

儀器設備技術手冊與 訓練教材

超導核磁共振儀 500MHz

撰寫人:甘宗倫

2022年8月18日

1、 前言簡介
2、 背景知識與原理10
3、 機台介紹14
3-1、 硬體設備及運作原理14
3-1-1、 超導磁鐵14
3-1-2、 主機(機櫃 Console)15
3-1-3、 探頭
3-1-4、 自動進樣器
3-1-5、 電腦
3-1-6、 不斷電系統(UPS)20
3-1-7、 空壓機及空氣乾燥系統21
3-2、 機台功能與規格
3-2-1、 超導磁鐵
3-2-2、 匀場與鎖定系統
3-2-3、 無線電波收發系統
3-2-4、 前置放大器
3-2-5、 温度控制器
3-2-6、 Z 方向磁場梯度電流放大器22
3-2-7、 探頭
3-2-8、 AutoCalibrate 自我性能檢測功能22
3-2-9、 自動進樣裝置
3-2-10、 電腦
3-3、 軟體介面介紹
3-3-1、 主功能表
3-3-2、 工具列
3-3-3、 光譜視窗
3-3-4、 指令列
4、 機台操作
4-1、 圖譜分析應用
4-1-1、 一維氫譜 (1H)
4-1-2、 一維碳譜 (13C)
4-1-3 • DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)
4-1-4、 一維異核圖譜34
4-1-5 COSY (Correlation Spectroscopy)
4-1-6 • TOCSY (Total Correlation Spectroscopy)
4-1-7 • NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)
4-1-8 • ROESY (Rotating-frame Overhauser Effect Spectroscopy)

4-1-9 • HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation)	
4-1-10 V HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation)	
4-1-11 V HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)	
4-2、 樣品配置及前置作業	
4-2-1、 樣品置	
4-2-2、 前置作業	
4-3、 實驗步驟	
4-3-1、 進樣模式	
4-3-2、 一維光譜	45
4-3-3、 二維光譜	46
4-3-4、 其他實驗	46
4-4、 光譜處理及列印輸出	
4-4-1、 一維光譜處理操作	59
4-4-2、 二維光譜處理操作	63
5、 其他事項	66
5-1、 NMR 實驗室安全守則	66
5-2、 AVANCE NEO 關機步驟	66
5-3、 AVANCE NEO 開機步驟	68
5-4、 匀場狀況及校正	74
5-5、 超導磁鐵保養	75
5-6、 t1 雜訊	75
5-7、 樣品檢測注意事項	76
5-8、 故障排除	76
5-9、 實際範例(有機小分子結構分析)	77
6、 附件資料及參考文獻	
6-1、 附件資料	83
6-2、 參考文獻	85

圖目錄

圖	1-1. 超導核磁共振儀 500MHz NMR	.8
啚	2-1. NMR 光譜之基本工作原理	10
圖	2-2. NMR 可偵測核種的限制	10
圖	2-3. 原子核於外加磁場中的型態	10
啚	2-4. 磁矩於外加磁場中之向量方向	11
啚	2-5. 樣品照射電磁波後,從平衡狀態激發至飽和狀態在回到平衡狀態之過程	11
啚	2-6. 電磁脈衝照射於核磁化向量示意圖]	12
啚	2-7. 弛豫效應示意圖]	12
圖	2-8. 原子核磁矩受外加電磁波脈衝後形成 FID 的示意圖	13
圖	2-9. FID 經由傅立葉轉換成頻域訊號	13
圖	2-10. NMR 光譜之基本工作原理	13
啚	3-1. 超導磁鐵	14
圖	3-2. NMR 主機外觀及內部組成	15
圖	3-3. 探頭(iProbe)	17
圖	3-4. 自動進樣系統	18
圖	3-5. 工作站	19
啚	3-6. 不斷電系統(UPS)	20
圖	3-7. 空壓機及空氣乾燥系統	21
啚	3-8. Topspin 軟體介面	24
啚	3-9. 主功能表-1	24
圖	3-10. 建立新檔介面	25
啚	3-11. 建立新檔介面講解	25
啚	3-12. 樣品置入方法	26
圖	3-13. 氘溶劑鎖定按鍵	26
圖	3-14. 氘溶劑選擇表	27
啚	3-15. 探頭自動調諧功能按鍵	27
啚	3-16. 實驗樣品旋轉按鍵	27
啚	3-17. 自動勻場功能按鍵	27
啚	3-18. 設定實驗進行之相關脈衝更新按鍵	28
啚	3-19. NMR 信號接收器放大增益調整按鍵2	28
啚	3-20. 開始實驗進行按鍵	28
啚	3-21. 主功能表-2	28
圖	3-22. 傅立葉轉換按鍵	28
圖	3-23. 主功能表-3	29
啚	3-24. 主功能表-4	29
啚	3-25. 主功能表-5	30
啚	3-26. 工具列表	30

圖	3-27. 光譜視窗	30
啚	3-28. 指令列	31
啚	3-29. 狀態列	31
啚	4-1. Ethyl benzene 結構	.32
啚	4-2. 常見官能基之氫譜化學位移	.32
圖	4-3. 常見官能基之碳譜化學位移	.33
啚	4-4. DEPT 實驗可觀察碳的級數	.34
啚	4-5. COSY 實驗分析示意圖	.34
啚	4-6. TOCSY 實驗分析示意圖	35
圖	4-7. NOESY 實驗分析示意圖	.35
啚	4-8. ROESY 實驗使用時機	36
圖	4-9. HMQC 實驗分析示意圖	.36
啚	4-10. HSQC 實驗分析示意圖	36
啚	4-11. HMBC 實驗分析示意圖	.37
啚	4-12. 乾淨品質良好的 NMR 試管	37
啚	4-13. 樣品溶液需清澈無懸浮物	.37
圖	4-14. 一般使用的 spinner	38
啚	4-15. 變溫使用的陶瓷 spinner	38
啚	4-16. 前置作業:將 tube 旋入 spinner 內,並量測定位	.39
啚	4-17. 如配置溶劑太短時,務必將溶劑中點位置對準量測器中心點	.39
啚	4-18. 開啟自動進樣裝置之手動模式方式	40
圖	4-19. BSMS 控制介面(Lift 開啟)	40
圖	4-20. 於進樣口感受有氣體吹出後,將樣品放置於進樣口中	.41
啚	4-21. BSMS 控制介面(Lift 關閉)	.41
啚	4-22. 樣品還未定位於磁鐵內之圖示	.41
啚	4-23. 樣品已定位於磁鐵內之圖示	.42
啚	4-24. 自動進樣裝置之樣品盤	.42
圖	4-25. Icon NMR 軟體介面	.43
圖	4-26. 自動進樣軟體登入介面	.43
啚	4-27. 自動進樣設定系統介面	.44
啚	4-28. 實驗設定完後,依序進行連線及按下 submit 即可開始進行實驗	.44
啚	4-29. 待實驗完成後,按下 Stop,即可中斷連線	.45
圖	4-30. 積分欲分析之 peak,並點選 Save Regions To 'reg'	47
圖	4-31. Button NMR	.47
圖	4-32. 自動進樣系統中, NOAH 實驗之選項	48
啚	4-33. 修改並設定 NUS 實驗	.49
啚	4-34. 修改 NUS 實驗之參數	50
圖	4-35. 自動進樣系統中, NUS 實驗之選項	50

啚	4-35.	自動進樣系統中,NOAH_NUS 實驗之選項	51
圖	4-37.	No D 實驗之 BSMS 設定	52
圖	4-48.	Shimming 調整參數	53
圖	4-49.	温度控制介面	54
啚	4-50.	加熱器裝置	55
圖	4-51.	將加熱器置入液氮桶內,並依序連接系統及將吹氣管連接至探頭上	55
圖	4-52.	設定低溫實驗選項	56
圖	4-53.	低溫實驗之參數設定	56
圖	4-53.	低温實驗完成後之設定	57
圖	4-54.	低溫實驗注意事項(shim coil temperature 不低於 273K)	57
啚	4-55.	高溫實驗之參數設定	58
圖	4-56.	高溫實驗注意事項(shim coil temperature 不低於 353K)	58
圖	4-57.	化學位移校正示意圖	59
圖	4-58.	譜峰標定方法	60
圖	4-59.	積分模式	60
圖	4-60.	校正此積分區域之積分值	61
圖	4-61.	選取一維光譜欲輸出之列印範本檔	61
啚	4-62.	一維圖譜輸出之功能列	62
啚	4-63.	一維圖譜輸出	62
啚	4-64.	設定一維圖譜存檔標題及格式	63
圖	4-65.	選取二維光譜欲輸出之列印範本檔	64
圖	4-66.	二維圖譜輸出之功能列	64
啚	4-67.	二維圖譜輸出	65
啚	4-68.	設定二維圖譜存檔標題及格式	65
圖	5-1.	啟動關機介面	66
啚	5-2.	於系統介面中按下 Shutdown,進行關機	67
啚	5-3.	按下主機左上方紅色按鈕以關閉主機	67
啚	5-4.	啟動開機介面	68
啚	5-5.	於系統介面中按下 on,進行開機	69
圖	5-6.	將電腦與主機間做組態重建-1	70
圖	5-7.	將電腦與主機間做組態重建-2	70
圖	5-8.	將電腦與主機間做組態重建-3	71
啚	5-9.	將電腦與主機間做組態重建-4	72
啚	5-10.	. 將電腦與主機間做組態重建-5	73
圖	5-11.	. 將電腦與主機間做組態重建-6	73
啚	5-12.	. 將電腦與主機間做組態重建-7	74
圖	5-13.	Auto Calibration 及校正時間設定方法	75
圖	5-14	. 故障排除設定	77

啚	5-15. Ibuprofen 結構	77
圖	5-16. Ibuprofen 氫譜,初步分析並編號已知之訊號	78
圖	5-17. Ibuprofen COSY	79
圖	5-18. Ibuprofen HMBC	79
圖	5-19. Ibuprofen HMBC 局部放大圖	80
圖	5-20. 圖 5-20. Ibuprofen DEPT135(圖左)與 HSQC(圖右)。	80
圖	5-21. Ibuprofen 於氫譜中之相對應位置之編號	81
圖	5-22. Ibuprofen 於碳譜中之相對應位置之編號	81
圖	6-1. Shigemi tube (MMS 、 BMS 、 DMS 、 CMS)	85

1、 前言簡介



圖 1-1. 超導核磁共振儀 500MHz NMR

超導核磁共振儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)是一個應用範圍極廣的技術,在化 學、物理、藥學、醫學、化工、材料及生命科學等領域都是極其重要的分析工具,其技術小 至簡單的水分子,大至複雜的生物大分子或高分子材料,都可以利用核磁共振的方法來研究 其分子結構與物性^[1]。而核磁共振的發展無論在硬體設備或應用方法都持續不斷地突破與精 進,相信未來不管是檢測速度或是新技術的開發應用,核磁共振將成為不可或缺的儀器。

本次所採購的機台為 BRUKER AVNEO 500MHz NMR,為成大最先端之機型,此機型擁 有雙偵測器系統,可進行 NOAH 實驗^[2],突破 NMR 以往一次只能進行一種實驗的傳統;此 外勻場線圈也增加至 36 組以上,再搭配最新探頭(iProbe)及自動進樣系統,其不僅可執行新 型實驗(NUS 實驗),大幅縮短檢測時間、提升量測效率、增加使用率等,新技術的開發(No D 實驗及新指令 "apbk"等),可提高圖譜品質、減少人為誤差等;另外此機型之變溫實驗的 溫控系統也較為穩定,可減少實驗進行時對儀器的損傷,保護儀器,並增加研究的量能。

由於各國對 NMR 的技術與日俱進,使近期 NMR 的功能不僅用於分析結構,還有適用於 毒品分析、食品分析、健康指數分析等;另外定量分析實驗^{[3][4]},相較於質譜等,可簡化樣品 製備及前處理,並減少標準品的使用及檢測的時間,目前已有些國家將其制定 SOP,應用於 農產品及食品上的檢測及研究,相信未來 NMR 也將成為檢驗的一大工具。

超導核磁共振儀 500MHz 購置於 2021 年,購置經費來自於科技部及國立成功大學圖儀費 的經費補助,由於舊機台運行已將近 18 年,隨著機型老舊,故障率也逐漸增加,其維修也因 主機的主機板、主機零件及電源供應器已停產而增加難度,如果遇到主機板、或相關零件出 問題,維修價格非常昂貴且效率極差。另外寬頻探頭因長久使用,其電阻效能下降,造成部 分功能的靈敏度變得遲鈍,且磁場梯度線圈及偵測線圈老化,造成探頭故障頻繁。此外舊機 台所放置位置為成大的舊化學系館,此棟老舊的建築已有 50 年的歷史,有嚴重的漏水問題 等,然而新系館的落成也使得校方對舊系館有所規劃及應用,因此儀器也面臨搬遷至新館的 問題,但因儀器的主機及磁鐵老舊,搬遷時風險極大,所花費的金額及時間甚巨,加上整體 業績及未來競爭性的考量,於 2019 年開始進行購置評估、2020 年申請科技部的購置計畫, 並於 2021 年順利完成採購,新機台放置於成功校區理學教學大樓新化學系館之 NMR 實驗 室。

超導核磁共振儀 500MHz 的廠牌為德國 BRUKER,型號為 AVANCE NEO,使用的軟體 為 Topspin 4.1.3 版,台灣獨家代理商為磊葳科技股份有限公司,其工程師都接受過專業訓 練,為因應時代科技進步,每年均派遣工程師至歐洲原廠學習最新磁共振技術在電子及應用 上發展,以強化服務的品質,對於樣品檢測、實驗方法、參數設定、硬體維修及軟體設定都 有一定的專業能力。

維修方面,大多先經由技術員自行故障排除,如超過能力範圍,則會請磊葳科技的維修 工程師進行檢修及維修,如代理商無法處理,則會將整組套件或設備寄回德國原廠進行維 修,另外 500NMR 位於新化學系館,因此有一套獨立的空壓機及乾燥系統,如有保養及維修 則會委託瑀晟實業有限公司進行處理。

(此教材內容為基礎原理、設備及操作步驟,如要詳細了解核磁共振,可參考化學儀器分析、Introduction of Spectroscopy fifth edition 或磊葳科技股份有限公司之教材等。)

2、 背景知識與原理

核磁共振 (nuclear magnetic resonance),核是指原子核,磁是指磁場,主要是指有磁矩的 原子核在靜磁場中,受電磁波的影響而產生的共振躍遷現象。



圖 2-1. NMR 光譜之基本工作原理。引用文獻資料^[5]。

原子核是一本身帶有電荷且會產生自旋的帶電球體,在古典電磁學中將此現象稱為環電流,當自旋角動量 J(spin angular momentum) 不為 0 時,即核子(質子+中子)為奇數時,原 子核具有一個相對的磁矩 μ (magnetic moment)。



••

氫核¹H (含1個質子)
 和自旋量子數=1/2
 ¹³C、¹⁹F、³¹P等 NMR能檢測

氦核⁴He (含2個質子,2個中子)
 和自旋量子數=0
 ¹²C、¹⁶O、²⁸Si等 NMR不能檢測

圖 2-2. NMR 可偵測核種的限制。

當具有自旋角動量的原子核受到外加磁場 B_0 影響時,此原子核根據塞曼效應 (Zeeman effect)會分裂成 (2I+1) 個型態,兩個能階能量差為 $\Delta E=\gamma h B_0/2\pi$,且具自旋性質的原子核,於磁場中會出現順磁場(α state),及逆磁場(β state)的能階。



在磁場中,原來無規則的磁矩向量會重新排列而平行於外加的磁場,與磁場同向和反向 的磁矩向量符合 Boltzmann 分佈。由於沿磁場方向能量較低,故原子分佈較多一些而造成一 個沿 Z 軸的磁矩向量,在數量上同向與反向的差別很小,但正是這一微小的差別造就了核磁 共振光譜學。雖然在理論上經常討論單一原子的情形,但在實際上,單一原子的核磁信號非 常小而無法觀測。故此我們定義單位體積內原子核磁矩的向量和為宏觀磁化強度向量(M)其方 向與外磁場方向相同,以此向量來描述宏觀樣品的核磁特性^[5]。



圖 2-4. 磁矩於外加磁場中之向量方向。

此外原來相同的能階會分裂成不同的能階狀態,如果用適當頻率的電磁波照射就可觀察 到核自旋能階的躍遷,原子核能階的變化不僅取決於外部磁場強度的大小及不同種類的原子 核,而且取決於原子核外部電子環境,這樣我們就可獲得原子核外電子環境的資訊。

當用適當頻率的電磁波(radio frequency, RF)照射樣品,從平衡狀態激發到飽和狀態,在 通過一定時間,回到熱平衡狀態的過程我們稱之為弛豫 (relaxation)。在只有外加靜磁場存在 而沒有其它外界因素影響之下,藉由弛豫的過程系統最終會回復到符合 Boltzmann 分布的熱 平衡狀態^[5]。



圖 2-5. 樣品照射電磁波後,從平衡狀態激發至飽和狀態在回到平衡狀態之過程。

核磁信號只能在核磁化向量位於 XY 平面時才能被偵測到,使用與原子核 Larmor 頻率相同無線電射頻照射,磁化向量將以照射方向為軸在垂直於 RF 脈衝的照射方向的平面內轉動。即可將 M 從 Z-軸轉向 X-或 Y-軸,當觀測信號時, RF 脈衝是處於關閉狀態,而 NMR 信號為微伏 microvolts, RF 脈衝為千伏 kilovolts。此外只要 RF 脈衝打開,則磁化向量的轉動就 不會停止,而脈衝長度將決定磁化向量停止的位置,磁化向量的轉動速度也取決於脈衝強



圖 2-6. 電磁脈衝照射於核磁化向量示意圖。

弛豫效應(Relaxation): NMR 信號是一個以常數為 T₂ 的指數方式衰減的函數, T₂ 就是橫 向弛豫過程的時間常數,此外,在 XY 平面的磁化向量需要一定的時間回到 Z-軸上,這一過 程需要的時間就叫縱向弛豫時間,其時間常數是 T₁。T₁和 T₂與原子核的種類、樣品的特性 及狀態、溫度以及外加磁場的大小有關。

信號平均方法成功的關鍵就是要正確設定參數 D1, D1 必須是五倍的 T1 以保證在下次掃描時磁化向量完全回到 Z-軸,有時為節省時間,使用小角度的脈衝,重複掃描以達到增強信號的目的。



圖 2-7. 弛豫效應示意圖。引用文獻資料^{[5]。}

自由感應衰退 (Free Induction Decay, FID): 在垂直於外加靜磁場的方向施以與 Larmor 頻率及相位相當的電磁波脈衝,則會使淨磁矩受磁轉矩作用而旋轉至 XY 平面上。此 XY 分 量上的磁矩在吸收線圈 (receiver coil) 上所產生的感應電壓會形成隨時間增加而強度減少的 NMR 時域訊號,這個時域訊號經過放大以及過濾之後就是 NMR 訊號的來源^{[5]。}



圖 2-8. 原子核磁矩受外加電磁波脈衝後形成 FID 的示意圖。引用文獻資料^[5]。

傳立葉轉換(Fourier Transformation):在核磁共振實驗中,由於原子核所處的電子環境不同,而具有不同的共振頻率,實際上,NMR 信號包含許多共振頻率的複合信號,分析研究這樣一個符合信號顯然是很困難的,傅立葉轉換(FT)提供了一種更為簡單的分析研究方法,就 是將時域信號通過傅立葉轉換成頻域信號,在頻域信號的圖譜中,峰高包含原子核數目的資訊,而位置則顯示原子核周圍電子環境的資訊^[5]。



圖 2-9. FID 經由傅立葉轉換成頻域訊號。引用文獻資料^[3]。

NMR 檢測過程:當樣品置於一強大靜磁場中,原子核產生塞曼效應及 Boltzmann 分 布,用適當頻率的電磁波(RF)照射樣品,磁矩向量從 Z-軸轉到 X Y 平面上,經弛豫現象回復 到熱平衡狀態,通過接受器、傅立葉轉換就得到核磁共振譜圖。



圖 2-10. NMR 光譜之基本工作原理。引用文獻資料^[5]。

3、 機台介紹

本節大致分為以下幾點進行說明:

- 3-1、 硬體設備及運作原理。
- 3-2、 機台功能與規格。
- 3-3、 軟體介面介紹。
- 3-1、 硬體設備及運作原理:

3-1-1、 超導磁鐵:



圖 3-1. 超導磁鐵。

(1) 超導磁鐵:

在 1911 年,荷蘭科學家歐尼斯(H.K. Onnes) 將水銀放進液氦中,觀察到 水銀的電阻變小,小到測不出來,接近零電阻狀態,稱此現象為超導。於 1990 年代初期科學家利用焦耳-湯姆生效應將液態氦的溫度由 4 K 降至 2 K 成為發展超高磁場的重要關鍵,隨著超導技術的發展,高磁場強度與高穩定性 磁鐵得以成功建造 (4.7-28.2 tesla)^[1]。

超導磁鐵是由超導金屬線圈在低溫下能使電子自由流動,電阻降為零,形 成無電阻的電流,可以產生比一般電磁鐵還大的磁場,沒有電阻故可以承受強 大的電流,而且幾乎不會消耗能量,但缺點必須維持在低溫中。

(2) 磁場遮蔽技術:

磁場強度愈高的磁鐵由於其磁力線的延伸較遠,故具有愈大的磁性影響範 圍,通常在5高斯磁場範圍內之磁性足以影響其他設備之正常運作,反之其他 設備也會干擾核磁共振實驗之進行,故5高斯磁場範圍內之空間必須淨空,亦 即在此範圍內無法放置其他設備,因此磁鐵之磁性影響範圍往往成為如何有效 運用空間的一大難題。磁場遮蔽的概念就是在磁鐵原有的超導線圈外再加一些 反向的線圈,此反向線圈的作用在抵消其向外擴散之磁力,進而降低其磁性影 響範圍,如此一來可大幅增加核磁共振儀周邊空間的利用性^[1]。

(3) 避震裝置:

在執行對解析度要求極高的實驗時,為避免一些不需要的震盪,除了使用 均勻度好的電磁波脈衝系統,或將實驗環境進行恆溫控制,另外也可再磁鐵的 下方裝置防止振動的減振器(vibration damper)等^[7]。





圖 3-2. NMR 主機外觀及內部組成。

(1) 匀場系統(SCB20) X2 組:

除了由超導磁鐵所產生的靜磁場外,NMR 光譜儀還含有一組"印刷線圈 "圍繞在磁鐵的外圍以產生可微調的磁場,這個磁場可用來抵消外加靜磁場的 不均勻度,使磁場達到較均勻的狀況,調整磁場的過程稱之為"勻場

"(shimming)。當我們做實驗時一定要勻場才能得到高品質的圖譜,在超導磁鐵中,有一組超導勻場線圈,這一組線圈在 NMR 裝機時已調整好;在超導 勻場線圈外圍還有一組室溫勻場線圈,對不同的樣品做測試時,使用者就必須 調整這一組線圈^{[5]。}

(2) 數位式氘鎖定系統(ELCB) X1 組:

氘鎖定是用來保持磁場長時間穩定的技術。在使用氘鎖定時有三個主要的 參數要考慮:第一個是用來激發氘原子核的發射器鎖定能量 (lock power),第 二個參數稱為鎖定增益 (lock gain),最後一個參數是鎖定相位 (lock phase), 只有在鎖定相位正確之下氘鎖定才會穩定。BRUKER 採用數位式氘鎖定 (digital deuterium lock),對於長時間實驗的穩定性特別重要^[5]。

(3) 無線電波收發器(TRX1200) X2 組:

每個 NMR 通道(TRX1200 收發器)都包含一個獨立的脈衝編成器、發射器 和接收器。在脈衝程序中,所有的收發器都可以在 12.5 ns 內同步。另外也可 在 12.5 ns 內同時設定並產生頻率(RF)脈衝。

(4) 寬頻放大器(BLABBH500/100) X1 組:

新型寬頻 RF 放大器(BLABB)採用最新的技術,可提供 100MHz~ 500MHz 的高頻率功率,結合¹H 頻率放大器,更大的頻寬實現了¹H/¹⁹F 或其 他異核的實驗,不僅如此,¹H 和¹⁹F 實驗也可獨立的同步進行。

由於不同樣品的濃度不盡相同,所以吸收線圈也應當對應到不同的放大倍率,在此就牽涉到所謂動力範圍的觀念。另外有一點要注意的,NMR 的訊號 值必須能符合數位器,也就是說其增益值必須調整好^[5]。

(5) 乙方向磁場梯度電流放大器(GAB/2) X1 組:

磁場梯度(gradient)設備包含三個主要元件:磁場梯度控制單元(Gradient Control Unit, GCU)、磁場梯度放大器(Gradient Amplifier Board, GAB)和具有磁場梯度線圈(gradient coil)之探頭。

磁場梯度設備是屬於脈衝式磁場梯度(pulse Field Gradient, PFG),所謂的 脈衝磁場梯度是指加諸另外的磁場強度,而且此磁場強度值會隨著空間座標的 不同而有規則地增減其值。

脈衝磁場梯度的主要用途約可分成四大類^[7]:

a. 將磁矩相位均勻打亂的 homospoil purging。

b. 取代相位循環作為 coherence pathway 選擇之用。

c. 測量分子擴散係數的擴散實驗之用。

d. 匀場。

3-1-3、 探頭(iProbe):



圖 3-3. 探頭(iProbe)。

在磁鐵的核心有一組勻場線圈(shim coil),在線圈裡面放著探頭。探頭是一個 圓柱形金屬管,從探頭可以發射電磁波脈衝至樣品上,而產生的 NMR 訊號也由探 頭接收。探頭通常由磁鐵底部放入,樣品管則由磁鐵上方慢慢置入,此時樣品 管、探頭及勻場線圈保持在室溫,依實驗需求,我們可以調整恆溫器來控制三者 的溫度以配合變溫實驗的需求^[5]。

探頭的種類繁多,本實驗室擁有 BBO、BBI及 iProbe(BBFO),其中 iProbe 為 新一代探頭,其擁有以下特殊性能:

- a. 雜訊比和脈衝梯度的性能提升。
- b. 搭配 AVANCE NEO , 無須外置 RF 過濾器。
- c. 探頭具備 Normal 探頭的靈敏度又執行 Inverse 探頭所有的 2D 實驗。
- d. 可快速輕鬆更換探頭。
- e.¹⁹F與¹H分屬不同線圈。
- f. 頻率涵蓋範圍¹H/¹⁹F/³¹P~¹⁹⁹Hg/¹⁷O-¹⁰⁹Ag。

3-1-4、 自動進樣器:



圖 3-4. 自動進樣系統。

可放置 24 個樣品,進行半自動或全自動模式,以利技術員活用安排時間,增 加使用率,另外便捷的設計,方便技術員放置樣品,增加安全性,減少檢測出錯 的機率,此外配合 Icon NMR 系統可進行 Auto Calibrate,可在任何時段、或固定 週期執行,校正內容包含 Shimming 3D 、 Shimming 1D 、溫度校正、氫及碳的 脈衝校正等。

3-1-5、 電腦:



圖 3-5. 工作站。

作業系統為 Windows 10, 並安裝 NMR 操作及應用軟體(Topspin 4.1.3), 藉由 軟體進行參數設定、數據收集、圖譜輸出及圖譜分析等。

3-1-6、 不斷電系統(UPS):



圖 3-6. 不斷電系統(UPS)。

不斷電系統可在輸入電源或主電源故障時,為負載設備提供緊急電力,調節 電源並提供穩定、不間斷的電力,可在完全斷電的情況下提供持續運轉的電力給 NMR使用(約可使用 45 分鐘),並無縫地關閉系統。

3-1-7、 空壓機及空氣乾燥系統:



圖 3-7. 空壓機及空氣乾燥系統。

500NMR 擁有一套獨立的氣體供應系統,由兩台螺旋式空壓機、一套冷凍室 乾燥機、一套化學式吸附乾燥機及各裝置間之過濾氣組合而成,提供樣品進樣、 樣品退出、變溫實驗的 cooling gas、Gas Flow 等使用,氣體由空壓機壓縮,儲存 至空氣桶中,之後分別經由過濾器、冷凍室乾燥機、化學式吸附乾燥機等,將空 氣中之水氣及空壓機內之油氣過濾乾淨,供儀器使用,避免影響量測數據或儀器 損傷等。 3-2、 機台規格:

- 3-2-1、 超導磁鐵:
 - (1) 磁場強度 11.7 Tesla(含)以上。
 - (2) 5-Gauss(0.5mT)線半徑 0.6m(含)以下; 軸向 1.2m(含)以下。
 - (3) 磁場飄移速度 5 Hz/hr (含)以下。
 - (4) 液氦極液氮含量可於電腦顯示。
 - (5) 具備避震裝置。
- 3-2-2、 匀場與鎖定系統:
 - (1) 匀場系統至少含 36 組正交式(Orthogonal)磁場勻場梯度。
 - (2) 具備數位式氘鎖定系統(ELCB)。
 - (3) 具備自動梯度勻場功能(Auto Shim)。
- 3-2-3、 無線電波收發系統:
 - (1) 二組無線電波收發器(Transceiver),電波頻寬 5-1200 MHz。
 - (2) 二組寬頻放大器,氫核 ≧100W,異核 ≧500W。
 - (3) 有效動力範圍(Effective Dynamic Range) >23 Bit (6 kHz)。
- 3-2-4、 前置放大器:
 - (1) 具備氫核前置放大器(¹H preamplifier)。
 - (2) 具備氘核前置放大器(²H preamplifier)。
 - (3) 具備寬頻前置放大器(XBB preamplifier)。
- 3-2-5、 溫度控制器:可由電腦控制溫度。
- 3-2-6、 Z方向磁場梯度電流放大器(Z gradient current)。
- 3-2-7、 探頭:
 - (1) Z方向磁場梯度之 5mm 寬頻(Broad Band)探頭。
 - (2) 探頭溫度涵蓋範圍為 -150°C~150°C。
 - (3) 頻率涵蓋範圍為¹H/¹⁹F/³¹P~¹⁹⁹Hg/¹⁷O-¹⁰⁹Ag。
 - (4) 自動調諧裝置(Automatic Tuning and Matching) 。
 - (5) ¹⁹F 與¹H 分屬不同線圈,不可共用同一線圈使偵測¹⁹F 去耦合¹H 時靈敏度下降。
 - (6) 能執行磁場梯度實驗。
 - (7) 性能規格:
 - a. ${}^{1}\text{H S/N} \ge 850 (0.1\% \text{ EB}; 200 \text{ Hz noise}; \text{LB}=1 \text{ Hz}) \circ$
 - b. ¹⁹F(去耦合 ¹H) S/N ≧ 700 (TFT; 1ppm noise; LB=0.5 Hz)。
 - c. ${}^{13}C$ (去耦合 ${}^{1}H$) S/N \geq 380 (10% EB , 5 ppm noise; LB=0.1 Hz)。
 - d. ³¹P S/N \geq 250 (TPP; 5 ppm noise; LB= 5 Hz) \circ
 - e. 1 H 核的 90°脈衝時間 $\leq 10 \, \mu sec \, \circ$
 - f. ¹³C 核的 90°脈衝時間 \leq 12 µsec。
 - g.¹H 樣品不旋轉時線型(Lineshape)優於 7/14 Hz (1% CHCl₃)。
- 3-2-8、 AutoCalibrate 自我性能檢測功能 (效期三年)。
- 3-2-9、 自動進樣裝置:

- (1) 可放置至少 24 個樣品。
- (2) 具備自動與手動進樣功能。
- (3) 樣品旋轉子 24 個。
- (4) Icon NMR 自動化樣品處理介面。
- 3-2-10、 電腦:
 - (1) Win10 作業系統。
 - (2) NMR 操作及應用軟體。
 - a. 控制收集訊號。
 - b.數據處理。
 - c. 繪圖。
 - d. 電腦模擬。
 - e. Icon NMR •

3-3、 軟體介面介紹:

本儀器所使用的軟體為 Topspin 4.1.3 版,以下為常用功能之軟體介面介紹。



圖 3-8. Topspin 軟體介面。

3-3-1、 主功能表:

_≡[<u>A</u> cquire	<u>P</u> rocess	A <u>n</u> alyse	App <u>l</u> ications	s <u>M</u> ana	ge	
C <u>r</u> e	ate Dataset	J⊒ Sampl <u>e</u> →	₩ <u>L</u> ock	¥ Tune ₊	∦ Sp <u>i</u> n →	निं Shim 🗸	́л∜р

圖 3-9. 主功能表-1。

(1) 建立新檔:

點選 Create Dataset,或是輸入指令 "edc"。 然後依序輸入欲建立之檔名,實驗項目,及名稱,最後點選 OK,已完成新實 驗檔案建立。

	🖕 Create New Dataset - new	×
	Prepare for a new experiment by creating a new data set and initializing its NMR parameters according to the selected experiment type. For multi-receiver experiments several datasets are created. Please define the number of receivers in the Options.	
ſ	Dataset NAME 65104F EXPNO 21 Directory Y:\107	
	Open in new window Parameters Use current parameters Read parameterset	
	Additional action Do nothing Evenute actemate	
	Execute getprosol Keep parameters P 1, O1, PLW 1 Change	
1	Advanced Number of datasets (receivers) 1 Title	>
	OK Cancel More info He	lp

圖 3-10. 建立新檔介面。

Dataset						
NAME	65104F	NMR 檔案名稱				
EXPNO	21	實驗序號 (由1~開始)				
Directory	Y:\107	檔案所在目錄夾位置				
Open in new window	v	將此新檔案以新視窗開啟				
 ➢ Parameters ○ Use current parameters 選擇以現有檔案參數開啟新檔,不作任何更動 ④ Read parameterset 依所需實驗選取相關預設實驗參數 Select ☑ Set solvent Acetone 選擇氘溶劑種類 Additional action ○ Do nothing ④ Execute getprosol 自動執行相關脈衝更新 ○ Keep parameters P1, O1, PLW1 ∨ Change 						
Advanced						
Number of datasets (receivers) 1 ~						
Title						
輸入對樣品及實驗之描述						

圖 3-11. 建立新檔介面講解。

(2) 樣品置入:點選 Sample 下拉選單,即出現以下視窗。



圖 3-12. 樣品置入方法。

a. 有自動進樣系統:

點選 Eject sample with sample changer (sx ej)樣品取出。

點選 Insert sample with sample changer (sx)樣品置入。

或是輸入指令"sx1",數字代表樣品於自動進樣器的位置。

- b. 無自動進樣系統:
 點選 Eject sample manually (ej)樣品取出。
 點選 Insert sample manually (ij)樣品置入。
- (3) 選擇樣品之氘溶劑:
 - 點選 lock,或是輸入指令" lock"選擇樣品之溶劑後,點選 OK。



Solvents table	
▲ Solvent	Description
CDCI3	chloroform-d
DMSO	dimethylsulfoxide-d6
D2O	deuteriumoxide
MeOD	methanol-d4
Acetic	acetic acid-d4
Acetone	acetone-d6
C6D6	benzene-d6
CD2CI2	dichlormethane-d2
CD3CN	acetonitrile-d3
CD3CN_SPE	LC-SPE Solvent (Acetonitrile)
CD3OD_SPE	LC-SPE Solvent (Methanol-d4)
CH3CN+D2O	HPLC Solvent (Acetonitril/D2O)
CH3OH+D2O	HPLC Solvent (Methanol/D2O)
Dioxane	dioxane-d8
DMF	dimethylformamide
Eric	Eric
EtOD	ethanol-d6
H2O+D2O	90%H2O and 10%D2O
HDMSO	90%DMSO and 10%DMSO-d6
Juice	fruit juice
Plasma	blood plasma
Pyr	pyridine-d6
T_H2O+D2O+Me4NCI	(CD3)4NCI in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+NaAc	sodium acetate in 90%H2O and 10%D2O, for NMR thermometer
T_H2O+D2O+Pivalate	pivalate-d9 in 90% H2O and 10% D2O, for NMR thermometer
T_MeOD	methanol-d4, for NMR thermometer
TFAC	
TFE	trifluroethanol-d3
THF	tetrahydrofuran
Tol	toluene-d8
Urine	urine
	QK

圖 3-14. 氘溶劑選擇表。

- (4) 探頭自動調諧功能:
 - 點選 Tune,或是輸入指令" atma" 或是" atmm" 即可執行。

≡	<u>A</u> cquire	<u>P</u> rocess	A <u>n</u> alyse	App <u>l</u> icatio	ns <u>M</u> anage
C <u>r</u> ea	ate Dataset	ل eg Sampl <u>e</u> →	幸幸 上ock	V Tune ✔	兆 Sp <u>i</u> n - 특
		<u> </u>		. н	

圖 3-15. 探頭自動調諧功能按鍵。

- (5) 實驗樣品旋轉:
 - 如果實驗樣品需旋轉,則點選 Spin,如果不進行,則跳過。

≡	<u>A</u> cquire	<u>P</u> rocess	A <u>n</u> alyse	App <u>l</u> icati	ons <u>M</u> ana	ge
C <u>r</u> e	ate Dataset	Sampl <u>e</u> ▼	∰ <u>L</u> ock	∜ Tune -	∭ Sp <u>i</u> n →	Ę
	昌	~ ~ 3-16. 實馬	儉樣品旋	轉按鍵	0	

(6) 自動匀場功能:

點選 Shim, 或輸入指令" topshim"執行自動勻場。

ons <u>M</u> ana	ge	
₿ Sp <u>i</u> n -	नि Shim 🗸	∬ P <u>r</u> osol → │ <u>∑</u> <u>G</u> ain → │ ▶ Run → │

(7) 設定實驗進行之相關脈衝更新:

點選 Prosol,或輸入指令"getprosol",程式會自動根據所設定之實驗進行相關脈衝更新。

ons <u>M</u> anage			
्री Sp <u>i</u> n → ि ि Shim →	∫∫ [⊌] P <u>r</u> osol →	<u>√~</u> <u>G</u> ain ↓	🕨 Run 🗸 🕴 I

圖 3-18. 設定實驗進行之相關脈衝更新按鍵。

(8) NMR 信號接收器放大增益調整:

點選 Gain,或輸入指令" rga",程式自動執行 NMR 信號接收器放大增益 調整。

ons	<u>M</u> anage		
J. 9	Sp <u>i</u> n ✔ 육 Shim ✔ ∱ ^{ll} P <u>r</u> osol ✔ <u>៚ G</u> ain ✔	-]	🕨 Run 🗸 📔
		- + 4	

圖 3-19. NMR 信號接收器放大增益調整按鍵。

- (9) 開始實驗進行:
 - 點選 Run,或輸入指令"zg",開始實驗之進行。

ons <u>M</u> anage	
│ 兆 Spin → │ 쿡 Shim → │ ∱ P <u>r</u> osol → │ <u>№</u> <u>G</u> ain →	🕨 Run 🗸
圖 3-20. 開始實驗進行按鍵。	

≡	<u>A</u> cquire	<u>P</u> rocess	A <u>n</u> alyse	App <u>l</u> ications	<u>M</u> anage	
∫ Prog	<u>c</u> . Spectrum 🗸	Adjust	Phase 🗸 📔 🗸	L <u>B</u> aseline 🗸 🛛 🏠	Calib. A <u>x</u> is 🗸	A <u>d</u> vanced ←

- 圖 3-21. 主功能表-2。
- (1) 傅立葉轉換:

點選 Proc. Spectrum,或是輸入指令 "efp",進行傅立葉轉換。



圖 3-22. 傅立葉轉換按鍵。

- (2) 光譜相位調整:
 - a. 自動相位調整: 輸入指令 "apk" (一維光譜)。

輸入指令" apk2d" (二維光譜)。

- b. 手動相位調整:點選 Adjust Phase,出現視窗後,按住"0"並將滑鼠上下移動以調整離紅色基線較近的 peak 相位;按住"1"並將滑鼠上下移動以調整離紅色基線較遠的 peak 相位,調整完後,按儲存離開。
- (3) 光譜基線校正: 輸入指令"absn",也可利用點選 Baseline 下拉功能表內的 abs n。
- (4) 光譜化學位移校正: 為定義光譜中之已知訊號的化學位移資訊,一般以氘溶劑位置訊號定義。將欲 定義之 peak 展開至容易定義範圍,點選 Calib. Axis,於欲定義之 peak 處按滑 鼠左鍵,出現視窗後,輸入已知的溶劑位置,點選 OK 即可校正完成。

≡	<u>A</u> cquire	<u>P</u> rocess	A <u>n</u> alyse	App <u>l</u> ications	<u>M</u> anage	
t∰t Pick P	eaks 🗸 🚽	Integrate 🗸	台 Mul <u>t</u> ipl	ets 🗸 🕴 🖊 <u>L</u> ine Sł	napes	SiNo 🗸

圖 3-23. 主功能表-3。

- (1) 光譜訊號 peak 標定顯示: 點選 Pick Peaks,利用滑鼠左鍵,拖曳欲標示化學位移之 peak(欲標示之 peak 峰端必須被框於範圍內),完成所有標示後,按下儲存即完成。
- (2) 光譜訊號 peak 積分:

點選 Integrate,利用滑鼠左鍵,在欲積分之 peak 的左邊拖曳至右邊,即可完成,若要更改積分數值,在已完成之 peak 上按滑鼠右鍵,點選表中的 Calibrate Current Integrate,在出現的視窗中輸入更改的積分數值,點選 OK 即 可,最後完成所有積分標示後,按下儲存即完成。

<u> </u>		App <u>l</u> ications	<u>M</u> anage				
, Sim <u>S</u> imu	late 🗸 🛛 🔘 :	Small m <u>o</u> lecule	s → Mi <u>x</u> tures →	Eragment based screening (fbs)	∑ <u>D</u> ynamics +		

圖 3-24. 主功能表-4。

可由此功能表之功能,進行結構數據分析或是動力學數據探討等。

≡	<u>A</u> cquire	<u>P</u> rocess	A <u>n</u> alyse	App <u>l</u> ications	<u>M</u> anage	
\rm 🗏 Spe	ctr <u>o</u> meter 🗸	₽ Securit <u>y</u>	✓ <u>C</u> omman	nds 🗸		

圖 3-25. 主功能表-5。

可進行儀器之開闢機或是軟體設定等。

3-3-2、 工具列。

2D	*2	\$	4 Þ 🔍 H M		-	⇒	\$	Ŧ	ふ荘		₩0	\$
3D	/2	A Y	$\oplus_{\mathbf{v}} \ominus_{\mathbf{v}} \leftarrow$	<u>с</u> ш.	٠	•	+	Ŧ		= 👓	ਵੇ ₿	\$ \otimes

圖 3-26. 工具列表。

可由此工具列調整光譜視窗內的圖譜及其他功能。

3-3-3、 光譜視窗。



圖 3-27. 光譜視窗。

圖譜收集後可由此視窗觀察圖譜數據,並藉由功能表及工具列之功能,進行圖譜 處理,並分析。

3-3-4、 指令列

exam1d_1	1 <mark>3C</mark> 1	1 1 C:	Bruker\TopSpin4.0.2\examdata
	,	1	

圖 3-28. 指令列。

Amplifier Control	Acquisition information	Lock	Sample	Shim Coil	POWCHK	Probe Temperature	Spooler	BSMS status message	Time
	no acquisition running		Ŵ	Temperature 306 K	\checkmark	305.0 K On ⊘ Reg. State: ●	queued: 0 dolayed: 0 cron: 0		16:57:13 Jul 20

圖 3-29. 狀態列。

可由指令列下達所需指令(附件一、常用指令),並由狀態列觀察實驗及儀器狀況。

4、 機台操作

正確的操作模式或操作方式、重要的動作執行細節、資料擷取與分析應用、...等 本節大致分為以下幾點進行說明:

- 4-1、 圖譜分析應用。
- 4-2、 樣品配置及前置作業。
- 4-3、 實驗步驟。
- 4-4、 光譜處理及列印輸出。
- 4-1、 圖譜分析應用:

以下將簡單介紹常用圖譜之分析應用。

4-1-1、 一維氫譜(¹H):

氫譜為 NMR 最常檢測之圖譜,不僅檢測速度快,也方便結構鑑定及分析,由於氫 靈敏度較高,量測速度也快,因此許多實驗都會先經由氫譜檢測,判斷其樣品的濃 度,性質與勻場狀況,再進行後續實驗。

氫譜的功能如下:

- (1) 數目(number): 顯示有幾種化學環境不相同的氫。
- (2) 位置(location):顯示氫原子所受到的影響。
- (3) 強度(intensity):顯示同一化學環境中氫原子的個數。
- (4) 分裂(splitting):顯示周圍原子的狀況。





化學位移(Chemical shift)是各種有機分子中,由於質子受到的屏蔽效應程度不同,在核磁共振譜不同位置產生不同吸收峰的現象。因此即使使用不同的儀器或 在不同的磁場下,相同的官能團具有相同的 ppm 值,不同的官能團由於存在於不 同的電子環境因而具有不同的化學位移,從而使結構鑑定成為可能。



圖 4-2. 常見官能基之氫譜化學位移。

4-1-2、 一維碳譜(¹³C):

碳譜的光譜特性如下:

- (1) 因 13C 自然含量低,則 13C -13C 彼此間偶合可忽略。
- (2) 13C 會受到周圍氫原子的影響而產生分裂。
- (3) 其分裂較為複雜,而造成光譜難以判斷。
- (4) 受到直接接於碳上的氫原子之分裂較為明顯,並符合 2NI+1 規則。
- (5) 訊號亦會因分裂造成強度下降。
- (6) 一般以去偶合(decoupling)方式進行實驗。

其化學位移與氫譜相似,因此即使使用不同的儀器或在不同的磁場下,相同的官能 團具有相同的 ppm 值。



圖 4-3. 常見官能基之碳譜化學位移。

4-1-3 DEPT(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) :

一般而言,DEPT 實驗掃描次數只需一般碳光譜的一半即可獲得相同的雜訊比,其 特性可辨別碳的級數:

- (1) DEPT 45:可偵測到一級碳、二級碳、三級碳訊號。
- (2) DEPT 90: 可偵測到三級碳訊號。
- (3) DEPT 135: 一級及三級碳訊號為正、二級碳訊號為負。
- (4) DEPT q:一級及三級碳訊號為正,二級及四級碳訊號為負。 DEPT q 為新技術,可顯示四級碳,增加使用者解析的便利性。





圖 4-4. DEPT 實驗可觀察碳的級數。

4-1-4、 一維異核圖譜:

NMR 不只局限於氫譜、碳譜、二維實驗等,其他一維異核圖譜也相對重要,例如 生化大分子的¹⁵N 等,有機金屬、無機金屬的³¹P、⁵¹V 等,高分子材料¹⁹F、²⁹Si 等,光電材料、電池材料等的⁷Li、²⁷Al、¹⁹F 等等都是異核圖譜所能提供相關資訊 的重要研究。

4-1-5 COSY(Correlation Spectroscopy)^[7]:

COSY 屬於同核種的 2D 氫譜實驗,可得知經由三個化學鍵傳遞的氫原子核間之
 ³J_{H-H} 關係,而若同一個碳原子上之氫原子具有不相同之化學環境(如下圖 H_a ≠ H_b),則亦可獲得經由兩個化學鍵之 ²J_{H-H} 關係。



圖 4-5. COSY 實驗分析示意圖。

4-1-6 • TOCSY(Total Correlation Spectroscopy) [7] :

TOCSY 屬於同核種的 2D 氫譜實驗。TOCSY 可獲得所有氫核間具有 J-偶合關係 的關聯性,即可獲得 ³J_{H-H}、⁴J_{H-H}、⁵J_{H-H}等相互關係,而不同於 COSY 只能獲得 氫核間的 ³J_{H-H} 資訊,即其相互關連性無法穿越四級碳或不具氫原子的異核原子 (N, O, P 等原子),而在同一個結構中可觀察到的相互關係距離與其分子結構和實 驗參數有關。



圖 4-6. TOCSY 實驗分析示意圖。

參數 D9 為 TOCSY 的混和時間(mixing time),參數設定範圍為 1 msec ≤ D9 ≤ 150 msec,所設定的時間越長,則可觀察的相互關係之距離越長,但亦會造成某些訊號強度減弱,因此一般而言大多設定為 60 msec,切勿設定超過 150 msec,可能會造成探頭的傷害。

4-1-7 NOESY(Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) ^[7]:

NOESY 屬於同核種的 2D 氫譜實驗,而 NOE 效應(Nuclear Overhauser Effect)是指 當兩原子核之間的空間距離十分接近時,若將其中一個原子核予以干擾時,則在 另一空間上鄰近的原子核會因為彼此之間的偶極作用而改變其訊號強度,因此由 NOESY 光譜中可獲得氫原子核空間中之關係。一般而言,NOESY 約可觀察到< 5Å 之內的空間中關係。



圖 4-7. NOESY 實驗分析示意圖。

參數 D8 為 NOESY 的混合時間(mixing time),由此參數可控制原子核間 NOE 效應之強弱,參數設定範圍約為 50 msec \leq D8 \leq 1000 msec,一般可根據樣品之分子量決定參數 D8,分子量越大,則 D8 所設時間越短約 80~300 msec;而分子量越小,則 D8 所設時間越長,一般設定其 D8 在 300~800 msec,而所設之時間太長,則容易造成 t1 雜訊的出現。

4-1-8 • ROESY(Rotating-frame Overhauser Effect Spectroscopy) [7] :

ROESY 與 NOESY 相似,可獲得氫原子核空間中之關係,屬於 NOESY 互補性之 2D 實驗,因 NOE 效應會在特定的 log ωo τ。範圍內有正負之轉折,而使 NOESY 光譜中之交叉訊號消失,此時則需要藉由 ROESY 獲得分子內空間中之相關性, 另外實驗溫度或使用之溶劑亦會影響 ROESY 的使用時機。



圖 4-8. ROESY 實驗使用時機。

參數 P15 稱之為 ROESY 的混合時間(mixing time)或稱為自旋鎖定(spinlock),一般 參數設定範圍約為 50 msec \leq P15 \leq 300msec,依然可根據樣品之分子量決定參數 P15,分子量越大,則 P15 所設時間越短;而分子量越小,則 P15 所設時間越長。

4-1-9 • HMQC(Heteronuclear Multiple Quantum Correlation)^[7]:

HMQC 是屬於二維異核間之相關光譜,可得知經由一個化學鍵傳遞的¹H 與¹³C 間之¹J_{H-C} 關係,由於設定參數少,處理圖譜容易,現仍是常用的實驗。



圖 4-9. HMQC 實驗分析示意圖。

4-1-10 • HSQC(Heteronuclear Single Quantum Correlation)^[7]:

HSQC 是類似於 HMQC 的二維異核間之相關光譜,理論上應該可以獲得與 HMQC 完全相同的結果。一般而言,HSQC 實驗比 HMQC 實驗有較好的光譜解 析度,並且在具有 gradient 設備的儀器上 HSQC 實驗亦較 HMQC 實驗有較佳的 訊號強度:



圖 4-10. HSQC 實驗分析示意圖。

4-1-11 V HMBC(Heteronuclear Multiple Bond Correlation)^[7]:

HMBC 是屬於二維異核間之相關光譜,是在建立分子結構上常用且重要的實驗, 其¹H、¹³C 間的傳遞方法是利用彼此間的偶合常數,因此一般而言可以獲得²J_{H-C} 和³J_{H-C} 的關係,若分子結構較為剛性,並且氫與碳之間形成"W"構型,則可觀察
到⁴J_{H-C} 的關係,且²J_{H-C}~⁴J_{H-C} 的相互關連性可穿越四級碳或異核原子(N, O, P 等原子),並可獲得氫原子與四級碳原子之間的關係。

一般而言 HMBC 所需要的掃瞄次數,為 QC 的四倍以上,即若 QC 在 NS = 8 時可獲良好之光譜,則此樣品的 HMBC 掃瞄次數需設定在 32 次以上。



圖 4-11. HMBC 實驗分析示意圖。

4-2、 樣品配置及前置作業:

- 4-2-1、 樣品配置:
 - (1) 配置方法:將樣品至於小樣品瓶或離心管中,選擇適當的溶劑(溶劑需可溶解待 測物),並取約 500~600 L於樣品瓶中,待溶解後,再將液體轉移至 5mm 的 NMR 試管中,蓋緊試管蓋後,可使用封口膜再密封。
 - (2) 注意事項:
 - a. 嚴禁使用變形或是有破損之 NMR 試管。
 - b. 液體於 NMR 試管中高度應高於 4 cm,避免影響 shimming,導致探頭溫度 上升而損傷儀器,若配置太短,建議手動進行 shimming,或使用 shigemi tube (附件二) 等特殊試管。
 - c. 樣品溶液需清澈無懸浮物。
 - d. 如有標籤紙貼於管壁上,務必固定好或使用膠帶將其再固定,避免標籤紙掉 落於儀器內。





圖 4-12. 乾淨品質良好的 NMR 試管。 圖 4-13. 樣品溶液需清澈無懸浮物。

4-2-2、 前置作業:

(1) 方法:

將配置好的 NMR 試管,慢慢旋入 spinner 中,再將套在 spinner 中的 NMR 試 管置於量測器中量測,待定位後,將 NMR 試管置於自動進樣器的樣品盤中 (自動或半自動模式),或是將 BSMS 之 Lift 打開,待進樣口有氣體吹出後,將 NMR 試管置於進樣口,在點選一次 Lift,樣品即緩慢掉入探頭中(手動模式)。

- (2) 注意事項:
 - a. NMR 試管旋入 spinner 前,應先使用拭淨紙將試管擦乾淨,避免污垢累積 於探頭中,導致靈敏度下降。
 - b. 樣品溶劑太短時,務必將溶劑中點位置對準量測器中心點,以免影響 shimming。
 - c. 請勿將 spinner 或 NMR 試管直接放入儀器內。
 - d. 使用手動模式,務必確認進樣口有氣體吹出,在將試管放置其中。
 - e. 請勿將不必要的物體或磁性物質放入儀器內。
 - f. 請勿重複放入樣品。
 - g. Spinner 及量測器務必保持乾淨,並嚴禁使用有機溶劑擦拭或重摔。
 - h. 進行變溫實驗時,務必將一般的 spinner 換成陶瓷的 spinner。



圖 4-14. 一般使用的 spinner。



圖 4-15. 變溫使用的陶瓷 spinner。



圖 4-16. 前置作業:將 tube 旋入 spinner 內,並量測定位。



圖 4-17. 如配置溶劑太短時,務必將溶劑中點位置對準量測器中心點。

4-3、 實驗步驟:

以下將針對進樣模式、一維光譜、二維光譜及其他實驗進行操作說明。

4-3-1、 進樣模式:

進樣方式大致分為三種,手動模式、半自動模式、全自動模式,目前大多以半自 動模式及自動模式進行實驗,以下針對各模式大略描述一下操作方法。

(1) 手動模式:

a. 將自動進樣裝置之緊急按鈕按下,自動進樣系統燈號會由綠燈轉為紅燈。



圖 4-18. 開啟自動進樣裝置之手動模式方式。

b. 待系統穩定後,打開 BSMS 控制介面裡的 Lift。

& mana con	The state						_		- 7
Main Lock	Level S	him Autoshir	n Service L	ng Herp					
Lock		Phase	Power	Ga	in		in the second	1	
LOCK	5. N					2			
On-Off		Phase	Power	Ga	in .				
SAMPLE						_			
LIFT		SPIN	Measure	Ra	te			and .	
Spin.	2	2*	21	2*					
XonSolft-	×7			-					
Y	¥7								
XY		-							
ya ya									
	Absolute Difference	Pre	STD vious A	BY ctual	Step	ine i	Res	et	
Shut down Shut down Config Izi Latemai	Absolute Difference ST(2) BSMS WI BSMS	Pre 8	STD Mous A	BY ctual	Step Steps BSWS	ize	Res	et i	
A Shut down Shut dow Conlig F2 External	Absolute Ofference ST() 1 BSMS WI BSMS	Pre	STD Mous A	BY ctual	Step Steps Steps	off	Res	et i	
Shut down Shut down Shut dow Contig K/ External	Absolute Otterence BSMS WI BSMS	Pre	STD Mous A ESMS before	BY ctual	Steps Steps	off	Res	E	
Shut down Shut down Shut dow Contg	Absolute Ofference BSM5 WI BSM5	Pre	STD wous A ESWS before	BY chual	Step Steps	off	Res	et	
Shut down Shut down Shut down Config El External	Absolute STID I BISINIS I BISINIS	Pre	STD VIOUS A DESIMS before	BY chual	Step Steps	off	Res	15	
Shut down Shut down Shut dow Config IZ External	Absolute STID BSMS Im BSMS	Brut down	STD Hous A EGMS before	BY clual	Steps Steps	off	Res	Ta	
Shut down Shut down Config El External	Absolute Sitterencio BISMS Im BISMS	Pre	STD Vious A EGMS before	BY chual	Sites Sites BSWS	off	Res	et i	

圖 4-19. BSMS 控制介面(Lift 開啟)。

c. 聽到氣體聲音,並明顯有感受到進樣口有氣體吹出時,將量測準備好的樣品小心放置進樣口,並按下 BSMS 控制介面的 Lift。



圖 4-20. 於進樣口感受有氣體吹出後,將樣品放置於進樣口中。

All Carlos Level Shin Autometer Server Log Help AUTO Lock Phase Power Gain COK On OT Phase Power Gain Sint I Nesseurit Foals Sint Z 24 23 24 X Y Y2 XY XY XY XY XY XY XY XY XY Sint Server Gain Exception Sint Z 24 23 24 Sint Server Gain Sint Server Gain Server Gain										
AULO Lock Phase Power Gain Bent LOCK On Of Phase Power Gain Suff Base over Gain Suff B	dain Lock	Level :	Shim Autoshi	n Service I	og He	elp				
LOCK DR.OT Prase Power Gain State	AUTO		Charac	Design		(Cala)		-		
LOCK On Off Phase Power Gain SMALE SITU Base Foregr Gain SMALE SMA	LOCK		Phase	Power		Gain		Solo-		
Dh.Off Prase Power Gash	LOCK		2 <u>1</u> 83.03	2000		200	1			
SAVE I TEET SRM I Measure Rate TEET SRM I Measure Rate SRM I Measure Rate SRM I Measure Rate SRM I Measure Rate STD BY Absolute Difference Stop Measure Stop M	Un Off	_	Phase	Power		Gain				
Structure Structure	SAMPLE					12.12		_		
Sint down BSMS Shut down BSMS Shut down BSMS before switching BSMS off Config		_	2010	MICHDIGUTH.		HOUSE		THE PARTY		
Shut down 56MS Shut down 56MS Shut down 56MS Shut down 56MS Shut down 56MS	Spin.	7	71	71	74					
N Y Y2 XY XY XY XY XY XY XY XY XY XY	Kinspit-	17		-	- 55					
Strut down BSMS Shut down BSMS before entiting BSMS off Contag	*									
Stur down BSMS Shut down BSMS Shut down DSMS before switching BSMS off Control E External		14								
STD BY Absolute Difference BTS fire Stat down BSMS Shut down BSMS	un ve									
STD BY Absolute Difference BTD 07 Shut down BGMS Shut down BGMS Shut down BGMS Shut down BGMS before extering BGMS off Config External	Yele									
	د ت	bsolute Ufferenc 510	е 87	()	Step	stre	'Ansot		
	2 C Shut down Shut dow Config	bsolufe offerend 510 69MS Im BSMS	e BY) • snite	Step	stre +	Subset		
	y C Shut down Shuf dov Config ⊵ External	BSNUE BSNS	e BY	ESNS befor) • suite	Step	stre	Takat .		
	s C Shut down Shut dow Confg ⊘ Externat	disolute Unterence BSIMS BSIMS	e B7	C BERNE befor) e suite	Step	stre 2	0iset		
	shut down Shut dow Shirt dox Confg ⊵ Externar	disolute bifferenc BTD DGMS	e BY	ESNS befor) e saite	step	stre i off	Niset .		
Bampie down missing up Shimicol temperature	Shut down Shut down Contg E Externat	dosoute ofference BSR/IS on BSR/IS	e Br 5 Shut dowr) • switc	Step	sbre	Reset	nperat.	Ine

圖 4-21. BSMS 控制介面(Lift 關閉)。

d. 待樣品緩慢進入磁鐵內時,可由狀態列的樣品顯示區觀察樣品是否已定 位,當顯示已定位後即可接續進行實驗。



圖 4-22. 樣品還未定位於磁鐵內之圖示。



圖 4-23. 樣品已定位於磁鐵內之圖示。

e. 待實驗完成後,按下 BSMS 控制介面的 Lift,即可將樣品吹至進樣口,將 樣品取出後,在按下 Lift,關閉氣體及完成。

※手動模式使用時機及注意事項:

使用時機:

進行變溫實驗或是使用較長的 tube (例如 J-YOUNG tube 等)等。

注意事項:

在放置樣品至進樣口時,務必確認有氣體吹出,另外將樣品放入儀器內時,也需注意是否樣品已定位在繼續實驗的進行。

(2) 半自動模式:

a. 將樣品放置自動進樣器之樣品盤內,並記錄該進樣孔之編號。



圖 4-24. 自動進樣裝置之樣品盤。

b. 在指令列輸入" sx 3" , 系統即將 3 號位置的樣品放入儀器內。

c. 待實驗完成後,可繼續進行下一組實驗進行,或輸入" sx ej"將樣品退出。

※半自動模式使用時機及注意事項:

使用時機:

可隨時隨地將樣品放入儀器內進行實驗,或當檢測量多,且樣品對空氣 或光敏感,須及時配置,及時上機檢測等。 注意事項:

須注意樣品放置位置及編號,以免輸入錯誤代號,導致整組實驗混亂等,另外 tube 的長度應多加注意,避免系統強制停止實驗。

(3) 全自動模式:

a. 將樣品放置自動進樣器之樣品盤內,並記錄該進樣孔之編號。

b. 在指令列輸入"icon",將icon系統開啟,點選 automation,選擇使用者 及輸入密碼後,軟體即開啟自動進樣系統之操作介面。

E Arguint Process Analyse Analkalians	Marago			1 Q ? might	응물야물부꾼입니
型(1)11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11	ana+ 10006 + 1210 - 		¢	A № E H H	
	-œ	NA BUTTALL AND THINK	17. m. 97. 70. 41.9.	× . E	
	IR State Televan	100 M 00 00 00 00			
2 K				ar 100 on 100 of 10	
A Second Se				-9	
And the second of				e Beel	n an
Racharden Statu Anglinstatut An NG Companya Companya A A A A A A A A A A A A A	and a second sec	Anna Ann Call Ionnaich Anna Ann Call Ionnaich Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna	Corr. 300.0 K		• • # 12 na ^{-11 mar} - 17

圖 4-25. Icon NMR 軟體介面。

Challen Tright and a strength of Children on the				16	-	<pre>/ indificity - fit wash → in The initial</pre>
🗏 Atquint Process Analyse (p.) k	cekora Marago				0 ? million	12 2 10 2 10 2 10 2 10 2 10 2 10 2 10 2
Manaladar Didander Brücknich	Alan Shana - Unit - 1880 -			e A 2	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
0 2 0 4 5 4 C 6 + + # #	R	4.4				
01 12 2 4 Contraction with the		CONTRACT OF STREET				
ten (C) (E) for all	and the second	KVS BITTOPIAD	WART TREATER FLOT FR	9.45%	^	
17 -01 E	-283-				. 2	
Prop.						
	WIN IN CONTRACTOR			7 × 1	-9	-2
9 M + a20 - 10	The south and	Ger #1			-	B in
94 .ph 1	Bernand Bernand	194 B		1100, 100, 100, 100		
and open tot						
and spin the fader	1 mBer					-
A R. Sport Contracting					22	
N. app Marine and and the second				and the second	The second second second	
 S. S. Martin and Control of the state of the					8	2
+ 2 + ps + 41 + ps				1	1	
A DER SCHOPPEN DER DER SCHWEITNAST						
A data - despendente - e no estimativas revelue					1.00	2-00-
9 809 • criminal 44 - 1 Telex 2029(54) KAR	1			1.000		
NNY						
STR REPAIR TO LED NOT BERNARD						
AND REPORT OF THE STREET AND THE REPORT	. Dev 2 22				- 9	1. II.
AMELICAL-TU-ALIZT	OI DAV					
No. 7 - 67		1.11.			15	
N N U						
And as in a second data						
	이 같은 것을 가장하는 것	A	10 9 1 8	1122 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	14 E	- Hits and a second
		10		e :	li sed	· · · ·
Rebert tell Agentical	August Ander 1995 A	Tel Real Among	Theorem Ample Temps &	en l'Apare adresse	enter 1 me	
2.2	washing the	ff ingent.	" _/ Corr. 300.0	IR II . AN	Z -4 14 8132	
		1, 30 k	10 (m mg 2	data (-) con Adad this int	Settin Frank	and the second second

圖 4-26. 自動進樣軟體登入介面。

iconNMR: Auto ile Run Hold	ornation Ma or View	ny05-2022-1 Find Para	442-nmms meters C	u Options Tool	s Help													- 0 3
🎲 Start	8*	88	-	**	32													
Experiment Tab	le																	
Holder Type P 1 U P 2 U P 3 U P 4 U P 5 U P 6 U P 7 U P 7 U P 8 U P 7 U P 8 U P 10 U P 10 U P 10 U P 11 U P 12 U P 14 U P 15 U P 14 U P 15 U P 15 U P 16 U P 17 U P 16 U P 17 U P 18 U P 18 U P 19 U P 10 U P 11 U P 10	e Sta Auto Auto Auto Auto Auto Auto Auto Auto	tus Caliborte Isble Isble Isble Isble Isble Isble Isble Isble Isble Isble Isble Isble	Dak		Nan	e	No.	Solvent	Experiment			Pri	Par	Title/Orig		Tin	te Use	r Dart Time 0000 Mun Jun 96 20
e Submit	Cancel	Ēq	n	Delete	Add 1	Сдру	1											ہ Change Use

* Date	ments	н	older	Name	No.	Solvent	Experiment	Load	ATM Lock	: Shim Acq	Proc U	ser Dis	ak Tide/C	rig Remark				
٤																		
Search Precedin	9			2	2										Sat	mpleCase ^{**} Busy unt	I: No Jobsi Day:	00:00 Night: 00:00 User: nmrsu
م	Hi 🧃) 🖉 🔹			ø							1	🛛 🔍 🍕 🔹	B 🕲 🖽 📽 🤅	₩ 🚰 ENG 774 02.43

圖 4-27. 自動進樣設定系統介面。

c. 按下左上方的 start 進行連線,接下來在樣品放置之位置的編號,利用滑鼠 左鍵點選兩下,即可設定數據儲存之資料夾、樣品在資料夾中之編號、溶劑、 所需進行之實驗或參數設定等,待設定完後,選取所需進行的實驗,按下 submit 即可開始進行實驗。

	IconNM File Run	R: Automat	ion May05-2022 View Find Par	-1442-nmrsu ameters Options To	ols Help											– a ×	
1	🌸 Sta	art	▶ 88	<u>ه</u> ۳	#\$												
	Holder b 1 b 2 v 3	Type	Status AutoCalibrate Available Available	Disk	Na	me I	lo. Solvent	Experimen	¢		Pri	Par	Title/Orig	Time	User	Start Time ^ 07.00 Mon Jun 06 20	
	D 4 D 5 D 6 D 7 D 8 D 9 D 10 D 11 D 12 D 13 D 14 D 15		Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available	D'\verrediata\user	v	v	cocta d	de 🗸 N 1H	1H		 ★ 				การรม	⊘ Set Start Tø	
2	 b 16 b 17 b 18 b 18 Submit Preceding # Date	g Experimen	Available Available Available Available ancel E	idit Delete Holder Name	Add	a. Solvent Exper	ment Load	ATM	.ock Shim A	kcą Proc	User D	isk Title/Or	g Remarks	 		Charge Liser	



圖 4-28. 實驗設定完後,依序進行連線及按下 submit 即可開始進行實驗。

d. 待實驗完成後,按下 stop,終止連線,既可回歸半自動模式。

÷	₽	88	😺 Stop	11 😥																	
periment	Table			1																	
older 4	Type	Status Finished	Disk		Name		No.	Solvent	Experim	ient				Pri	Par	Title/	Drig		Time	User	Start Time
	1er	Finished	D3,nmidata	i),user	AVNE0500-	05-2022	151	CDCB	chlorofc N 1H	1H				*		YCF-1	DR-ke-5,5 CDCI3 2	122/05/09 AVNE0500	00.00.58	mmisu	18:46 Tue May 11
	In	Finished	D.\rimedata	i),user	AVNE0500-	05-2022	152	CDCII	chlorofc N 13C	130				*	B	YCF-1	IR-ke-5,5 CDCII 2	122/05/09 AVNEO500	13(10:21:43	nmisu	18,51 Tue May 11
	1er	Finished	D/unmidate	laser	AVNE0500-	05-2022	153	CDCB	chlorofc N 13C_D	EPT135	13C_DEF	1135		*		YCF-1	DR-ke-5,5 CDCI3 2	22/05/09 AVNE0500	DEI 02:38.35	mmisu	05:13 Wed May 1
5	10-1	Finished																			
	le.	Finished	D:\nmedata	Nuser	AVNE0500-	05-2022	253	CDCB	chlorofc N 13C	130				*		• 0A-1	CDCI3 2022/05/11	AVNEO500 13C	00:53:03	nmisu	10:24 Thu May 1
6	10- 1	Finished																			
	ter	Finished	D.\romdata	laser	AVNEO 500-	05-2022	254	CDCB	chlorofic N 13C	130				*	R	- <u>A</u> TL-33	CDCI8 2022/05/1	AVNE0500 13C	01:02:10	neneu	11:22 Thu May 1.
7	10- 1	Finished																			
	1,00	Finished	D:\mmdeti	Nuser	AVNE0500-	05-2022	255	CDCB	chlorofic N 13C	130				*0		🔺 TL-39	-EMC CDCI3 2022	05/11 AVNEO500 3	3C 01:02:10	emisu	12:29 Thu May 1
9 10 11		Available Available Finished																			
	¥ 40-	Elsishad	Ph1 a second at	C. S. Market	AVARCHIN,		244									-					10-111 Theo Marc 7
ubmit		Çancel	<u>E</u> dit	Delete A	dd 1	Copy 1	(*) (*)														Change :
ceding	xperim	ents																			
Date	Ŧ		Holder	Name	No.	Solvent	Experiment	Loa	d ATM	Lock	Shim	Acq	Proc	User	Disk	Title/Orig	Remarks				
0 2022	05-12 12	29.26	7	AVNE0500-05-2022	255	CDCI3	13C		1	1	1	~		nmise	D:\nmrdat a\user	CDCI3 2022/05/11 AVNE0500 130	Automation was st	opped by user			
9 2022	05-12 11	23.02	6	AVNE0 500-05-2022	254	CDCI3	13C		1	1	1	1		nmisu	D:\nmrdat a\user	TL-330 CDCI3 2022/05/11					
8 2022	05-12 10	24:47	5	AVNE0500-05-2022	253	CDCB	13C			1	1	1		nmisu	Drimmdat	OA-1 CDCI3 2022/05/11					
															Di\nmrdat	AVINEOSO0 130 CBMA D20					
1 2022	05-12:09	14:11	14	AVNE0300-05-2022	252	020	TH		-	-	~	-		nmrsu	a\user	AVNEO500 IBEP CDCI3					
6 2022	05-12.09	:09:38	13	AVNE0500-05-2022	251	CDCI3	1H		~	1	~	1		nmrsu	a/user	2022/05/12 AVNEO500					
5 2022	05-12.09	:05:43	12	AVNE0500-05-2022	250	CDCI3	1H		~	-	1	1		nmrsu	D:\nmrdat a\user	2022/05/12 AVNED500					
		A8 14									5				D:\nmrdat	Dt CDCI3					_

圖 4-29. 待實驗完成後,按下 Stop,即可中斷連線。

※自動模式使用時機及注意事項:

使用時機:

當檢測量多,且為簡單實驗,或是中午、晚間、假日等長時間需更換其他樣品時等。

注意事項:

須注意樣品放置位置、編號以即設定的實驗,以免設定錯誤,導致時間 浪費或數據錯誤等,另外 tube 的長度應多加注意,避免系統強制停止時 驗。

4-3-2、 一維光譜:

一維光譜為 NMR 最常檢測之圖譜,如氫譜、碳譜、DEPT 實驗、氟譜、矽譜等異核圖譜,其操作方式都非常類似,然而其靈敏度差異其大,建議先進行氫譜量測,判定其濃度及勻場狀況,以利其他異核圖譜的設定及確保圖譜品質,同一 tube 內之樣品均能進行上述之實驗。

實驗步驟:

- (1) 置入樣品。
- (2) 輸入" edc",選擇所要進行的實驗。
- (3) 輸入" atma",調整探頭頻率及阻抗。
- (4) 輸入"lock",選擇樣品之溶劑,磁場鎖定。
- (5) 參數設定:
 - a. D1=5*T1 •
 - b. SW:光譜寬度。

c. O1P:光譜中心點,單位為ppm。

- (6) 輸入" rga",自動調整接收器增益值。
- (7) 輸入"topshim",自動勻場(異核圖譜如經氫譜確認過勻場狀況後,可免進行此步驟)。
- (8) 輸入"ns",設定掃描次數(氫譜可預掃一次看需求,以增加掃描次數,而 其他圖譜也可由氫譜觀察其濃度後再決定掃描次數)。
- (9) 輸入"zg",執行實驗。
- (10) 待實驗完成後, 輸入 " efp ", 快速傅立葉轉換及相位修正。
- (11) 輸入" apk ",自動相位校正。
- (12) 輸入" absn ", 自動基線校正。

4-3-3、 二維光譜:

常用之二維實驗,操作方式都非常類似,在置入樣品、調整探頭頻率及阻抗、磁場鎖定與勻場後,皆可採用下述步驟進行,操作二維實驗前,建議先進行一維氫 譜測定,可藉由氫譜判定樣品的濃度,性質與勻場狀況等,有助於提升二維光譜 之品質。值得注意的是,所有二維實驗之樣品皆不可旋轉。

- 實驗步驟:
 - (1) 輸入" edc",選擇所要進行的實驗。
 - (2) 參數設定:進行 SW、O1P 及 O2P 的設定,單位都為 ppm。
 - (3) 輸入"rga",自動調整接收器增益值。
 - (4) 輸入"ns",設定掃描次數。
 - (5) 輸入"zg",執行實驗。
- (6) 待實驗完成後, 輸入 "xfb",進行傅立葉轉換。
- (7) 輸入" apk2d",進行 2D 光譜自動相位校正。
- (8) 輸入" abs2d",進行 2D 光譜自動基線校正。

4-3-4、 其他實驗:

(1) 1D selective Experiment :

一維選擇性實驗有以下幾種特性:

- 針對 COSY、TOCSY、NOESY、ROESY 四種實驗。
- 可針對特定 peak,觀察其相關性。
- 減少實驗維度、將目標凸顯、簡化問題、減少實驗時間與記憶體空間。
- 方便低濃度樣品進行測定。
- 可使用 Button selective NMR 軟體進行實驗。

實驗步驟:

- a. 先依正常步驟獲得一張氫光譜。
- b. 進入積分模式,積分欲分析之 peak,並點選 Save Regions To 'reg',並進 行儲存。

🛊 traise	e Togdyin 4.0.7 on C	20942098/146116	194										-	
			Apelyse		ns Manage						88		? 1	-
抗Pic	h Paaks +	1 integrate	- 13 MAG	RE - 25	Line Shipes - Quartity	SiNo -				5	6	n	Ē	田晴
20	2 2 41	Q. HE 0		. ¥ 13.	21 . WOT	611								
3D	12 # 0	0, S 🔛		* * #	- O 🖓 i	L A	_		_					
III Data	0 E	A 1	- C.S.	- w -	5 A R # 200 1	2 /2 \$ 'X =	1 T 1 4.1.1	1						>
Search s	sugar	Find 1*ee	free parts 1 1 1	-			5	ave Regions To 'inting'						1 2
	0-3 2020-02-13	1 2 2 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1					- 5	ave Regione to 'reg'						- 6
··· BLC	2.4 - 2020-02-03	132.4	en Bernantistinge	14			0	port integration regions	0.00					1
- ELC	2-5 - 2528-52-53	7,0	9 zem / 9121-18	1 Br			0	port Reports To Helavation Module an	d ret					1
9.640	0.7 .2120-12 11	31.11 057	- LOCO NOT STATE THE					Ne s onov del						1 in
= EUG	0.8 3029-02-11	11121 040	ions Deag Losing	Jeft artist 20	USUR:		and the second se							
= BLG	2-0 acon as to 2-10 acon as to		BERT LACCHILLIN	topological s	C#5									- P
= 840	2-11-2020-02	10.111												1
- 600	0.12.0000.001 0.13.0000.00.0	(2.(2.1)) (3.(2.1))												1.
000	0.14 2020-02	0.121			State of the second states									- 8
= 800	0.45 . 2020-02-	12.021												E.
IF PER	F.E.4.16.2.1	urus -												1
OPER	F-E4-16-2-2 10	25.12					(1
	1 - 1120 2020-0	2.12 1												e
0.007	F-ET-21-5 - 2010	6-00.1								1				- 10
0.10	LCF-01-2020-0	12-13 ···												1
							1							- E.
0 2	লা না	1.00												- 3
Time	Command Line	•												1
14:01:24	i inga	*												
14.31.25	20													
14.51.25	edc.													
14.01.00	24								1			le la		1.
14.32.07	7e 12	_							1					.11
14.22.17	Jagik								1.16	111		A		UN .
14 45 00	and a				and the second in the second		Married Wind			1.1.		- Marriel and		
14 50 13	ato									4				
14.51.03	ine e						-							1
14:51.33	107													-
14 57 87	10.1													
14 88 00	bow								50				-	(perm)

圖 4-30. 積分欲分析之 peak, 並點選 Save Regions To 'reg'。

c. 輸入" bnmr",進入 Button Selective NMR。

	IDH N.L.3 OH CZC100/CGA BI	nere su									u /
	cquire Process	Analyse App	∥cations <u>M</u> anage						踞	© ?	BRUKE
Close	1H getpar USERA	1 - Def.XNuc -	1D - 2D - Selective -				a	5 6	6	@	
)							
20 -2				TS-plot							
3D /2	= 440 B	1 + + + ±	🏦 🔳 🐨 👘 👔								
E Data			& AVNEO500-test 41 1 D.\mmrdata\user								0 0 0
			SPECTRUM PROCEARS ACQUE	AS TITLE PULSEPROG	PEAKS INTEGRALS SA	MPLE STRUCTURE P	LOT FID ACQU				
search m TU - 2	gao - ipoproten 20.9mg m	U.OME CLICIS U 2M II									
i8-11 - 2	g30 - Ibuprofen 20.9mg in	0.5mL CDCI3 0.2M n	ibuprofen 51.8mg D1=2 ns=8 1H	1 I I I I I I I I I I I I I I I I I I I							0
E-12-2	gpg30 - Ibuprofen 20.9mg	in 0.5mL CDCI3 0.2N	10.40 ppm / 5200.33 Hz	8			à ([
@ 13-4 @ 14-1	apa30 - ibuprofen 20.9mg	in 0.5mL CDCI3 0.2h	Index = 4678 - 4692 Value = 0.001246 rel		05.00						
@-15-1	gig30 - Ibuprofen 20.9mg	n 0.5mL CDCI3 0.2M	Value - 0.001240 Tel		2190	100000000000000000000000000000000000000	80000000000000000000000000000000000000	8			E
⊕ 16 - 3	gig30 - Ibuproten 20.9mg i	n 0.5mL CDCI3 0.2M			FFFF		L L L L L L L L L L L L L L L L L L L	9			
⊕-17 - 2	gig30 - Ibuprofen 20.9mg i	n 0.5mL CDCI3 0.2M			AF						[
@ 18 - 1 @ 19 - 1	gigsu - iouproten 20.9mg i m30 - ibunnofen 20.9mg in	0.5mL DMSOLd6 0.20									L
@ 20 - 2	g30 - Ibuprofen 20.9mg in	0.5mL DMSO-d6 0.21		2 I I I I I I I I I I I I I I I I I I I							E .
@ 21 - J	g30 - Ibuproten 20.9mg in	0.5ml, DMSO-d6 0.21									
iii 22 - 1	gpg30 - Ibuprofen 20.9mg	in 0.5mL DMSO-d6 0		Service Stream							
@ 23 - 2	gpg30 - Ibuprofen 20.9mg	in 0.5mL DMSO-d6 0									E .
0.24-2	aia30 - ibuproten 20.9mg	n 0.5ml, DMSO-d6 0									
8-26-7	gig30 - Ibuprofen 20.9mg i	n 0.5ml, DMSO-d6 0.									
B-27 - 2	gig30 - Ibuprofen 20.9mg i	n 0.5mL DMSO-d6 0.									[
8-28 - 7	gig30 - Ibuprofen 20.9mg i	n 0.5mL DMSO-d6 0.		S			8 m				
8 29 - 2	g30 - 2022/01/10 DMSO-d	16 1. eff. 1.0.0									[
B-30 - 2	gpg30 - 2022/01/10 DMSC 0/020 - 2022/01/10 DMSC	H05 13G -d6 13C Zela		Second Second							
B-32-2	gig30 - 2022/01/10 DMSO	-d6 13C Zgig D1=40s									1
B-33 - 2	g30 - 2022/01/10 DMSO-0	IG 1H		3			2 I I I				- E
B-34 - 2	gpg30 - 2022/01/10 DMSC	o-d6 13C zgpg D1=2s		Service Services			entre entre series and series				
8-35-1	gpg30 - 2022/01/10 DMSC	D-d5 13C zgpg D1=5s					100				Ť.
10-36 - 2	gig30 - 2022/01/10 DMSO gig30 - 2022/01/10 DMSO	-d6 13C Zgig D1=105			1						1
8-38-2	gig30 - 2022/01/10 DMSO	-d6 13C Zala D1=20s					aan da daa ah ah				
ID-39 - 2	gig30 - 2022/01/10 DMSO	d6 13C Zgig D1=20s									- F
⊕-40 - z	gig30 - 2022/01/10 DMSO	-d6 13C Zgig D1=40s									1
B-41-2	g30 - Ibuprofen 61.8mg D	1=2 ns=8 1H		S							t l
0-42-3	gao - Jouproten 51.8mg D' gao - Jouproten 51.8mg D'	t=0 ms=0 1m t=10s ms=0 1H									
@-44 - 2	gpg30 - ibuprofen 51 8mg	D1=25 ns=20 13C zg									F
@ 45 - 2	gpg30 - Ibuprofen 51 8mg	D1=5s ns=20 13C zg						1			t
8-46-2	gig30 - ibuproten 51.8mg i	D1=10s ns=8 13C zgi				-j					
8-47-2	gig30 - Ibuproten 51.6mg I	D1=105 ns=20 13C z		lol	lune		In lolled let				E.
0 40 - 4	gig30 - ibuprofen 51.8mg i gig30 - ibuprofen 51.8mg i	D1=105 ris=40 130 z			200		8 8 8 8	1			
8-50-7	gig30 - Ibuproten 51.8mg i	D1=205 ns=20 13C z *	L		904	T	79 7 43 40	-	-		1
< AT		,	15	10		5		0			[ppm]
			LL AVNEO500-1	est 41 1 D.\nmrdata\user		queue_ini	t finished				
	Spectrometer Status	Amplifier Control	Acquisition information	Fid Flash Lock	Sample Shim Coll	POWCHK Sample	Temperature Spooler	BSMS	status m	essage	Time
			Name/Expnc: AVNEO500-05/152		1 Temperature	/ Corr.	300.0 K quesed: 0		Δ Z3 -	4	20:05:4
	On⊘		ocan: 1424/12000		35 202 1/		delayed. 0				Mary 1

圖 4-31. Button NMR。

- d. 點選 Selective,並選擇欲執行的選擇性實驗,選項中有"Gr"表示此實驗含有 gradient pulse,其探頭需有 gradient 設備才可執行。
- e. 接下來會依序出現欲執行實驗的預設 shape pulse、實驗號碼、實驗時間 及實驗參數設定視窗,在最後一個視窗中,若點選 OK,則是以現有之 參數進行實驗,若點選 CANCEL,則只建立該實驗檔案但不進行實驗。

※相關之參數設定。

Sel. COSY : d4 (evolution time)

Sel. TOCSY : d9(mixing time)

Sel. NOESY : d8(mixing time)

(2) NOAH 做法:

NMR 一般在同一時間只能進行一種檢測,而 AVANCE NEO 擁有雙偵測器, 並利用新技術,可以用一個脈衝序列執行多個二維光譜,減少檢測二維光譜所 進行的時間。

手動作法:

- a. 輸入"edc",在 Read Parameterset 選取 NOAH 實驗,完成其他設定後 點選 OK。
- b. 輸入" wvm-a",後續步驟如同二維光譜檢測方式,執行實驗。
- c. 待實驗結束後,輸入 "splitx_au "圖譜將由系統自行處理完畢,並進行 編號。

自動做法:

a. 將樣品放置樣品盤中,並由自動進樣系統進行實驗。

b. 在自動進樣系統裡,選擇 NOAH 實驗,並完成其他參數設定。

	₽	88	Stop	33	3															
riment	Table																			
lder 1 2	Type U U	Status AutoCalibrat Available	Disk		Nam	•	No.	Solvent	Experim	ent			Pri	Par	Tide/C	brig		Time	User	Start Time 07:00 Mon Jun 06
s .	Les 1	Available	Diamod	lataluser	~ AVNE	OS00-test	× 112	CDCB dile	~ N1H	1H					4 9 50 5	Sample CDCI3	2022/05/12 NOAH		10104	() Set Start
4 5 5 7 8 9 9 10 11 12 13 13 15 16 6 17 7 18 8 19		Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available						•	8 20 25 8 20 25 8 20 20 8 20 00 8 20 00 8 20 00 8 20 00 8 20 10 8 2	00ed BC 51_805 52_805 551_805 551_805 551_805 50_805 5	20 BSQCed 20 DNC 20	s s s s s s s s s s s s s s s s s s s	Compling.	1021 messar 12 mogative,	235 ppe 236 scens, 160	Ibe				~
time		Cancel	Edit	Delete	Add 1	Сору	1													2 Change
Jornit		<u>C</u> ancel	Edit	Delete	Add 1	сору	1													Change 2
eding I Date	ixperim T	<u>Cancel</u>	<u>E</u> dit Holder	Delete	Add 1	x Copy	t Experiment	Load	ATM	Lock Shir	n Acq	Proc	User	Disk	Title/Orig	Remarks				Change Change
omit nding I Date 2022-	ixperin 	Çancel	Edit Holder 7	Delete Name AvNE0500-05	Add 1	Cgpy Cgpy Solven CDCB	t Experiment	Load 🗸	ATM	Lock Shir	n Acq	Proc	User	Disk Dilomedat aluser	Title/Orig TL-330-EMC CDC3 2022/05/11 AVHE0500 13C	Remarks Automation was	stopped by user			Charge
eding I Date 2022- 2022-	Coperin 	<u>Cancel</u> wents 22926	Edit Holder 7 6	Delete Name AVNE0500-05 AVNE0500-05	Add 1	Cgpy Solven CDCB CDCB	t Experiment 13C	Load y y	ATM	Lock Shir	n Acq Y Y	Proc	User nmisu nmisu	Disk Dinmedat aluster Dinmedat aluster	Title/Ong Ti-30>684C CD3 2022/5/11 AVNE0500 13C Tu-330 CDCB 2022/5/11 AVNE0500 13C C022/5/11	Remarks Automation was	stopped by user			Say Change
eding I Date 2022- 2022- 2022-	Caperin 	Cancel	Edit Holdier 7 6 5	Delete Name AvivEO500-05 AvivEO500-05	Add 1 No -2022 255 -2022 254 -2022 253	Cgpy Solven CDCB CDCB CDCB	t Experiment 11C 11C 11C	Load V V	ATM •	Lock Shir	n Acq	Proc	User nmrsu nmrsu nmrsu	Disk Dilmmedat aluster Dilmmedat aluster Dilmmedat aluster	Title/Ong TL-335-8MC CDCB 2022/5111 AVME0500 13C TL-330 CDCB 2022/5111 AVME0500 13C OA-1 CDCB 2022/5111 AVME0500 13C	Remarks Automation was	stopped by user			Change
omit Date 2022- 2022- 2022- 2022-	05-12 1 05-12 1 05-12 1	Cancel	Edit Holder 7 6 5 3	Delete Name AvivE0500-05 AvivE0500-05 AvivE0500-05	Add 1 No -2022 255 -2022 254 -2022 253 -2022 253	Cgpy Solven CDCB CDCB CDCB CDCB	t Experiment 19C 19C 19C 19C	Load y y y	ATM	Lock Shir V V	n Acq Y Y Y Y	Proc	User nmrsu nmrsu nmrsu	Disk Dilinnindet aluzer Dilinnindet aluzer Dilinnindet aluzer	Title/Orig 11-330-88AC CDCI3 2022/05/11 AVME0500 13C 0A-1 CDCI3 2022/05/11 AVME0500 13C 0A-1 CDCI3 2022/05/11 AVME0500 13C CEMA DOJ 2022/05/12 AVME0500	Remarks Automation was	stopped by user			Thange Change
eding 1 Date 2022- 2022- 2022- 2022- 2022-	xperim v 05-12 1: 05-12 1: 05-12 0: 05-12	Cancel	Edit Holder 7 6 5 14 13	Delete Name AVREOSCO-05 AVREOSCO-05 AVREOSCO-05 AVREOSCO-05 AVREOSCO-05	Add 1 No 2002 255 -2002 254 -2002 253 -2002 253 -2002 253	Cgpy Cgpy Solven CDCB CDCB CDCB CDCB	t Experiment 100 110 110 110 110 110 110 111	Load 	ATM	Lock She Y Y Y	n Acq y y y y y y y y	Proc	User nmrsu nmrsu nmrsu nmrsu	Disk Dijmmdat aluser Dijmmdat aluser Dijmmdat aluser Dijmmdat aluser	Title/Orig TL-330-68AC CDCI3 2022/05/11 AVM60500 13C TL-330C COC0 2022/05/11 AVM60500 13C CBMA 020 2022/05/12 AVM60500 13C CBMA 020 2022/05/12 AVM60500 132022/55/12 AVM60500	Remarks Automotion was	stopped by user			Sala Change
eding i Date 2022- 2022- 2022- 2022- 2022- 2022- 2022-	x x 05-12 1: 05-12 1: 05-12 1: 05-12 0: 05-12 0:	<u>Cancel</u> verts 22026 122822 02447 02447 02447 02447 02447 02483 02447	Edit Holder 7 6 5 14 13 12	Delete Name ANRE0500-05 ANRE0500-05	Add 1 No -2022 255 -2022 254 -2022 253 -2022 253 -2022 253 -2022 251	Cgpy Solven CDCB CDCB CDCB CDCB CDCB CDCB	t Experiment 13C 13C 13C 14 14 14	Load 	ATM	Lock Shir Y Y Y Y	n Acq y y y y y y y y y y	Proc	User nmrsu nmrsu nmrsu nmrsu nmrsu	Disk Dinnerdet aluster Dinnerdet aluster Dinnerdet aluster Dinnerdet aluster Dinnerdet	Title/Orig Ti-330-484C CDC3 2004 2004 2004 2004 2004 2004 2004 200	Remarks Automation was	stopped by user			See Change

圖 4-32. 自動進樣系統中, NOAH 實驗之選項。

- c. 待設定完後,點選 submit,即可執行實驗。
- d. 待實驗結束後,輸入 "splitx_au" 圖譜將由系統自行處理完畢,並進行 編號。

※NOAH 實驗

NOAH(BS) : $(HMBC + HSQC) \circ$

```
NOAH(BSC) : (HMBC + HSQC + COSY) •
NOAH(BSCN) : (HMBC + HSQC + COSY + NOESY) •
```

(3) NUS(Non-Uniform-Sampling) 做法:

將多維 NMR 的採集速度提高到 4 倍 (3D) 甚至 10 倍甚至更多 (4D、 5D),可以有效節省二維實驗時間 25%到 75%,並適用於任何二維實驗;與一 般的二維實驗相比較,在相同時間內進行實驗可獲得較好解析度。 手動作法:

 a. 輸入 "edc",在 Read Parameterset 選取 2D_NUS 實驗,或將二維實驗 檔案內的 ACQUPARS,將 FnTYPE 改成 non-uniform-sampling,完成其他 設定後點選 OK。

AVNEO500-test	196 1 D:\nmrdata\user					×
SPECTRUM PR		TITLE PUL	SEPROG	PEAKS INTEGRALS	SAMPLE STRUCTURE PLOT FID ACQU	
⊖л s ⊌	₩ 5₩ 1,2, < C	0		Probe: PI HR-BE	30500S1-BBF/H/D-5.0-Z SP	
Experiment Width Nucleus	 Experiment 	F2		F1	Frequency axis	^
Receiver	PULPROG	cosygpppqf		E	Current pulse program	
Durations	AQ mod	DQD			Acquisition mode	
Power	FnTYPE	non-uniform_	sampling	~	nD acquisition mode for 3D etc.	
Probe	FnMODE	traditional(pla	anes)		Acquisition mode for 2D, 3D etc.	
Lists	TD	full(points)			Size of fid	
NUS	DS	non-uniform_	sampling		Number of dummy scans	
Wobble	NS	8	echoscop	y .	Number of scans	
Automation	TD0	1			Loop count for 'td0'	
Miscellaneous	TDav	0			Average loop counter for nD experiments	
User	🐼 Width					
Routing	SW [ppm]	14.2813		14.2813	Spectral width	
	SWH [Hz]	7142.857		7142.857	Spectral width	
	IN_F [µsec]			140.0000	Increment for delay	
	AQ [sec]	0.1433600		0.0358400	Acquisition time	
	FIDRES [Hz]	6.975446		27.901785	Fid resolution	
	FW [Hz]	240000000.0	000		Filter width	
	Nucleus 1					
	NUC1	1H	Edit	1H v	Observe nucleus	
	O1 [Hz]	3000.90		3000.90	Transmitter frequency offset	
	O1P [ppm]	6.000		6.000	Transmitter frequency offset	
	SFO1 [MHz]	500.1530009		500.1530009	Transmitter frequency	
	BF1 [MHz]	500.1500000		500.1500000	Basic transmitter frequency	
	Nucleus 2					
	Nucleus 3					
	Nucleus A					~

圖 4-33. 修改並設定 NUS 實驗。

 b. 選取 NUS,更改 NusAMOUNT[%](通常 NOESY 及 HMBC 更改為 50%,QC 及 COSY 可更改為 25%)。

AVNEO500-test 1	196 1 D:\nmrdata\user					- 0 💌
SPECTRUM PRO	OCPARS ACQUPAR	TITLE PULSEPROO	G PEAKS INT	EGRALS	SAMPLE STRUCTURE PLOT FID ACQU	
⊖л s ⊎[₩ 5 ₩ 1,2, ≪ C	Q.	Probe: PI	HR-E	BO500S1-BBF/H/D-5.0-Z SP	
Experiment	NUS (Non Unit	form Sampling) paramet	ers			1 ^
Nucleus		NUS Help			Show NUS belo	_
Receiver	NusAMOUNT [%]	50			Amount of sparse sampling	
Durations	NUSPOINTS	128			Number of hypercomplex points in indirect dimension	
Program	NusJSP [Hz]		0		J-coupling	
Probe	NusT2 [sec]		1		T2 relaxation	
Lists	NusSEED	54321			Random generator seed	
NUS	NUSLIST	automatic			Name of loopcounter list for NUS (Non Uniform Sampling)	
Wobble		🛇 Calculate			Calculate point list of sampling points	
Automation		Show			Display NUS point spread	
Miscellaneous	Wobble					
User		Edit			Wabble sweep width	
Routing	WBST	1024			Number of wohle steps	
	WDST	1024			Number of Wobble steps	
	(a) Lock					
	LOCNUC	2H	~		Lock nucleus	
	SOLVENT	CDCI3	~		Sample solvent	
	Automation					
	AUNM	au zo			Acquisition AU program	
	PYNM				Acquisition PYTHON program	
	EXP	2D COSY NUS		Junior Lan	Experiment performed	
	TUBE TYPE				Type of used sample tube	
	Miscellaneous					
	GRDPROG	Gradient program				
	CHEMSTR	none			Molecule file for structure display (pdb, xyz,)	
	O User parameter	ers				
	USERA1				User acquisition par. 1	~

圖 4-34. 修改 NUS 實驗之參數。

c. 待設定完後即可執行實驗。

d. 待完成實驗後,圖譜處理方式如同二維圖譜處理方式,唯獨調整 phase 時,先分別輸入" xht1 "及" xht2 "後即可調整 phase。

自動做法:

a. 將樣品放置樣品盤中,並由自動進樣系統進行實驗。

b. 在自動進樣系統裡,選擇 2D_NUS 實驗,並完成其他參數設定。

	P	88	😺 Stop	**	3D															
miner	Table															_				
1 2	Type U U	Status AutoCalibrate Available	Disk		Nam	ė	No.	Solvent	Experim	ient			Pri	Par	T	tle/Orig		Time	User	Start Time 07:00 Mon Jun 06
°.	100	Available	Distant	atalusar	V AVN	C500.test	112	CDCI3 chir	V N 1H	114					4 4	al Sam	ele CDCI3 2022/05/12 N	алан	pente	(A) Set Start
4	1	Available	-						N 20 K	OCed	2D XSDCed		1		-				10005	
5	ŭ	Available						1	1 10 0		ab oney an	_								
6		Available						- 1	N 20 TT	CST_NUS	2D TOCSY N	15								
	U U	Available							N 20 R	ESY_NUS	2D ROEST N	IS IS								
9	ū	Available							N 20 B	OC_MUS	2D HSQC N7	a de la compañía de la								
10	U	Available						- U	N 20_8	DC_M7S	2D HMBC NT		J							
12	U U	Available							N 20 M	MII (BSC)	2D NOAH DIS									
13	ŭ	Available							N 20 M	AH (BSCN) AH (BS) NUS	2D NOAB BS	NUS								
14	U	Available							N 20_M	AH (BSC)_MOS	2D NORE BS	_NUS								
15	1	Available Available							N FROM	N (1903) _80	1H experime	a at								
17	ŭ	Available							N CLIM	0	13C experts	cent with d	scoupling,	1024 scars	235 ppm	160 mm				
18	Ш	Accellable									ADC DEFILS	, caste p								
-									N WATER	PSN	water supre Gradient se	ssion dected COS	, ,							6
		P. milakia		1	10.00				N WATER	L 1951	Water supr Gradient se	lected COS	(,,					•
ubmit	<u>اا</u>	A silable	Edit	Delete	Add 1	Cgpy	1		B WATES	L PSW	vater supr Gradient s	ssion lected COS	(-			v Change
Submit	<u>S</u>	R-siteble ancel	Edit	Delete	Add 1	cgpy			s water	L PSN	water supry Gradient so	elected COS	<u>.</u>				-			v Change
Şubmit eceding Dat	Experiment e =	Angliable ancel	ğdit Holder	Delete	Add 1	Cgpy	t Experiment	Load	ATM	t IPSW	water supr Gradient s	Proc	(User	Disk	Title/Ong	R	emarks			v Change
ubmit ceeding Dat	Experimen e = -05-12 12-29	8. antiakte ancel	Edit Holder 7	Delete Name AVNEO500-05-	Add 1 No 2022 25	Cgpy Cgpy Solver CDCB	1 x T x x x T x x x x x x x x x x x x x x x x x x x	Load •	ATM	Lock Shir	m Acq	Proc	User nmrsu	Disk Divarmedat alvaser	Title/Orig Ti-330-EMC CDCI3 2022/05/11 AVNE0500	R A 1JC	emarks utomation was stopped by user			v Change 3
ubmit iceding Dat 00 202	⊊a Experimen e = -05-12 12:29	ncel	Edit Holder 7 6	Delete Name AVNEO508-05- AVNEO508-05-	Add 1	Cgpy Solver CDCB CDCB	t Experiment 13C	Load J	a sama	Lock Shir	m Acq	Proc	User nmtsu nmtsu	Disk Dr\nmedat a\user Dr\nmedat a\user	Title/Orig TL-330-EMC CDCI3 2022/05/11 AVNET0510 TL-330 CD 2022/05/11 AVNET0500	R A 13C C3 13C	emarks utemation was stopped by user			v Change
ubmit ceeding Dat 00 202 99 202	⊆e Experimen e ≠ -05-12 12:29 -05-12 11:23	5. ultable ancel 925 947	Edit Holder 7 6 5	Delete Name AVNEO500-05- AVNEO500-05-	Add 1 Nc 2022 25 2022 25 2022 25	Image: Comparison of the	t Experiment 13C 13C	Load y y	ATM	Lock Shir	n Acq	Proc	User nmisu nmisu nmisu	Disk D/nmedat a/user D/nmedat a/user D/nmedat	Title/Orig TL-30-EMC 2023/02/11 AINE0300 TL-310 CC 2022/05/11 AINE0300 0A-1 CDC 2022/05/11 AINE0300	R A 13C C8 13C 13 13C 13 13C	emarks utemation was diopped by user			v Change j
ubmit Dat 00 202 99 202 98 202	Ca Experiment e = -05-12 12:25 -05-12 10:24 -05-12 10:24 -05-12 09:14	A. antidate ancel 9.26 9.02 4.47 4.11	Edit Holder 7 6 5 14	Delete Name AVNE0500-05- AVNE0500-05- AVNE0500-05- AVNE0500-05-	Add 1 Nc 2002 25 2002 25 2002 25 2002 25	Image: Comparison of the	t Experiment 13C 13C 14C	Load 	ATM	Lock Shir	n Acq	Proc	User emisu emisu emisu	Disk D/nmedal a/user D/nmedal a/user D/nmedal a/user D/nmedal	Title/Crig Ti-130-EMC COC3 202205/11 AINEO500 OA-1 CDC 202205/11 AINEO500 CIMAA D2 202205/12 AINEO500 CIMAA D2 202205/12 AINEO500	R A 13C C3 13C 13 13C 13 13C	emarks utenation was dispered by user			v Change
iubmit Dat Dat 202 202 203 203 203 203 203 203 203 203	Call Call Call Call Call Call Call Call	Acadada ancel 926 9302 447 411 938	Edit Holder 7 6 5 14 13	Delete Name AvriE0500-65- AvriE0500-65- AvriE0500-65- AvriE0500-65-	Add 1 No 2002 25: 2002 25: 2002 25: 2002 25: 2002 25: 2002 25:	Image: Cgpy Cgpy a Cgpy b Solver b CDCB b CDCB b CDCB c DCCB c DCCB c DCCB c DCCB c DCCB	t Experiment 13C 13C 14C 14H	Load 	ATM	Lock Shir	n Acq	Proc	User nmisu nmisu nmisu nmisu	Disk Dinnredat alvaser Dinnredat alvaser Dinnredat alvaser Dinnredat alvaser	Title/Orig TL-330-EMC 2022/01 A1-050-2022/01 A1-050-2022/05/11 A1NE0500 CIMA D2 2022/05/12 A1NE0500 CIMA D2 2022/05/12 A1NE0500 CIEAD D2 2022/05/12 A1NE0500	R 13C C3 13C 13C 13C 13C 13C 13C 13C 13C	amarks			v Change
submit ecceding 1 Dat 99 202 98 202 98 202 96 202 95 202	⊆4 ⊆4 ⊆4 ⊆4 ⊆4 ⊆4 =4	Aeluba ancel 9.26 3.02 4.47 4.11 9.38 5.43	Edit Holder 7 6 5 14 13 12	Delete Name AVNEDSD0-65- AVNEDSD0-65- AVNEDSD0-65- AVNEDSD0-65- AVNEDSD0-65- AVNEDSD0-65-	Add 1 Nc 2002 25 2002 25 2002 25 2002 25 2002 25 2002 25 2002 25 2002 25	Cgpy Cgpy	t Experiment 13C 13C 13C 14H 1H	Load 	ATM	Lock Shir	n Aq y y y y y y	Proc	User nmisu nmisu nmisu nmisu nmisu	Disk Drhmedat alvaser Drhmedat alvaser Drhmedat alvaser Drhmedat alvaser Drhmedat alvaser	Title/Crig Ti-30-EMC COCI 2022/05/11 AINEC/500 CA1 CCC 2022/05/12 AINEC/500 CA1 CCC 2022/05/12 AINEC/500 1889 CDC 2022/05/12 AINEC/500 1889 CDC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCCCC 2022/05/12 AINEC/500 180 CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	R A A 112C C03 111C 113C 20 5	emarks			v Change j

圖 4-35. 自動進樣系統中, NUS 實驗之選項。

c. 待設定完後,點選 submit,即可執行實驗。

- d. 待完成實驗後,圖譜處理方式如同二維圖譜處理方式,唯獨調整 phase 時,先分別輸入" xht1"及" xht2"後即可調整 phase。
- (4) NOAH NUS 做法:

結合 NOAH 可一次進行多張二維光譜,再配合 NUS 可有效節省檢測時間,大幅提升儀器之檢測量能及效率。

手動做法:

- a. 輸入"edc",在 Read Parameterset 選取 NOAH 實驗,完成其他設定後 點選 OK。
- b. 輸入"wvm-a"。
- c. 輸入"noah nus.py"。
- d. eda 裡的 FnTYPE 不用更改, NUS 之 NusAMOUNT[%]更改為 50%即可。
- e. 待更改完參數後即可進行實驗。
- f. 待實驗結束後,輸入 "splitx_au" 圖譜將由系統自行處理完畢,並編號。
- g. 圖譜處理方式如同二維圖譜處理方式,唯獨調整 phase 時,先分別輸入 " xht1 " 及 " xht2 " 後即可調整 phase。

自動做法:

- a. 將樣品放置樣品盤中,並由自動進樣系統進行實驗。
- b. 在自動進樣系統裡,選擇 NOAH_NUS 實驗,並完成其他參數設定。

	₽	88	Stop Stop	# 🕸														
eriment	Table																	
older 1 2	Type U U	Status AutoCalibrat Available	Disk		Name	No.	Solvent	Experim	ent			Pri	Par	Title/O	ng	Time	User	Start Time 07.00 Mon Jun 06 2
3	er 1	Available				1	-	1				1						
4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 13		Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available	Divinind	vata/user v	AVNEC300-bet	~ 112		 N H S 22 19 S 22 M S 22 M S 22 N 	1H Cod SC ST 2005 ST 2005	2D_ESQCed 2D_BMDC 2D_COSY_M95 2D_COSY_M95 2D_ROESY_M95 2D_ROESY_M95 2D_ESQC_M9	15 105 1905)		215 mm	ampe 1013 202/00/12 1004-	1	Rencou	Set start
16 17 18		Available Available Available						N CLIDE N WATER C COSVG	7135 15¥	13C DEPT135, water supres Gradient sel	CH3/CH po mion ected COSI	aitive, CM	12 negative,	256 scans, 160	ppm			
16 17 18 19 bmit		Available Available Available Cancel	<u>E</u> dit	Delete A	ld T (*) Cgr	7y 1 (*)		S CLIDE S WATER C ODSIG	77133 754	13C opportant 13C DEPT135, water supres Gradient sel	cH3/CH po minn ected CDS)	aitive, CM	12 negative,	256 scans, 160	bba			v 🎒 Change L
16 17 18 19 19	LU UU II xperime	Available Available Available Cancel	Edit	Delete	ld 1 💌 Cg	y 1 📩		B CLIDE B WATER C COSVG	7135 758	13C DEPT135, water supres Gradient sel	cH3/CH po ision ected COS	aitive, Cr	12 negative,	236 scans, 160				Y Change L
16 17 18 bmit cding E Date	LU U U xperime	Available Available Available <u>Available</u> <u>Cancel</u>	<u>E</u> dit Holder	Delete A	ki 1 Cgi No. Soh	zy 1 a	Load	ATM	vr133 vsw Lock Shim	13C DEPTIDS 13C DEPTIDS water suprei Gradient sel	Proc	user	Disk	756 scars, 160 Title/Orig Ti-330-EMC	ppa Remarks			v Change
16 17 18 19 bmit eding E Date	U U II xperime 7	Available Available Available Available Available Available Available Available Available Available	Edit Holder 7	Name AVNEO500-65-2622	No. Soh	y 1 vent Experiment 23 13C	Load	N CLIDE N KATER C COSIG	Lock Shim	Acq	CBJ/CB po ision iected CDS) Proc	user user	Disk Disk Dinnedat Discover	Title/Orig T.30-EMC 2020/11 2020/011 XVM0500 TL-300 CDCIB	ppe Remarks Automation was stopped by user			v Chunge
16 17 18 9 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	25-12 11	Available Availa	Edit Holder 7 6	Delete Arr	ki Tax Cgr No. Soh 255 CDC 254 CDC	vent Experiment 33 13C	Load ¥	N CLOR N KATER C COSUG	Lock Shim	Acq	OBJ/OB po iston ected COSI Proc	user emesu emesu	Disk Dinrendet Dinrendet Dinrendet	Title/Crig Title/Crig Tu-30-EMC 2022/05/11 AVM0500 11C Tu-300 C0C0 2022/05/11 AVM0500 11C Cu-1 C0C0	Remarks : Automation was stopped by user			v Change
16 17 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	UUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUUU	Available Available Available Cancel ents b29x26 b29x26 b29x26 b29x27	Edit Holder 7 6 5	Delete Av Name Avv80300-65-2022 Avv80300-65-2022 Avv80300-65-2022	ld () (c) No. Soh 235 CDC 234 CDC 233 CDC	77 1	Load 	ATM	Tra 33 1994 Lock Shim	Acq	CB3/CB po iston iected COSI	utive, Ch User emisu emisu	Disk Disk Dinnedat aluser Dinnedat aluser	Title/Crig Tutle/Crig Tu-306-EMC CD306-EMC CD306-EMC CD306-EMC Tu-306-CDC3 2020/0111 AVME0500 13C 2020/0111 AVME0500 13C CDC3 2020/0111 AVME0500 13C	Remarks Automation was stopped by user			v Change
6 7 8 9 bornit Date 2022- 2022- 2022- 2022-	U U U U U U U U U U U U U U U U U U U	Available Availa	Edit Holder 7 6 5 14	Delete Ar Name AnnE0500-65-2022 AnnE0500-65-2022 AnnE0500-65-2022 AnnE0500-65-2022 AnnE0500-65-2022	No. Soh 255 CBC 254 CBC 252 D20	y 1 x went Experiment 23 13C 23 13C 23 13C 23 13C 24 13C	Load y y y	ATM	Lock Shim	Acq	OBJ/OB po iston iected COSI	User mmsu annsu annsu	Disk Disk Dinnedat aluser Dinnedat aluser Dinnedat aluser	Tele/Orig TuBo/Eng TuBo/Enc Cica 2022/05/11 AVMIC0500 11/C TuBo/Cica 2022/05/11 AVMIC0500 11/C Cica 2022/05/11 AVMIC0500 11/C Cica 2022/05/11 AVMIC0500 11/C Cica 2022/05/12 AVMIC0500	Remarks . Automation was stopped by user			v Change
16 17 18 19 19 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	2 xxperims 25-12 12 25-12 12 25-12 10 25-12 00	Available Availa	<u>E</u> dit Holder 7 6 5 14 13	Defete Ar Name Avet0500-65-2022 Avet0500-65-2022 Avet0500-65-2022 Avet0500-65-2022 Avet0500-65-2022 Avet0500-65-2022 Avet0500-65-2022	Id Im Cgd No. Solv Solv 235 CDC 234 CDC 238 CDC 230 CDC 231 CDC 231 CDC	y y correct Experiment 30 UC 30 UC 31 UC 31 UC 31 UC 33 UC 34 H	Load 	ATM	TI 133	Acq	GBJ/GB po islon iected COS) Proc	User nmrsu nmrsu nmrsu nmrsu nmrsu nmrsu	Disk Disk Dinnedat aluser Dinnedat aluser Dinnedat aluser Dinnedat aluser	234 exists, 140 Titile/Onig Ti-386-MC CDCB 2020/011 2020/012 2020/011 2020/011 2020/012 2020/011 2020/012	, Remarks : Automation was stopped by user	*****		Change !
16 17 18 19 19 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	U U U U U U U U U U U U U U U U U U U	Available Availa	<u>E</u> dit Holder 7 6 5 14 13 12	Defete Av Name Avx80500-65-2022 Avx80500-65-2022 Avx80500-65-2022 Avx80500-65-2022 Avx80500-65-2022	Id 1.00 Cgal No. Sob 235 CBC 235 CBC 235 CBC 236 CBC 233 CBC 231 CBC 231 CBC 250 CBC 231 CBC	y 5 ∞ ∞ent Esperiment 23 13C 23 13C	Load 	ATM	T233	Acq	OBJ/OB po islon iected COSy Proc	User emisu emisu emisu emisu emisu emisu	Disk Disk Dinnedat aluser Dinnedat aluser Dinnedat aluser Dinnedat aluser	256 Gears, 160 Theorem 2016 Theorem 2016	Remarks : Automarks : Automarks hopped by sore			v Electronic Change

圖 4-35. 自動進樣系統中, NOAH_NUS 實驗之選項。

c. 待設定完後,選取 submit,即可執行實驗。

- d. 待實驗結束後,輸入 "splitx_au" 圖譜將由系統自行處理完畢,並進行 編號。
- e. 圖譜處理方式如同二維圖譜處理方式,唯獨調整 phase 時,先分別輸入 " xht1 " 及 " xht2 " 後即可調整 phase。

※NOAH 實驗

```
NOAH(BS)_NUS : (HMBC + HSQC) •
NOAH(BSC)_NUS : (HMBC + HSQC + COSY) •
NOAH(BSCN)_NUS : (HMBC + HSQC + COSY + NOESY) •
```

- (5) 無氘代溶劑做法:
 - a. 將 tube 置入磁鐵內。
 - b. 關掉 BSMS 控制介面的 auto shim 、 lock 及 SWEEP。

	* BSIVIS CONTROL SUITE
BSMS Control Suite - C X	Main Lock/Level Shim Autoshim Service Log Help
ain Lock/Level Shim Autoshim Service Log Help	AUTO
	Phase Power Gain Lock Shim
Lock Phase Power Gain Shim	LOCK
OCK	On-Off Field Drift DC
On-Off Phase Power Gain	Phase Power Gain Shift
	LOOP
LIFT SHIN Measure Rate Cock Lost	Gain Time Filter
Spin. 7 72 72 74 74	SWEEP
ionSpitt	On-Off Ampi Rate
	Last read Read Measure
	NITROGEN LEVEL
X-1-	Read
Z	SHIM COIL TEMPERATURE
Absolute 4192 4086 + Reset	Coil temp.
Difference -106 -	Dend 19/3
Stepsize	Read [%]
2 🗘	Previous Actual Step
STD BY	Difference 20.1
	Stereize
hut down BSMS	
Shut down BSMS Shut down BSMS before switching BSMS off	STD BY
Config	
in the second	

圖 4-37. No D 實驗之 BSMS 設定。

- c. 輸入"rga", 掃秒次數設定為一次,進行預掃,觀察其圖譜解析度是 否良好。
- d. 如果圖譜解析度不好,可適度調整Z、Z²、Z³、Z⁴、X及Y,並重複©步 驟去確認圖譜狀況。

Main Lock/Level Shim Autoshim Service Log Help		
AUTO		_
Lock Phase Power Gain	Shim	
LOCK		
On-Off Phase Power Gain		
SAMPLE		
LIFT SPIN Measure Rate	Lock Lost	
SHIM		
Spir Z Z ² Z ³ Z ⁴		
X XZ		
Y YZ		
1/0.1/0		
χ²-Υ²		
χ²-Υ² Ζ		
X ² -Y ² Z Previous Actual Step		
X ² -Y ²	Reset]
X ² -Y ² Previous Actual Step Absolute 4192 4086 + Difference -106 -	Reset]
X ² -Y ² Absolute Difference	Reset]
X ² -Y ² Absolute Difference Absolute	Reset]
X ² -Y ² Absolute Difference STD BY Z Previous Actual Step -106 Stepsiz Ste	Reset]
X ² -Y ² Absolute Difference STD BY Z Previous Actual Step -106 Stepsiz Z Stepsiz	Reset]
X ² -Y ² Absolute Difference STD BY STD BY Stut down BSMS	Reset]
X ² -Y ² Absolute Absolute Difference STD BY STD BY Shut down BSMS Shut down	Reset 2 2 \$]
X ² -Y ² Absolute Absolute Difference STD BY STD BY Shut down BSMS Shut down	Reset	

圖 4-48. Shimming 調整參數。

e. 待調整完畢、重新輸入欲執行之次數,並開始進行實驗即可。

(6) 氘譜:

有氘溶劑檢測方法:

- a. 將 tube 置入磁鐵內。
- b. 調整探頭頻率及阻抗、磁場鎖定與勻場後,依正常步驟獲得一張氫光
 譜,判定樣品的濃度,性質與勻場狀況等。
- c. 輸入"edc"建立一張氘光譜。
- d. 輸入"ii"後,即可進行檢測。
- e. 待檢測完畢,將圖譜回到氫光譜,並輸入" ii "即可回到原始狀態。

無氘溶劑檢測方法:

- a. 將 tube 置入磁鐵內。
- b. 調整探頭頻率及阻抗,並依照[(5) 無氘溶劑做法],確認圖譜狀況。
- c. 輸入" edc" 建立一張氘光譜。
- d. 輸入" ii"後,即可進行檢測。
- e. 待檢測完畢,將圖譜回到氫光譜,並輸入" ii "即可回到原始狀態。
- (7) 變溫實驗(低溫):
 - a. 使用手動模式的進樣方法將樣品置入磁鐵內。
 - b. 調整探頭頻率及阻抗、磁場鎖定與勻場後,依正常步驟獲得一張氫光譜, 判定樣品的勻場狀況等。
 - c. 輸入 "edte",進入溫控介面,將溫控關掉,把加熱器裝置連接上,並 將裝置放入液態氮桶內,固定好並鎖緊,再將吹氣管連接至探頭上。

a remperature contror oute					
Temperature Monitoring Record C	Correction Self tune	Configuration Lo	a a a a a a a a a a a a a a a a a a a		
			TU State: ⊘ On		
Channel	Regulation State	Stability	Sample Temperature	Target Temperature	Heater Power
1 PI HR-BBO500S1-BBF/H/D-5.0-Z S	Steady	Stability Lost	Corr. 300.0 K (Measured value 300.3 K)	Corr. 300.0 K (123 K423 K) Set	0.3 % (max. 50.0 % of 176.1 W)
	State	Gas Flow	Target Gas Flow	Standby Gas Flow	
Probe Gas	Steady	400 lph	400 lph Set	200 lph Set	
VTU: On ⊘ Sample Temperature: Co	rr. 300.0 K Probe F	Regulation: Steady	Une: OK Recording: Off Probe: PI HR-BB0500S1-BBF/H/D-	5.0-Z SP	

圖 4-49. 溫度控制介面。



圖 4-50. 加熱器裝置。



圖 4-51. 將加熱器置入液氮桶內,並依序連接系統及將吹氣管連接至探頭上。

d. 在溫控介面的選項 Correction 中,選取 Low temp,並點選 set,最後將溫 控開啟。

							1	
mperature Monitoring Reco	Correction self tune Conf	iguration Log						
emperature correction								
e temperature correction if yo	u want to display the real sampl	e temperature instead of	the probe temperature	e sensor value.				
ease check the manual how to	perform temperature measurer	ments with NMR (to detern	nine the real sample to	emperature).				
te: Temperature correction is	not applied to temperature limit	s (safety checks).						
Enable temperature correction	on with these values							
Name: Lov	r temp							
Probe: PI H	R-BBO500S1-BBF/H/D-5.0-Z SI	P						
Temperature range [K]: 293	- 188							
Slope: 0.9	74026							
Offset: 8.1	07143							
Comment: 293	-188							
ailable correction settings								
liante		Proto			Office	-	Common	
ow temp				0.074	0 4074 40		0.0	
.ow temp	PI HR-BBO50	US1-BBF/H/D-5.0-Z SP	293 - 188	0.974	8.10/143	293-1	88	
la la racial de la composición de la composicinda composición de la composición de la composición de l	PI HR-BBO50	US1-BBF/H/D-5.0-Z SP	293 - 188	0.974	8.107143	293-1		IPIUS 2
101074_0116	PI HR-BB050	051-66F/H/D-0.0-2 SP	293 - 188 300 - 310	0.974	3.02903	293-11 create	a by NP1_IN	_tempca
151574_0116	PI HR-BB0500 PI HR-BB0500	US1-BBF/H/U-0.U-Z SP	293 - 188 300 - 310	0.974	3.62965	293-11 Create	00091991_10	_tempca
101074_0116	PI HR-BB0500 PI HR-D0000	US 1-BBF/H/U-3.0-2 SP	293 - 188 300 - 310	0.974	3.02903	293-11 create	oby NP1_1n	_tempo
סווט]4_טווס	PI HR-BB050	US1-BBF/H/U-0.U-Z SP US1-BBF/H/U-0.U-Z SP	293 - 188	0.99020	3.02903	293-11 Create	ару мет_тп	_tempc
011014_0116	Pi HR-88050	US 1-BBF/H/U-0.U-Z SP	293 - 188 300 - 310	0.99020	3.02903	293-11 Create	a by NPT_TE	_tempc
U1074_0110	РІ НРВВО50	US 1-88F/H/U-3.0-2 SP	293 - 188 300 - 310	0.99028	3.02903	293-11 Create	a by NPT_TH	_tempc
UT 101174_0116	Рі НК-ВВОбО Рі нк-ВВОЗОІ	US 1-BBF/HU-3.0-2 SP	293 - 188 300 - 310	0.974 0.99026	3.62963	293-11 Create	88 00 DY NP1_16	_tempc
000 (cellip) 1010/4_0116	PHR-BBO50	US 1-BBP (HUL-3, U-Z, SP	293 - 188 300 - 310	0.974 0.99028	3.62963	293-11 Create	аа ау мет_тт.	_tempc
0011010/4_0110	Pi NR-88050	US 1-BBP/HUL-3.0-2 SP	293 - 188 300 - 310	0.974 0.99026	3.62903	293-11 Create	מט איז דיזיין איז	_tempc
04 (Entry 1313/4_0116	Pi NR-BBOS0	US 1-80F/MU-3 U-2 SP	293 - 188 300 - 310	0.974 0.99026	3.62903	293-11 Create	מט איז די די איז איז איז איז איז איז איז איז איז אי	_tempc
94 (Enty) 1310/4_0116	Pi NR-88050	US 1-887/MU-3 U-2 3P	293 - 188	0.974 0.99020	8.10/143	293-11 Create	מיד_דיאריטי חי_יייאריטי	tempo
on temp	Pi NR-88050	US 1-887/19/U-2 U-2 SP	293 - 188	0.974	8.10/143	293-11 Create	88 10,007 1,000	tempo
101074_0116	PHR-88050	US-1-887/19/U-3 U-2 3P	203 - 188	0.974 0.99028	8.10/143	283-11 Create	מים ביאויערטא חיבראויערטי	_tempc
UD10/4_0110	Pi NR-88050	US-160F/INU-3-0-2-3P	203 - 188 300 - 310	0.99028	8.10/143	233-11 Create	88 AU DY RPT_TR	_temps:
UD10/4_0110	Pi NK-BBOGU	US-160F/MU-3-0-2-3P	203 - 188 300 - 310	0.99028	8.10/143	233-11 Create	3.	_tempt.
UD10/4_0110	Pi NR-88050	US-160F/MU-3-0-2-3P	203 - 188 300 - 310	0.9974	8.10/143	233-11 Create	3.	tempc

圖 4-52. 設定低溫實驗選項。

e. 接下來即可開始進行實驗,藉由調整 Target Power 來控制降溫速度及平衡時間,5%約可降至 243K,15%約可降至 193K。

Temperature Control Suite					
emperature Monitoring Record Co	prrection Self tune	Configuration Log			
		On	orr VTU State: ⊘ On		
Channel	Regulation State	Stability	Sample Temperature	Target Temperature	Heater Power
1 PI HR-BBO500S1-BBF/H/D-5.0-Z S	Transient	Not Available	Corr. 296.2 K	Corr. 293.0 K (123 K423 K) Set	0.0 % (max. 50.0 % of 176.1 W
Channel	State	Power	Target Power	Gas State	Gas Flow
2 (Chiller) N2 Evaporator	Connected	5.0 % (max. 50.6 % of 247.2 W)	5.0 % (max: 50.6 % of 247.2 W) Set	Estimated	330 lph
Con Sample Temperature	296.2 K Probe Re	equilation: Transient	Misfit Recording: Off Probe: PI HR-BBO500S1-BBE/H/D-5 0-7 S	P	

圖 4-53. 低溫實驗之參數設定。

f. 待降溫至所需溫度且平衡後,即可進行所需執行之實驗,其實驗方法可參 照一維實驗方法或二維實驗方法等。 g. 完成實驗後,慢慢回溫,接近室溫後,將 tube 取出,關掉溫控,將加熱裝置卸除,並進入溫控介面的 Correction 裡,選取 Z151574_0116,點選 Set,並開啟控溫。



圖 4-53. 低溫實驗完成後之設定。

h. 待溫度穩定後,建議使用標準品 Lineshape 進行 shimming 確認。 ※注意事項:

a. 隨時監控儀器狀況、並注意 shim coil temperature 不低於 273K。



圖 4-54. 低溫實驗注意事項(shim coil temperature 不低於 273K)。

b. 降溫或升溫皆須緩慢調整。

- c. Cooling gas 將在 273K 由系統自動開啟。
- d. 不建議非上班時間進行此實驗。
- e. 實驗前須先補充液氮,且實驗中須注意液氮含量。
- (8) 變溫實驗(高溫):
 - a. 使用手動模式的進樣方法將樣品置入磁鐵內。
 - b. 調整探頭頻率及阻抗、磁場鎖定與勻場後,依正常步驟獲得一張氫光譜, 判定樣品的勻場狀況等。
 - c. 輸入 " edte " , 並點選 Target Temperature 的 Set, 即可輸入所要進行的 實驗溫度。

Temperature Control Suite				
Temperature Monitoring Record C	Correction Self tune	e Configuration Log		
		On	orr VTU State: ⊘ On	
Channel	Regulation State	Stability	Sample Temperature	Target Temperature Heater Power
1 PI HR-BBO500S1-BBF/H/D-5.0-Z S	Steady	Stability Lost	Corr. 300.0 K (Measured value 300.3 K)	Corr. 300.0 K (123 K - 423 K) Set (max. 50.0 % of 176.1 V
	State	Gas Flow	Target Gas Flow	Standby Gas Flow
Probe Gas	Steady	400 lph	400 lph Set	200 lph Set
U: On Sample Temperature: Co	rr. 300.0 K Probe I	Regulation: Steady	Tune: OK @ Recording: Off Probe: PI HR-BBO500S1-BBF/H/)-5.0-Z SP

圖 4-55. 高溫實驗之參數設定。

- d. 待溫度升至所需溫度且平衡後,可進行所需執行之實驗,其實驗方法可參 照一維實驗方法或二維實驗方法等。
- e. 完成實驗後,慢慢降溫至室溫,待溫度平衡後,將 tube 取出,並啟動自動 進樣系統。
- f. 最後建議使用標準品 Lineshape 進行 shimming 確認。
- ※注意事項:
- a. 隨時監控儀器狀況、並注意 shim coil temperature 不高於 353K。



圖 4-56. 高溫實驗注意事項(shim coil temperature 不低於 353K)。

- b. 降溫或生溫皆須緩慢調整。
- c. Cooling gas 將在 353K 由系統自動開啟。
- d. 不建議非上班時間進行此實驗。

4-4、 光譜處理及列印輸出:

- 4-4-1、 一維光譜處理操作:
 - (1)相位修正模式:
 輸入"apk",進行一維光譜的自動相位校正,或進入主功能表-2(Process)之 adjust Phase,進行手動校正。
 - (2) 化學位移校正: 進入主功能表-2(Process)之 Calib. Axis,並於光譜區上,將紅線移到參考訊號 上,點擊左鍵即會出現一對話框,填入預定義的化學位移。



圖 4-57. 化學位移校正示意圖。

(3) 基線調整:

輸入" absn",進行一維光譜的基線校正,一般一維圖譜輸入指令後,即可獲得良好的校正結果。

(4) 譜峰標定: 進入主功能表-3(Analyse)之 Pick Peaks,框取欲標定的譜峰,方框內若含譜峰 峰頂,則此譜峰將被標記,可同時框取多個位置進行標示。



圖 4-58. 譜峰標定方法。

(5) 積分模式:

進入主功能表-3(Analyse)之 Integrate,以滑鼠拖曳所選取的積分範圍;當完成 積分後,可將游標紅線移至任一積分區域內點擊滑鼠右鍵,會出現許多選項, 如 Delete Current Integral:刪除此積分區域;Calibrate Current Integral:校正此 積分區域之積分值,輸入此積分區域應有之積分值,則全部積分值會以此值維 標準而重新計算顯示;Eretic:利用 NMR 進行樣品絕對定量之技術(附件三)等



圖 4-59. 積分模式。



圖 4-60. 校正此積分區域之積分值。

(6) 圖譜輸出:

a. 於該圖譜中,點選 Plot,並於 Layout 中選取欲輸出之列印範本檔。



圖 4-61. 選取一維光譜欲輸出之列印範本檔。

b. 點擊圖譜,使圖譜周圍出現綠色方框,並藉由左方的功能列,調整圖譜輸出之 需求,如調整圖譜強度、積分線位置、所需呈現數據之顏色、圖譜範圍等,均 可由功能列進行修改。



圖 4-62. 一維圖譜輸出之功能列。

c. 待調整完畢後,點選右上方的輸出,選取儲存位置及輸入檔案名稱後,點擊 OK 即可。



圖 4-63. 一維圖譜輸出。

🖕 Export			×
Look in:	1	 Image: second sec	
最近的項目	₽ 1H		
桌面			
文件			
本機			
國新			
	File name:	1H.jpg	ОК
	Files of type:	Valid Formats: pdf, png, ps, tif, tiff, jpg, jpeg, bmp $\qquad \qquad \lor$	Cancel

圖 4-64. 設定一維圖譜存檔標題及格式。

- 4-4-2、 二維光譜處理操作:
 - (1)項位修正模式: 輸入"apk2d",進行二維光譜的自動相位校正,或進入主功能表-2(Process) 之 adjust Phase,進行手動校正,一般會於光譜的右上角及左上角各選一個譜 峰,或在其他位置加選一個譜峰,而在參考譜峰選取時,建議先將光譜進行放 大。在譜峰上按滑鼠右鍵並點選選單中的Add,以這些譜峰做為項位調整的參 考點,進行橫軸或縱軸項位調整,結束後即完成二維相位調整。
 - (2) 座標軸校正: 輸入"sr",分別填入兩軸的校正值,一般將SR值設定與一維光譜相同, 即可達成座標軸校正之目的。
 - (3) 基線調整:輸入"abs2d",即可將兩軸皆進行基線校正。
 - (4) 圖譜輸出:a. 於該圖譜中,點選 Plot,並於 Layout 中選取欲輸出之列印範本檔。

SPECTRUM PROCPARS ACQUPAR	S TITLE PULSEPROG PEAKS	S INTEGRALS SAMPLE ST	RUCTURE PLOT FID		
E 6	×				
Layout:	Cholesterol CD0	C13 AVNE0500 COSY		(^	\sim
+/2D_hom.xwp Open.				BRU	KER
Print: Save					\triangleleft
Default Printer	as			ppm Ppm Proceso	istator p lester ol 8084 3
Paper: A4	ion		<u>#2</u>	#2 - Arguinitio 5150_ 1150	5 Faranesers 20211027 23.19 h
Export	L			O TRUTTON AT TRUTTON ESSIST TOURTON CO	1208 880 4_0110 2018 2018
View: Load I	ayout/portfolio from data set			10 L U L U L U L 10 L 10 L 10 L 10 L 10 L 10 L 10 L 10	8 16 1362,857 ma
Limits: C R				- 2 m 0	1033000 mmr 68.1114 T0.000 mmr 6.50 mmr
Prope	rties			- 50 0. 81 1. 911 0.	200.0 H D0000000 Her 50000000 Her 0000000 Her
Display:				- 4 012 0. 1010 0. 1010 0.	10002000 mer 00004000 mer 0002000 mer
Loom • Loom •			· ·	104V 1703 500 800.3 70	.1530009 wmm 10 8.00 urec
			1.4	6 riw10 1.	B. DD NHH 250D.0D NHH 500D034 w 52219999 W
				6783 916	30.00 % 3000.00 %
Click here to insert new elements:		•		tdl 256 sw_pl 36.281 8 sl - Arministo	204
Standard NMR				10 1703 FIDAL 5	256 500, 153 mm 5.803570 mz 14.383 mm
				rises r2 - recessing	DF Difiniters 1024
				10 17 500 NON 10 10	1100000 mm orises 0 mm
				rs rs r1 - rrecerring	1.40 parameters
				-12 m2 sr sr sr0 wow	07 .150000 mm 01105
	13	12 11 10 9 8 7	• •	10 ppm	D ma D
				· - Ph	
~					

圖 4-65. 選取二維光譜欲輸出之列印範本檔。

b. 點擊圖譜,使圖譜周圍出現綠色方框,並藉由左方的功能列,調整圖譜輸 出之需求,如調整圖譜強度、一維圖譜之強度、圖譜範圍等,均可由功能 列進行修改。



圖 4-66. 二維圖譜輸出之功能列。

c. 待調整完畢後,點選右上方的輸出,選取儲存位置及輸入檔案名稱後,點 擊 OK 即可。



圖 4-67. 二維圖譜輸出。

🖕 Export			×
Look in:	1	v 🤌 📴 🖽 -	
最近的項目	1 H		
桌面			
文件			
本機			
創路			
	File name:	COSY jpg OF	<
	Files of type:	Valid Formats: pdf, png, ps, tif, tiff, jpg, jpeg, bmp Can	cel

圖 4-68. 設定二維圖譜存檔標題及格式。

5. 其他事項

5-1、 NMR 實驗室安全守則:

門外通常都會貼有各樣的警告標示,例如配戴心律調整器的人,禁止進入,具有 磁性的金屬工具,還有含有金屬輪子及金屬架的推車也不要進入,而信用卡、磁卡、 學生證、手機、相機等也請放置在遠離5高斯(GAUSS)線的地方。

NMR 磁鐵是個超強的超導磁鐵,若身上配戴心律調整器,或體內有植入金屬替代品,或金屬飾品,都將受到磁鐵的作用或改變原有心跳的節奏,或受到強力的拉扯, 嚴重時影響生命安全,這些都應該避免。

5-2、 AVANCE NEO 500 關機步驟:

- (1) 關機前先確認沒有實驗進行以及沒有 tube 在磁鐵裡。
- (2) 於 Topspin 軟體中,至 Manage 頁面中的 Spectrometer 裡,點選 spectrometer power on/off (pdudisp)。



圖 5-1. 啟動關機介面。

- (3) 輸入密碼,點選 OK。
- (4) 出現以下視窗,點選 Shutdown。

🖕 Spectrometer Status	×
Power On	
Press the "On" button to switch your spectrometer on.	
() <u>O</u> n	
Reboot	
Proce the "Debeet" butten to repeat your exectrometer	
Press the Reboot button to reboot your spectrometer.	
や <u>R</u> eboot	
Power Off	
Press the "Shutdown" button to shut your spectrometer down.	
Ů <u>S</u> hutdown	
Status Messages	
2015-01-01 00:01:06.483: Switching on power outlet 8	^
2015-01-01 00:01:06.495: Power outlet 8: Done!	
2015-01-01 00:01:06.495: Device PDU1: Starting up takes approximately 3s.	
2015-01-01 00:01:06.508: Device PDU1: running!	
2015-01-01 00:01:06.508: Device BSMS: Starting	
2015-01-01 00:02:07.353: Device BSMS: is ready for start up	
2015-01-01 00:02:07.353: Device BSMS: Starting up takes approximately 30s.	
2015-01-01 00:02:12.455: Device BSMS: Status: starting up	
2015-01-01 00:02:19.332: Device BSMS: running!	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: Starting	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: is ready for start up	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: Starting up takes approximately 3s.	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: running!	
2015-01-01 00:02:19.332: Spectrometer is running!	~
	Clear
Question to state (C.Q.	
Spectrometer status: On	

圖 5-2. 於系統介面中按下 Shutdown,進行關機。

- (5) 等待" spectrometer off" 訊息出現,代表關機步驟完成。
- (6) 按下 NMR 主機左上方紅色按鈕以關閉主機。



圖 5-3. 按下主機左上方紅色按鈕以關閉主機。

(7) 關閉電腦。

5-3、 AVANCE NEO 500 開機步驟:

- (1) 開啟電腦,登入帳號和輸入密碼,直到電腦桌面出現。
- (2) 執行 Topspin 4.1.3 軟體。
- (3) 按下 NMR 主機左上方的綠色按鈕以開啟 NMR 主機電源。
- (4) 於 Topspin 軟體中,至 Manage 頁面中的 Spectrometer 裡,點選 spectrometer power on/off (pdudisp)。

Ξ Acquire Process Analyse Applications	Manage 🗄 🕲 🖗 ? 📭
ቜ Spectrometer + │ ይ Security + │ Commands + │	
2D Spectrometer power on/off (pdudisp) + + + +	W (3 単 3)
3D Spectrometer power control.	
PDU Display is a graphical user interface for shutdown, spec reboot or start of the spectrometer hardware. PEAK INTEGR	RALS SAMPLE STRUCTURE PLOT FID ACQU
test- Manage temporary acquisition data	
1H BSMS Control	
Cryo Display	
ProdigyDisplay	
Save/Restore Installation	
Spectrometer Usage (account)	
	Be saw data evaluate
	Be car data available De processed data evailable
	No raw data evaluate No processed data evaluate
	Be caw data ovaliable Be processed data available
	Be new data available Be processed data available
	Bo saw data evulable Bo processed dets evulable
	Be car data evilable Be processed deta evilable
	Be new data available Be processed data available
	Be zav data ovsilable Be processed data available
	Be car data evalidate Be processed data evalidate
	Be may data evaluale Be processed data evaluale
	Be caw data evaliable Be processed dets evallable
	Be saw desa ovsilable Be processed data available
	Be zav data ovsilable Be processed dets avvilable
	Be saw data evalidate Be processed deta evalidate
	Be saw data evaluale Be processed data evaluale
tes-CF	Be car data evailable Be processed data evailable B 11 Circonne
tesi-Et Amplifer Control Acquision information	B sav disk evsilable B processed dets evsilable B 11 Cirezowe Lock Sample Shim Coll POWCHK Sample Temperature Spooler BSMS status message
Amplifier Control Acquisition information	Bi sav data ovsilable Bi processed data evsilable Bi 1 1 C trezonne Lock Sample Shim Coll POWCHK Sample Temperature Corr. 303.6 K Spoler BSMS status message A X22 - 20 19

圖 5-4. 啟動開機介面。

- (5) 輸入密碼,點選 OK。
- (6) 出現以下視窗,點選 On。待 spectrometer is running 訊息出現,代表開機步驟完成。

🖕 Spectrometer Status	×
Power On	
Press the "On" button to switch your spectrometer on.	
① <u>O</u> n	
Reboot	
Press the "Reboot" button to reboot your spectrometer.	
や <u>R</u> eboot	
Power Off	
Press the "Shutdown" button to shut your spectrometer down.	
් <u>S</u> hutdown	
Status Messages	
2015-01-01 00:01:06.483: Switching on power outlet 8	1
2015-01-01 00:01:06.495: Power outlet 8: Done!	
2015-01-01 00:01:06.495: Device PDU1: Starting up takes approximately 3s.	
2015-01-01 00:01:06.508: Device PDU1: running!	
2015-01-01 00:01:06.508: Device BSMS: Starting	
2015-01-01 00:02:07.353: Device BSMS: is ready for start up	
2015-01-01 00:02:07.353: Device BSMS: Starting up takes approximately 30s.	
2015-01-01 00:02:12.455: Device BSMS: Status: starting up	
2015-01-01 00:02:19.332: Device BSMS: running!	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: Starting	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: is ready for start up	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: Starting up takes approximately 3s.	
2015-01-01 00:02:19.332: Device Acquisition Server 1: running!	
2015-01-01 00:02:19.332: Spectrometer is running!	~
	Clear
Spectrometer status: 🖗 On	
operioneter states. O on	

圖 5-5. 於系統介面中按下 on,進行開機。

- (7) 於 Topspin 軟體輸入指令" cf", 按下 ENTER 鍵。
- (8) 輸入密碼,點選 OK。

(9) 出現以下視窗,確定選取為 at IP 149.236.99.9 後,點選 Next。



圖 5-6. 將電腦與主機間做組態重建-1。

(10) 出現以下視窗後,點選 Next。

		Edit Configuration Parameters	
pectrometer Description			
Description	Avance		
Spectrometer Data			
IH Spectrometer frequency	N	1Hz	
Security Options			
Enable power check			
lagnet Data			
Magnet polarity	SN (Bruker) V		

圖 5-7. 將電腦與主機間做組態重建-2。

ू ल	×	
wait for server to handle parameters		
wait for server to start hardware configuration	~	
get permission to start a new configuration		
start a new configuration		
reinitialize objects		
determine instrument name		
create directories		
edit parameters		
read old configuration		
send user input to server		
wait for server to handle parameters		
select spectrometer		
get permission to continue configuration		
continue configuration		
parse input from user		
check for questions from server		
allow other clients to start a configuration		
start configuration on server		
wait for server to start hardware configuration		
get permission to start a new configuration		
start a new configuration		
reinitialize objects		
determine instrument name		
create directories		
edit parameters		
read old configuration		
send user input to server		
wait for server to handle parameters		
get permission to continue configuration		
continue configuration		
parse input from user		
check for questions from server		
configure AQ racks		
contact restartserver		
contact agrackserver		
read board configuration from agrackserver		
configure EPU/2		
configure TRX 1200		
read sequencer types from TRX 1200 at 192.168.180.14		
read all R5 values from TRX 1200 1 done		
configure TRX 1200		
read sequencer types from TRX 1200 at 192.168.180.18	~	
	Cancel	

圖 5-8. 將電腦與主機間做組態重建-3。

(11) 出現以下視窗後,點選 Next。



圖 5-9. 將電腦與主機間做組態重建-4。

(12) 出現以下視窗後,點選 Next。
🖕 G	х
Summary	
- Magnet polarity: 3N (Bruker), uses standard NO polarity 1-CEX = BSHS/2 LOCK TRANSCETURE 500: BloS854/01154 ECL 03.01 - Lock: on L-TRX board, supports 2M - VTO_EVE = BSHS/2 SUBS ENHODARITIC ED: 2115101/04440 ECL 05.02 - VTO_VFSD1 = AV4 VARIABLE POWER SUPPLY ED DC: E185805/00448 ECL 01.02	^
VTU: in ESHS/1 connected to ethernet - TCF/IF address = 182.160.58.11	
<pre>JampleCase: in BOMS/2 connected to othermot TUTP/IF indexes = 192.165.99.11</pre>	
FDD: FDD1 - TCP/IF addecos - 192.160.99.99	
DF cable connections (detected)	
TEXI NORM output → input 2 of transmitter 1 (XV4 ELLEBHSOU/100 200-600 W144061/000258 at TCD/IP 102.168.06.12) TEXI ADM output → input 1 of transmitter 2 (ECME/2 LOCK TRANSCEITER 500 E10905/01164 at TCP/IP 182.166.95.11) TEXI NORM output → input 1 of transmitter 1 (XV4 ELLEBHSOU/100 200-600 W144061/000258 at TCD/IP 192.168.05.12) TEXI ADM output → open	
Blanking cable connections (detected)	
trinemitter 1 = AV4 ELAREMS00/100 700-000 W144001/000736 it TCP/IP 197.100.99.17; - amplifier B-500W uses blanking 2 - amplifier 1M-100W uses blanking 1	
tranumittmer 2 = RSM4/2 LOCK TRANSCRIVER 500 2100055/01154 at TCP/19 192.105.96.11: - emplifier 2H-5M uses blanking 5	1
Switchbox (unknown: no outputs) routing	
transmitter 1 = AV4 ELABEH500/100 200-600 W144061/000258 at TCD/ID 192.168.99.12:	
 amplifier IN-100W at blanking 1 can be routed to switchbox output 3 (unknown) amplifier B-500W at blanking 2 can be routed to switchbox output 1 (unknown) and output 2 (unknown) 	
Freamplifier connections (detected)	
Tuns-TRX1 -> HFINA 1H19F -> FEC1	
Tune-TRXI -> 2H -> RECL Tune-TRXI -> XEE197 ZHF -> RECZ	
	>
<u>Print</u> <u>Next</u> > <u>Canc</u>	el

圖 5-10. 將電腦與主機間做組態重建-5。

(13) 出現以下視窗後,點選 Save & Close。

Amplifier		Preamplifier	Receive
1H 100 W		HPLNA 1H19F	REG
	MAIN	2Н	
BB 500	AUX	XBB19F 2HP	
	_		REC
2H 5 W			
tings show of wiring	show receiver wiring		
	-		
show probe wiring	Select HP Stage for default routing		

圖 5-11. 將電腦與主機間做組態重建-6。

(14) 出現以下視窗後,點選 Edprobe 並完成相關點選 Save & Close 後,點選 Finish, 及完成開機。

Cf			
	Additional S	ups	
iportant			
Edprobe	Probe setup		
Expinstall	Installation of standard experiments		
Paracon	Update installation of user experiments		
Edgrosol	Solvent dependent parameter setup		
ptional			
Ed <u>e</u> stm	Edit customer/system information		
Ednuc	Edit nuclei table		
Edsolv	Solvent table setup		
Edscon	Spectrometer parameters setup		
<u>V</u> tudisp	Temperature control unit setup		
MICS update	Magnet Information & Control System		

圖 5-12. 將電腦與主機間做組態重建-7。

5-4、 匀場狀況及校正:

(1) 快速確認:

可用標準品 LINESHAPE(1% Chloroform)進行簡單確認。

方法:將標準品置入磁鐵內,檢測一張氫譜,輸入"hc",其規格應在7/14 內,半高寬則不大於0.7Hz。如不符合規格,可輸入"rsh" 讀取一個先前儲存 的勻場檔案,或是重新進行校正。

(2) 自動校正方法:

利用 auto calibration 藉由自動進樣系統設定進行校正,校正內容包含¹H 90° pulse、¹³C 90° pulse、溫度校正、shimming 3D & 1D 校正。

方法:將 auto calibration 放在自動進樣器樣品盤之1號位置,開啟 icon,並開啟自動進樣系統,系統將在設定的時間進行(校正時間可由系統設定執行周期或時間等)。

and the second		🔹 Brainer Tepfonin A.I. Stern CPC00007600 on mennus	- n x
2		E Acquire Process Analyse Applications Manage	B @ ? marter
		抗 Pick Pgates - 「Integrate - 슈 Malphets - ハ Line Shapes - Quantify - Silvo -	5 6 % - 10 E R
	• Certi NMR STANDAI	20 20	
		Very Marking Very Marking	
	AutoCalibrate 003 Quick Start Guide	E Landit Aunutuch 25131 (1970 mm) The fail field of all failed fails for the field ⊕ → H → Constant (1970 mm) (1970 mm) E → H → Constant (1970 mm) (1970 mm) E → E → E → E → E → E → E → E → E → E →	- 5 ×
	1 / Male March	Specification Bit is 0.0000 Bit is 0.0000 Bit is 0.00000 Bit is 0.00000 Bit is 0.00000 Bit is 0.00000 Bit is 0.00000 Bit is 0.00000 Bit is 0.00000 Bit is 0.000000 Bit is 0.000000 Bit is 0.0000000000000000000000000000000000	In the section 2 Add Letter (20)

圖 5-13. Auto Calibration 及校正時間設定方法。

(3) 手動校正方法:

利用標準品 10% D₂O + 90% H₂O 進行校正。

方法:將標準品 10% D₂O + 90% H₂O 置入磁鐵內,調整探頭頻率及阻抗、磁場鎖 定後,開始進行校正,執行" topshim initial",待實驗完成後,可藉由標準品 LINESHAPE 去確認勻場狀況。

5-5、 超導磁鐵保養:

超導磁鐵的線圈置放在低溫液氦中,在裝機時已經充磁完畢,除非有特殊原因或 外力影響,不然在液氦的保存下,磁力永存,意思是不論有無實驗或電力,磁力永遠 存在,因此每個禮拜需將液氮填滿,以防止液氦蒸發過快,約每四個月須與本中心氦 液化系統的李石成先生協助填滿液氦。

另外具磁性的金屬工具也不可以帶進 NMR 室,沉重的金屬工具會被磁鐵吸引, 強力的撞擊磁鐵將導致磁鐵突然淬磁(Quench),致使磁鐵消磁受損。

而液氦沸點只有4K,因此磁體一經搖晃可能導致液氦沸騰,沸騰的液氦會導致儀 器頂端的安全閥打開,如果從磁鐵上方逸散出大量如雲狀白煙,請保持平靜並盡速離 開NMR 室。氦氣及氮氣雖然無毒,但大量逸出時,將造成空氣中缺少氧氣,可能導 致腦部缺氧而暈倒,因此必須迅速離開。

磁鐵盡量不要碰觸及搖晃,因為磁鐵是靠三個腳柱下的氣墊支撐,搖晃可能會導 致液氦沸騰,淬磁要修復,少則數十萬,多則數百萬,因此除了小心還是要小心。

5-6、 t1 雜訊(t1 noise)^[7]:

當在 2D 光譜中當有強大的訊號存在時,於此強大訊號的兩側且平行於 F1 維度的 方向上會出現的帶狀雜訊,即為 t₁ noise。T₁ noise 可運用實驗技巧將之抵消或是降 低。

形成 t₁ noise 的可能原因如下:

- (1) 實驗環境的變化,如溫度控制不良、樣品變質等。
- (2) 溶劑氘訊號的靈敏度不足,即在樣品濃度過高等。
- (3) 樣品的旋轉。
- (4) 預先掃描(dummy scans, DS)之次數不足。
- (5) 不準確的脈衝角度或未調整 Tuning 和 Matching。

5-7、 樣品檢測注意事項:

- (1) 在進行 Lock 動作時,發現無法 lock,或 shimming 變很差時請檢查:
 - a. 是否選擇正確的氘溶劑。
 - b. 配製的濃度是否太濃。
 - c. 配製的溶劑高度是否太短。
 - d. Tube 的放置位置是否正確。
 - e. 使否有加入氘溶劑。
 - f. 樣品使否有順利置入磁鐵內部等。
- (2) 讀取儲存的勻場檔案(rsh)時,請選擇最新之檔案。
- (3) 進行手動模式進樣時,請勿將 Spinner 或 tube 單獨直接放入磁鐵內。
- (4) 當儀器有樣品時,請勿重覆放入樣品。
- (5) 請勿將有磁性物質(如:磁石、磁鐵…)放入儀器內。
- (6) 重複使用之 tube 如有破損、長裂痕或太短時,請勿繼續使用。

5-8、 故障排除:

當 Topspin 軟體、輸出程式或 icon 系統發生連線問題、系統出錯、無法執行指令或動 作等,建議可進行以下幾種方式進行排除:

- (1) 輸入"ii",聯繫軟體與硬體的設定。
- (2) 輸入" cf",將電腦與 NMR 主機間做組態重建。
- (3) 重新開啟 Topspin 軟體:
 - a. 將 Topspin 軟體、icon 等相關軟體關閉。
 - b. 進入桌面資料夾 Bruker 4.1.3 Utilities。
 - c. 進入資料夾 Miscellaneous。
 - d. 點選 killtopspin。
 - e. 輸入"y",按Enter。



圖 5-14. 故障排除設定。

f. 重開 Topspin 軟體即可。

5-9、 實際範例(有機小分子結構分析):

NMR 常用於定性分析有機小分子結構,藉由 NMR 的一維、二維光譜進行解析, 並依據圖譜訊號,確認結構的正確性。以下利用已知的樣品收集光譜並進行結構分 析,包含一維氫譜、碳譜、DEPT135 與二維 COSY、HSQC 及 HMBC 光譜。

範例中測試的樣品為 Ibuprofen,分子式為 C₁₃H₁₈O₂,其結構如下並進行簡易的編號,方便圖譜解析訊號的標示。



圖 5-15. Ibuprofen 結構,並大略標示結構相關位置知編號。

由氫譜(圖 5-16)的化學位移、積分與分裂形式(單重峰、雙重峰...)可推測樣品結構,在 11.44 ppm 左右為-COOH 的-OH 訊號;在 7.1~7.4 ppm 有兩組積分面積分別為 2 的訊號,為對位的苯環訊號;在 5.3 ppm 有一組雙重峰積分面積為 2 的訊號,其結構 中只有一組 2 級碳,因此此組訊號為 3 號位置上的氫;在 1.57 ppm 有一組雙重峰積分面積為 3 的訊號,其結構中 9 號位置為一組 1 級碳,其相鄰 8 號碳為 3 級碳,因此 9 號位置為一組積分為 3 且分裂為雙重峰的訊號;在 0.98 ppm 有一組雙重峰積分面積為 6 的訊號,其結構中 1 號位置為兩組 1 級碳,其化學環境相似,只會產生一組訊號,因此此訊號為 1 號位置上的氫。



接下來依序分析 COSY 圖譜、HMBC 圖譜及 HSQC 圖譜。COSY 圖譜主要是觀察 氫原子間之³J_{H-H} 關係,由氫譜已得知1號氫、3號氫、9號氫於結構上之位置,在由 已知的部分接續進行分析。由圖譜可得知,9號氫與8號氫有相對應之關係,因此可 確認8號氫之位置;而1號氫與2號氫有相對應關係,而2號氫也與3號氫也有相對 應關係,因此也可確認2號氫於氫譜之位置。



圖 5-17. Ibuprofen COSY。

HMBC 為二維異核圖譜,是觀察 H 原子及 C 原子間之²J_{H-C} 和 ³J_{H-C} 的關係,由 圖譜得知 8 號氫與 9 號氫對於 10 號碳有相對應之關係,因此可分析出結構 8、9、10 號之位置。再藉由下列之 HMBC 放大圖分析苯環於圖譜中之相對應位置。



圖 5-18. Ibuprofen HMBC。

由放大圖可看出,9號氫對於7號碳有相對應之關係,而8號氫對於6號碳及7 號碳也有相對應之關係,因此可以確認6號碳及7號碳之位置;另一端,3號氫對於4 號碳及5號碳也有相對應之關係,因此也可確認4號碳及5號碳之位置。



圖 5-19. Ibuprofen HMBC 局部放大圖。

Ibuprofen

HMQC 也是屬於二維異核圖譜,可得知 H 與 C 之¹J_{H-C} 關係,由圖譜可得知氫與 碳譜之相對應位置,並可將編號標註於氫譜及碳譜中;另外由於 3 號碳及 8 號碳位置 較相近,可由氫譜得知 3 號碳為 2 級碳而 8 號碳為 3 級碳,再由 DEPT135 圖譜的結 果,便可分析出 3 號碳級 8 號碳。

CDC13

HSQC



圖 5-20. Ibuprofen DEPT135(圖左)與 HSQC(圖右)。



依序將上述之分析結果標示於氫譜級碳譜。

最後將氫譜級碳譜之分析數據利用文字敘述撰寫出來:

¹H NMR (500 MHz, CDC13) δ 0.98(d, J = 7.0 Hz, H-1), δ 1.57(d, J = 7.7 Hz, H-9), δ 1.92(q, J = 7.0 Hz, H-2), δ 2.53(d, J = 7.0 Hz, H-3), δ 3.78(q, J = 7.7 Hz, H-8), δ 7.18(d, J = 7.7 Hz, H-5), δ 7.31(d, J = 7.7 Hz, H-6), 11.44 (br, OH) °

¹³C NMR (125 MHz, CDCl3) δ 16.0 (C-9), 22.4 (C-1), 30.1 (C-2), 45.0 (C-8), 45.0 (C-3), 127.3 (C-6), 129.3 (C-5), 136.9 (C-7), 140.8 (C-4), 181.4 (C-10) °

6、 附件資料及參考文獻:

- 6-1. 附件資料:
 - 附件一、常用指令^[6]:
 - abs:同時做基線修正與圖譜積分
 - absn:僅做基線修正不做自動積分(1D)
 - abs1:進行 F1 軸的基線修正(2D)
 - abs2:進行 F2 軸的基線修正(2D)
 - abs2D: 連續進行 F2 與 F1 軸的基線修正(2D)
 - apk:執行自動相位校正的動作
 - ased:列出執行實驗時所需的重要參數並允許修改之
 - atma: 自動對 ATM 探頭進行共振頻率(tuning)及探頭的阻抗(matching)調整
 - atmm:手動對 ATM 探頭進行共振頻率(tuning)及探頭的阻抗(matching)調整
 - bnmr: 開啟 Button NMR 軟體控制視窗
 - cf:將電腦與NMR 主機間做組態重建(需 NMR super user 密碼)
 - dpa:顯示已執行過實驗的收訊參數檔內容
 - eda:編輯收訊參數檔
 - edasp:設定偵測核種與硬體線路的連接方式
 - edc:編輯並可開啟一個新的檔案目錄
 - edhead:顯示並選擇探頭的資料表
 - edlev: 編輯等高線圈層數與圈數(2D, 3D)
 - edmac:編輯一個巨集指令
 - edp: 編輯一個訊號處理參數檔
 - edprosol:定義各種不同探頭在不同溶劑下對於各原子核種的脈衝強度與脈衝時間
 - (需 NMR super user 密碼)
 - edte:顯示並可設定控溫器的溫度
 - efp: 套用 EM 視窗函數並進行傅立葉轉換及相位校正的動作(1D)
 - ej:將樣品從磁鐵中取出
 - expt:計算目前實驗所需時間
 - getprosol:將"edprosol"內所輸入的參數值讀取至目前的收訊參數檔內
 - go:將停止的一維實驗予以繼續執行
 - gs:開始進行實驗並可調整參數,調整參數後之結果會立即顯示
 - ha:顯示各項硬體連結之 IP 位置
 - halt:暫停實驗的執行並將目前已收集的訊號儲存於硬碟
 - halt+數字:將累積至設定數字掃瞄次數的FID內容予以暫停執行並將目前已收集的 訊號儲存於硬碟
 - iconnmr: 開啟 IconNMR 程式
 - iexpno:創造一個新的檔案,其實驗序號(EXPNO)自動加一
 - ii:連繫軟體與硬體的設定

- ij:將樣品放入磁鐵中
- kill:刪除不欲繼續執行的程式
- lock:選擇樣品內氘溶劑的種類並執行氘鎖定
- ns:設定實驗掃瞄的次數
- paropt:對某一實驗參數做漸進式的調整
- pulsecal:進行實驗自動找尋樣品 1H 的 90°脈衝參數
- re:讀取某實驗名稱或 EXPNO 的光譜資料
- rga:自動調整接收器增益值 (receiver gain, RG 值)
- rpar:讀取已儲存的實驗參數設定檔
- rsh: 讀取已儲存的勻場檔案(shim file)
- spooler: 開啟"Spooler"視窗
- stop:停止實驗的執行但不會將目前已收集的訊號儲存於硬碟
- sym:將具有對稱性的同核 2D 光譜進行對稱化,適用於 magnitude(脈衝程式具"qf"者)之光譜
- syma:將具有對稱性的同核 2D 光譜進行對稱化,適用於 phase sensitive (脈衝程式 具"ph"或"et"者)之光譜
- topshim:執行 Z 方向自動勻場功能
- topshim 3d:對X,Y,Z 方向執行自動勻場功能
- tr:將蒐集至目前的 FID 予以存檔
- wobb:進行共振頻率(tuning)及探頭的阻抗(matching)調整
- wpar:儲存實驗參數設定檔
- wsh:將目前的勻場值(shim values)存成一個檔案
- xfb:進行傅立葉轉換(2D)
- zg:進行實驗
- 附件二、Shigemi tube(微量試管):

Shigemi tube 適用於樣品量級少時,尤其是天然物分析。當樣品量較少時,經 一般配置後,往往會經由實驗次數的增加,減少因濃度過低而造成 NMR 雜訊比下 降的現象,但這不僅會花費許多實驗時間,也可能會影響 NMR 圖譜之判讀及圖譜 品質,因此可藉由減少配置溶劑的使用,搭配 shigemi tube,提升濃度,進而獲得高 品質之圖譜。Shigemi tube 因勻場關係,所使用之溶劑需符合特殊玻璃材質,適合 CDCl₃ 之代號為 CMS、CD₃OD 代號為 MMS、D₂O 代號為 BMS、DMSO-d6 代號為 DMS。



圖 6-1. Shigemi tube (MMS、BMS、DMS、CMS)。

附件三、ERETIC:

數位定量,是利用已知濃度的樣品為標準,利用儀器光譜處理的技術,得知未 知樣品之濃度。濃度單位為mmole/L,可適用於氫譜、碳譜、氟譜、磷譜等其他異 核圖譜中,另外不用標準品或其他內標準品進行檢量線也可完成實驗。

6-2. 参考文獻:

- 張七鳳、石峰鵠、吳英彦 核磁共振新發展與應用簡介 科儀新知第二十七卷第五 期 95.4。
- 2. Ēriks, K.; Tim C. NOAH NMR Supersequences for Small Molecule Analysis and Structure Elucidation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11779-11783.
- Guido F. P.; Shao-Nong C.; Charlotte S.; David C. L.; Tanja G.; Birgit U. J.; J. Brent F.; James B. M.; Jose G. N.; Importance of Purity Evaluation and the Potential of Quantitative ¹H NMR as a Purity Assay. *J. Med. Chem.* 2014, *57*, 9220–9231.
- Gregory K. W.; IAN M.; Cynthia A. P.; Christina M. T. Validation of Pharmaceutical Potency Determinations by Quantitative Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. *APPLIED SPECTROSCOPY* 2010, 64, 537-542.
- 5. BRUKER AVANCE NMR 波譜儀基本原理與實驗使用手冊 磊葳科技股份有限公司。
- 6. Topspin 3.2 中文導覽手冊 磊葳科技股份有限公司。
- 7. Topspin 2D NMR 磊葳科技股份有限公司。