUT ÇMR deneyi için puls dizisi ( $\tau = 1/2J$ ) (Sorensen vd., 1986).

$$\sigma_0 = I_z \quad (6)$$

dir. I spinine üzerine uygulanan  $(\pi/2)_x$  pulsunun etkisi,

$$\sigma_1 = -I_y \quad (7)$$

olur. İlk  $\tau = 1/2J$  gelişim evresinde, spin-spin çiftlenim Hamiltoniyenin etkisi,

$$\sigma_2 = -I_y C_J + 2I_x S_z S_J \quad (8)$$

olarak elde edilir. Burada,  $C_J = \text{Cos}(\pi J \tau)$  ve uygulanan puls açısının  $t_1$  gelişim süresiyle eş zamanlı olarak artırılmasıyla oluşan  $\theta_x(t_1)$  pulsunun etkisiyle,  $S_J = \text{Sin}(\pi J \tau)$  dir. İlk olarak, I spinine üzerine uygulanan  $(\pi)_x$  pulsunun ve daha sonra S spinine

$$\sigma_3 = I_y C_J + 2I_x S_z S_J C_\theta(t_1) - 2I_x S_y S_\theta(t_1) S_J \quad (9)$$

bulunur. Burada,  $\tau = 1/2J$  için  $C_J = 0$ ,  $S_J = 1$  katsayıları kullanılarak, Denk. 9'u,

$$\sigma_3 = 2I_x S_z S_J C_\theta(t_1) \quad (10)$$

biçiminde yazabiliriz. Burada,  $C_\theta(t_1) = \text{Cos}(w_J^S t_1)$  dir. İkinci  $\tau = 1/2J$  gelişim evresinde oluşan spin-spin çiftlenim Hamiltoniyenin etkisiyle,

$$\sigma_4 = I_y C_\theta(t_1) \quad (11)$$

elde edilir. 2B-SEMUT ÇMR deneyinin son aşamasında (algılama kısmı) yalnızca kimyasal kayma Hamiltoniyenin etkisi vardır. Bu nedenle, kimyasal kayma Hamiltoniyenin etkisiyle,

$$\sigma_5 = I_y C_\theta(t_1) C_I \quad (12)$$

bulunur. Burada,  $C_I = \text{Cos}(\Omega_I t_2)$  dir. Algılama  $y$  – eksenine üzerinden yapıldığı için ve algılanan sinyalin şiddeti,  $M_y$  ile orantılı olduğu için

$$M_y \approx \langle I_y \rangle = I_z [\sigma_5 I_y] \quad (13)$$

denkleminde Denk. 12'i yerleştirerek ve

$$\dot{I}_z[I_y I_y] = 1 \quad (14)$$

katsayısı ile birlikte

$$\langle I_y \rangle (IS) = C_\theta(t_1) C_I \quad (15)$$

elde edilir. Bu ifade, koordinatları  $\left(\frac{w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right), \left(-\frac{w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right)$  ve şiddet dağılımı 1:1 olan iki sinyali temsil etmektedir.

IS spin sisteminde olduğu gibi IS<sub>2</sub>, IS<sub>3</sub> ve I spin sistemleri için de benzer işlemler yapılarak Şekil 1'de verilen 2B\_SEMUT puls dizisindeki her bir adım için yoğunluk matris operatörleri Çizelge 1'deki gibi bulunur.

**Çizelge 1. I, IS<sub>2</sub> ve IS<sub>3</sub> spin sistemleri için yoğunluk matris operatörleri**

I ( <sup>13</sup> C)	IS <sub>2</sub>	IS <sub>3</sub>
$\sigma_0 = I_z$	$\sigma_0 = I_z$	$\sigma_0 = I_z$
$\sigma_1 = -I_y$	$\sigma_1 = -I_y$	$\sigma_1 = -I_y$
$\sigma_2 = -I_y$	$\sigma_2 = -4I_y S_{1z} S_{2z}$	$\sigma_2 = -8I_x S_{1z} S_{2z} S_{3z}$
$\sigma_3 = I_y$	$\sigma_3 = -4I_y S_{1z} S_{2z} C_\theta^2(t_1)$	$\sigma_3 = -8I_x S_{1z} S_{2z} S_{3z} C_\theta^3(t_1)$
$\sigma_4 = I_y$	$\sigma_4 = I_y C_\theta^2(t_1)$	$\sigma_4 = I_y C_\theta^3(t_1)$
$\sigma_5 = I_y C_I$	$\sigma_5 = I_y C_\theta^2(t_1) C_I$	$\sigma_5 = I_y C_\theta^3(t_1) C_I$

Çizelge 1'de her bir spin sistemi için ayrı ayrı elde ettiğimiz son yoğunluk matris operatörlerini ( $\sigma_5$ ) Denk. (13)'de yerleştirirsek, bu spin sistemleri için sinyal

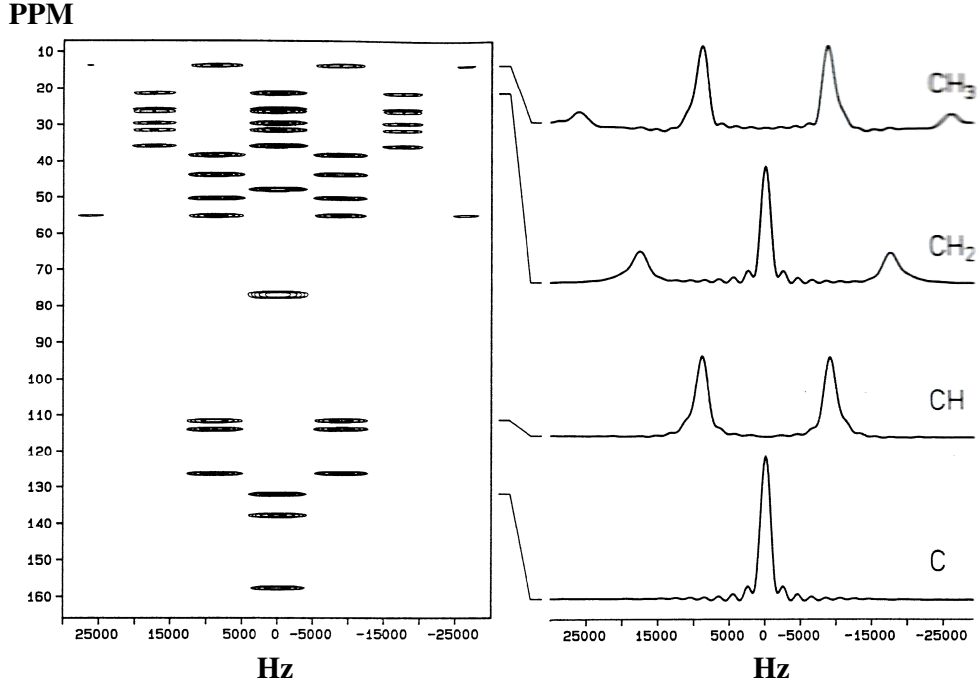
koordinatlarını ve şiddetlerini bulabiliriz. Bu spin sistemleri için elde edilen sinyal koordinatları ve şiddetleri Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 2. I, IS<sub>2</sub> ve IS<sub>3</sub> spin sistemleri için sinyal koordinatları ve şiddetleri**

Spin Sistemleri	Sinyal koordinatları	Sinyal şiddetleri
I ( <sup>13</sup> C)	$(0, \Omega_I)$	1
IS <sub>2</sub>	$\left(\frac{2w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right), (0, \Omega_I), \left(-\frac{2w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right)$	1:2:1
IS <sub>3</sub>	$\left(\frac{3w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right), \left(\frac{w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right), \left(-\frac{w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right), \left(-\frac{3w_{rf}^S}{2\pi}, \Omega_I\right)$	1:3:3:1

Sorensen vd. (1986) tarafından <sup>13</sup>C, CH, CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> alt-gruplarını içeren estrone 3-methyl ether (C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>) molekülü için yapılmış 2B-SEMUT ÇMR deneyinden

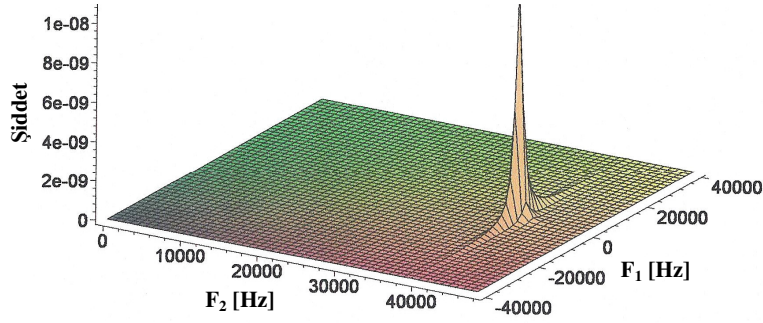
elde edilen deneysel spektrum Şekil 2'de gösterilmektedir.



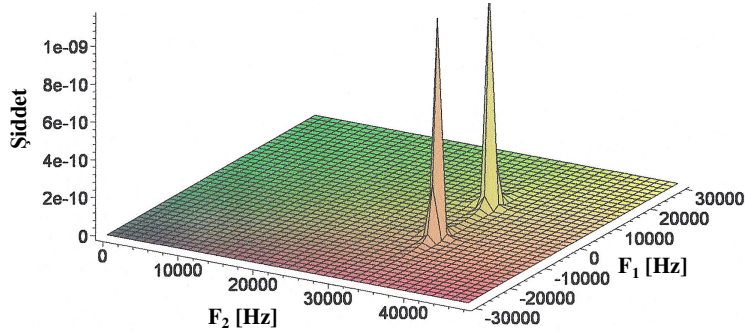
Şekil 2. estrone 3-metil ether molekülü için 2B-SEMUT ÇMR spektrumu

Şekil 2’de verilen deneysel spektrumdan alınan deneysel değerlerle ve Maple programını kullanarak I, IS, IS<sub>2</sub>, IS<sub>3</sub> için ayrı ayrı ve bileşimleri olan I(IS)(IS<sub>2</sub>)(IS<sub>3</sub>) spin

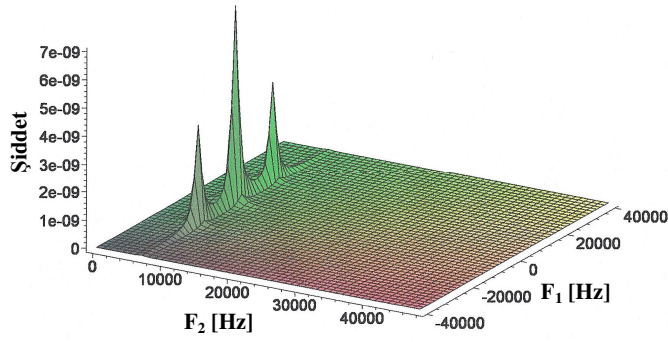
sistemleri için benzetişimi yapılan spektrumlar Şekil 3-7’de gösterilmektedir.



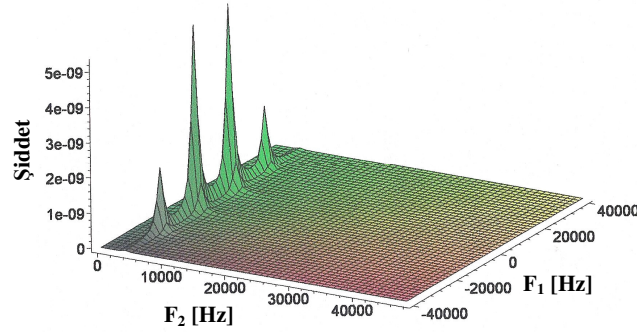
Şekil 3. I (I=1/2) spin sistemi için 2B-SEMUT ÇMR spektrumu [  $\delta(^{13}C) = 39570\text{Hz}$  ]



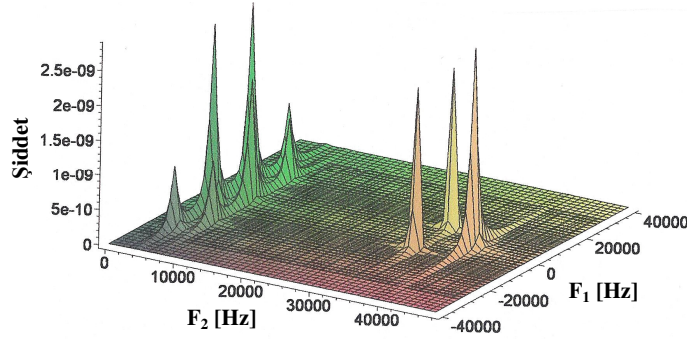
Şekil 4. IS (I=<sup>13</sup>C, S=<sup>1</sup>H) spin sistemi için 2B-SEMUT ÇMR spektrumu [  $\delta(^{13}C) = 33390\text{Hz}$ ,  $\omega_{\text{if}}^S / 2\pi = 8000\text{Hz}$  ]



Şekil 5.  $IS_2$  ( $I=^{13}C$ ,  $S=^1H$ ) spin sistemi için 2B-SEMUT ÇMR spektrumu [ $\delta(^{13}C) = 6450Hz$ ,  $\omega_{rf}^S / 2\pi = 8000 Hz$ ]



Şekil 6.  $IS_3$  ( $I=^{13}C$ ,  $S=^1H$ ) spin sistemi için 2B-SEMUT ÇMR spektrumu [ $\delta(^{13}C) = 4110Hz$ ,  $\omega_{rf}^S / 2\pi = 8000 Hz$ ]



Şekil 7.  $I(IS)IS_2IS_3$  ( $I=^{13}C$ ,  $S=^1H$ ) spin sistemleri için 2B-SEMUT ÇMR spektrumu

Şekil 7 ve Şekil 3-6'da gösterilen spektrumlarla Şekil 2'de verilen deneysel spektrum karşılaştırıldığında, benzetişim spektrumları ile deneysel spektrumun iyi bir uyum içinde olduğunu söyleyebiliriz.

## Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ilk kez zayıf çiftlenimli  $IS_n$  ( $I=1/2$ ,  $S=1/2$ ;  $n=0,1,2,3$ ) spin sistemleri için çarpım operatör kuramı kullanılarak 2B-SEMUT ÇMR deneyinin analitik tanımlaması yapılmıştır. Gözlenebilir sinyallerin şiddet ve pozisyonları için hesaplanan sonuçlar, Maple programı kullanılarak  $\{^{13}C$  ( $I=1/2$ ),  $^1H$  ( $S=1/2$ ) $\}$  çekirdeklerini içeren molekül için benzetişim spektrumları elde edilmiştir. Benzetişim spektrumlarının, deneysel spektrumla iyi bir uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Sorensen vd., 1986). Böylece, büyük spin sistemlerine

(makromoleküllere) uygulanan karmaşık çok-pulslu ÇMR deneylerinin, bütünüyle kuantum mekaniksel bir yöntem olan çarpım operatör kuramı kullanılarak elde edilen analitik tanımlamaların yararı, Maple programının yardımıyla bir kez daha ortaya çıkmıştır.

## Kaynaklar

- Chandrakumar, N. 1996. Basic Principles and Progress in NMR, vol.34, Springer-Verlag, Berlin, 134p.
- Ernst, R.R, Bodenhausen, G., Wokaun, A. 1987. Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions., Clarendon Pres, Oxford, 610p.



- Gençten, A., Tezel, Ö., Köroğlu, A. 2001. A theoretical application of SEMUT NMR spectroscopy to deuterated compounds. *Applied Magnetic Resonance*, 20, 265-273.
- Gençten, A., Tezel, Ö., Bağçeli, S. 2002. Product operator theory for spin-3/2 nuclei and application to 2D-J resolved NMR spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 351, 109-144.
- Homans, S.W. 1992. *A Dictionary of Concepts in NMR*, Oxford Science Publications Biophysical Techniques Series, Clarendon Press, Oxford, 373p.
- Hosur, R.V. 1990. Scaling in one and two dimensional NMR spectroscopy in Liquids. *Progr. NMR Spectrosc.*, 22, 1-53.
- Levitt, M.H., Sorensen, O.W., Ernst, R.R. 1983. Multiplet-Separated Heteronuclear Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 94, 540-544.
- Nielsen, N.C., Madsen, J.C., Bildose, H., Jakobsen, H.J., Sorensen, O.W. 1989. Spectral Editing of  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra via Two-Dimensional Pulse Techniques. *J. Magn. Reson.*, 81, 500-511.
- Podkorytov, I.S. 1997. Multipulse NMR Part II. Product operator description of the weakly coupled, two-spin-1/2 system. *Concepts Magnetic Resonance*, 9, 117-137.
- Sorensen, O.W., Eich, G.W., Levitt, M.H., Bodenhausen, G., Ernst, R.R. 1983. Product operator formalism for the description of NMR pulse experiments, *Progr. NMR Spectrosc.*, 16, 163-192.
- Sorensen, O.W., Nielsen, N.C., Bildose, H., Jakobsen, H.J. 1986. Determination of Radiofrequency Field Strengths and Proton Multiplicities by Two-Dimensional NMR Pulse Techniques. *J. Magn. Reson.*, 70, 54-70.
- Şahin, M., Tokatlı, A., Bağçeli, S., Gençten, A. 2003. Subspectral Editing with a Multiple Quantum Trap of ISn Spin Systems by Using Product Operator Theory. *Acta Phys. Pol. A*, 104, 73-80.
- Tezel, Ö., Gençten, A., Tokatlı, A., Şahin, M., Bağçeli, S. 2003. A theoretical investigation of distortionless enhancement by polarization transfer and subspectral editing with a multiple quantum trap NMR spectroscopy for  $\text{CX}_\text{N}$  groups. *Acta Phys. Pol. A*, 104, 503-511.
- Van de Ven, F.J.M., Hilbers, C.W. 1983. A Simple Formalism for the Description of Multiple-Pulse Experiments, Application to a Weakly Coupled Two Spin ( $I=1/2$ ) Systems. *J. Magn. Reson.*, 54, 512.