



成大核心設施中心
Core Facility Center, NCKU

儀器設備技術手冊與 訓練教材

600MHz NMR

撰寫人： 林碧雲

甘宗倫

2022 年 10 月 31 日

目錄

一. 前言簡介	
圖目錄.....	2
機台功能與規格.....	3
台灣代理商及維修聯絡.....	4
機台建置過程.....	5
二. 背景知識與原理	
本機台相關的背景知識與原理.....	6
600NMR 之特色與優勢	10
三. 機台介紹	
外觀與硬體架構.....	11
系統組成.....	12
運作流程.....	17
實驗項目	18
600MHz NMR 實驗室場地配置圖	21
四. 機台操作	
安全注意事項.....	22
TopSpin3.5 實驗設定操作手冊	23
常用指令與參數說明.....	34
關/開機步驟.....	35
其他注意事項.....	44
五. 其他事項	
2015-2022 年 600NMR 論文發表篇數.....	45
600NMR 歷年研究成果亮點.....	46
六. 參考文獻.....	56

圖目錄

圖一、核磁共振光譜儀的簡要工作模式.....	6
圖二、NMR 可偵測核種的限制.....	6
圖三、原子核於外加磁場中的型態.....	7
圖四、磁矩於外加磁場中之向量.....	7
圖五、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.....	8
圖六、電磁脈衝照射於核磁化向量示意圖.....	8
圖七、弛豫效應示意圖.....	9
圖八、原子核磁矩受外加電磁波脈衝後形成 FID 的示意圖.....	9
圖九、FID 經由傅立葉轉換成頻域訊號.....	10
圖十、600NMR 實景圖.....	11
圖十一、600NMR 電腦螢幕.....	12
圖十二、600NMR 磁鐵.....	12
圖十三、磁鐵外部架構.....	13
圖十四、磁鐵內部構造.....	13
圖十五、600NMR 主機 AVIIIHD 600 內/外觀.....	14
圖十六、600NMR 接收單元機櫃.....	14
圖十七、600NMR 放大器單元機櫃.....	15
圖十八、600NMR BSMS 單元機櫃.....	15
圖十九、600NMR 探頭.....	16
圖二十、2D COSY 之 $^2J_{H-H}$ 關係圖.....	18
圖二十一、2D NOESY 之氫原子核空間之關係圖.....	18
圖二十二、2D TOCSY 氫核間具有 J-耦合之關聯圖.....	19
圖二十三、2D HMQC 之化學鍵傳遞的 1H 與 ^{13}C 間之 $^1J_{H-C}$ 關係圖.....	19
圖二十四、2D HMQC 之 $^1J_{H-C}$ 關係與 2D HSQC 之 $^1J_{H-N}$ 關係圖.....	19
圖二十五、2D HMBC 之 $^2J_{H-C}$ 和 $^3J_{H-C}$ 的關係圖.....	20
圖二十六、實驗室場地配置圖.....	21
圖二十七、NMR 實驗室安全守則與標示.....	22
圖二十八、聯合報報導.....	46

一、前言簡介

機台功能規格:

A.主機(2016 年購置)

1. 勻場系統：

- 勻場系統含 36 組正交式(orthogonal)磁場勻場梯度
- 數位式氬鎖定系統
- 具備梯度勻場(Z-axis Gradient Shimming)功能

2. 射頻系統：

- 四組數位式射頻頻道
- 接收器涵蓋有效頻寬 5 MHz

3. 高效能線性放大器

- 一組 $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ 功率：最高 100W
- 二組 6–365 MHz 功率：最高 300W
- 氬核功率：最高 150W

4. 高效能前置放大器，包含:

- 氬核前置放大器
- 寬頻前置放大器 X 2
- 氬核前置放大器

5. 恆溫系統：

- 可控制溫度範圍: $-150\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 溫度控制穩定度 $\leq 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$

6. Z 方向磁場梯度裝置：

- 電流放大器 10A

B.探頭(BBFO)規格(2016 年購置)

可控溫，溫度涵蓋範圍：依控溫裝置及探頭涵蓋範圍

配備自動調諧(Automatic Tuning and Matching)功能

規格:

- ^1H 訊雜比 $\text{S/N} \geq 900$ (0.1% EB)
- ^{19}F 訊雜比 $\text{S/N} \geq 950:1$ (TFT sample)
- ^{13}C 訊雜比 $\text{S/N} \geq 330$ (ASTM)
- ^{31}P 訊雜比 $\text{S/N} \geq 250$ (TPP)

- ^{15}N 訊雜比 $\text{S/N} \geq 45$ (90% Formamide)
- ^1H 核的 90° 脈衝時間 $\leq 10 \mu\text{sec}$
- ^{13}C 核的 90° 脈衝時間 $\leq 12 \mu\text{sec}$
- ^1H 樣品不旋轉時線型(Lineshape)優於 7/14 Hz (0.55%/0.11% of 1% CHCl_3)

C.超導磁鐵 (2000 年購置)

- 600MHz (14.1Tesla)

D.電腦及週邊設備：

核磁共振光譜取樣用電腦工作站：

- Intel Xeon CPU 3.50 GHz
- 16.0 GB RAM
- 1TB hard disk
- 24 吋 彩色螢幕
- 16X DVD A4 彩色雷射複合機

電腦軟體：

- Windows 7 作業系統
- NMR 應用軟體 TopSpin
 - 控制收集訊號
 - 數據處理
 - 繪圖
 - 電腦模擬
 - 自動化操作

E.其它周邊配備

- 20 KVA 不斷電系統
- 空壓機系統
- 乾燥器系統

廠牌型號：

BRUKER AVANCE III HD 600MHz NMR

公司或原廠狀況：

德國 BRUKER

台灣代理商或維修聯絡:

磊葳科技股份有限公司

維修專線: 02-26989266

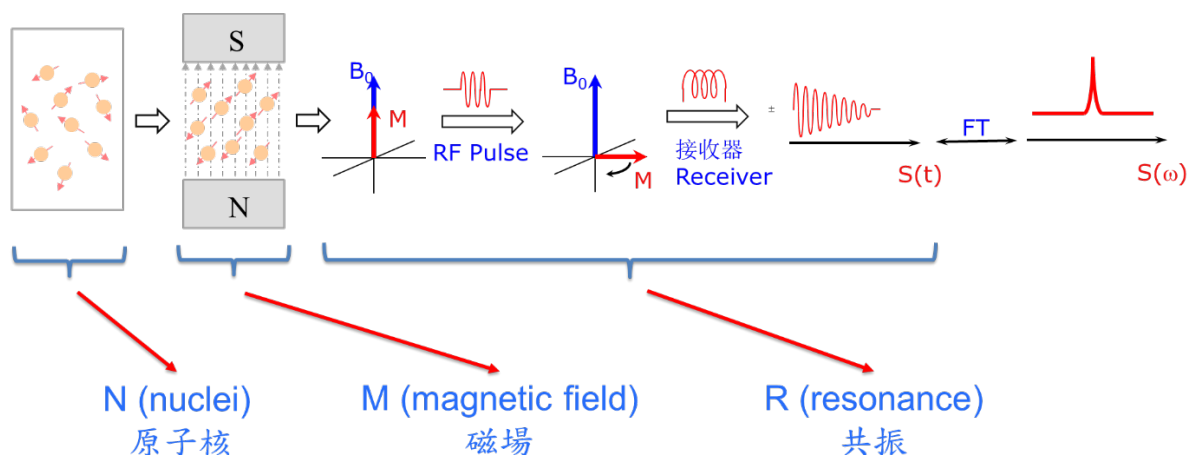
- (02)26989266#10 吳順家先生
- (02)26989266#20 秘書王小姐

機台建置過程:

- ◆ 2000 年採購進來(主機型號:DRX 600)置放於醫學院物治系 1 樓模具實驗室
- ◆ 採購金額 2228.5 萬
- ◆ 2009 年搬遷至儀器設備大樓地下室 1 樓 106 室
- ◆ 搬遷金額 80 萬
- ◆ 2017 年主機更新(主機型號:AVIII HD 600)
- ◆ 採購金額 1430 萬

二、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。其基本工作模式簡要概括如圖一所示。



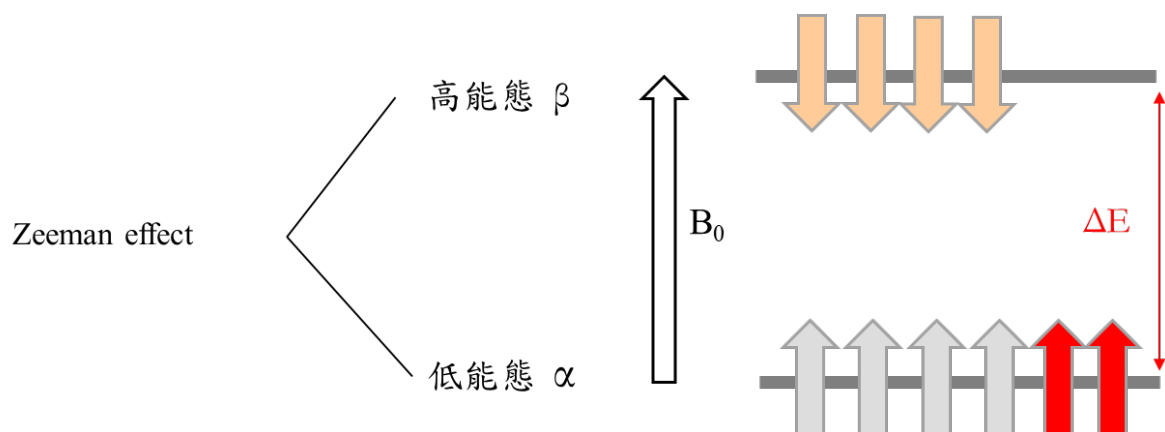
圖一、核磁共振光譜儀的簡要工作模式。引用文獻資料^[1]。

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)。其以氫核與氦核為例如圖二所示。



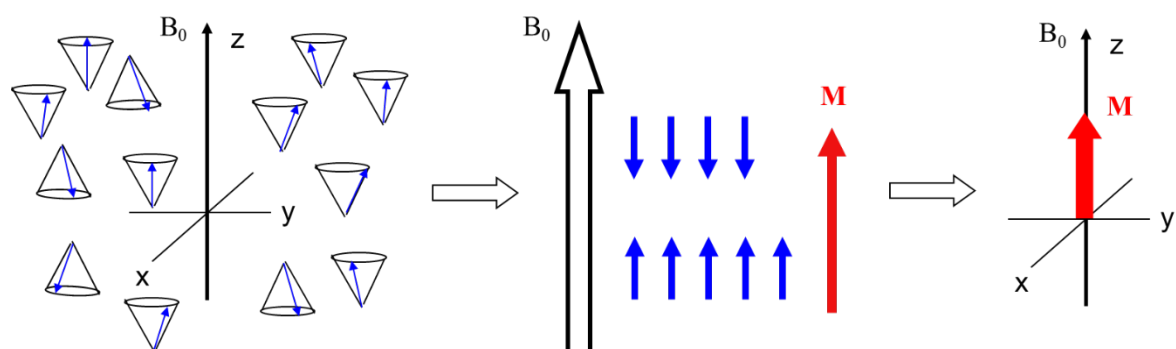
圖二、NMR 可偵測核種的限制。

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 $\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi$ ，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。其 Zeeman effect 如圖三所示。



圖三、原子核於外加磁場中的型態。

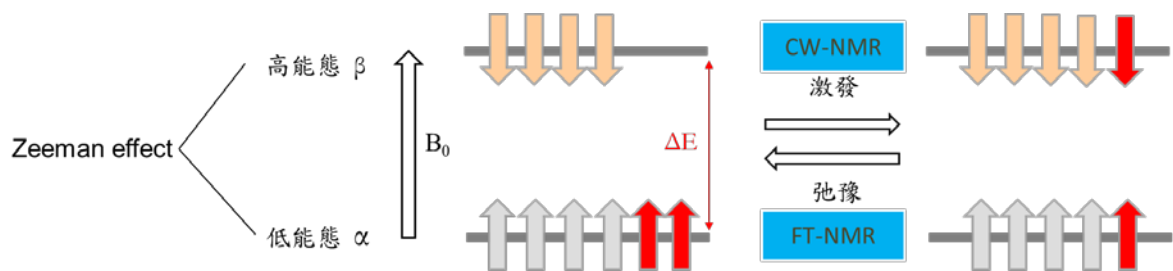
在磁場中，原來無規則的磁矩向量會重新排列而平行於外加的磁場，與磁場同向和反向的磁矩向量符合 Boltzmann 分佈。由於沿磁場方向能量較低，故原子分佈較多一些而造成一個沿 Z 軸的非零合磁矩向量，在數量上同向與反向的差別很小，但正是這一微小的差別造就了核磁共振光譜學。雖然在理論上經常討論單一原子的情形，但在實際上，單一原子的核磁信號非常小而無法觀測。故此我們定義單位體積內原子核磁矩的向量和為宏觀磁化強度向量(M) 其方向與外磁場方向相同，以此向量來描述宏觀樣品的核磁特性。其重新排列現象如圖四所示。



圖四、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，回復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。其激發與弛豫現象如圖五所示。



圖五、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 平面時才能被檢測到，使用與原子核 Larmor 頻率相同無線電射頻即可將 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，NMR 信號是在微伏(microvolts)而 RF 脈衝是在千伏 kilovolts。

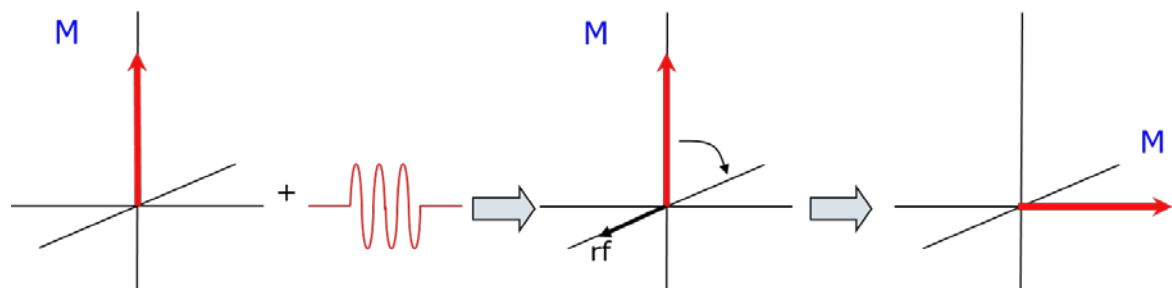
通過 RF 脈衝的照射，磁化向量將以 RF 脈衝的照射方向為軸在垂直於 RF 脈衝的照射方向的平面內轉動。如使用 X-脈衝則磁化向量將圍繞 X-軸方向在 YZ 平面內轉動。

-只要 RF 脈衝打開，則磁化向量的轉動就不會停止

-磁化向量的轉動速度取決於脈衝強度

-脈衝長度將決定磁化向量停止的位置

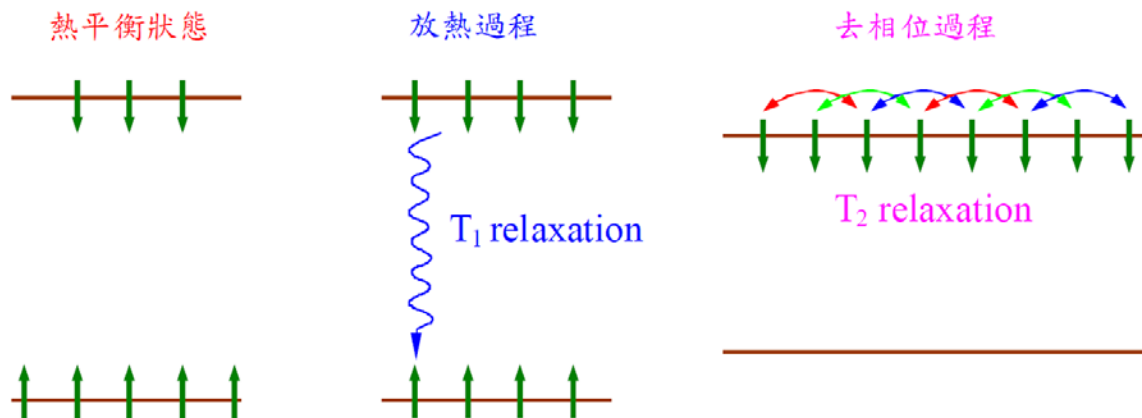
其 NMR 核磁化向量圖如圖六所示。



圖六、電磁脈衝照射於核磁化向量示意圖。

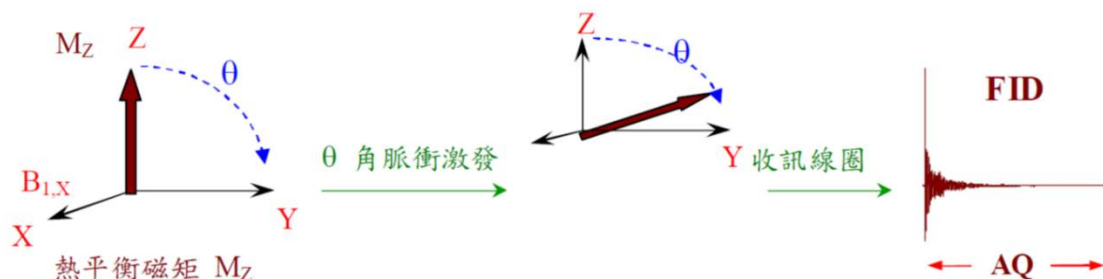
弛豫效應(Relaxation)：NMR 信號是一個以常數為 T_2 的指數方式衰減的函數， T_2 就是橫向弛豫過程的時間常數，此外，在 XY 平面的磁化向量需要一定的時間回到 Z-軸上，這一過程需要的時間就叫縱向弛豫時間，其時間常數是 T_1 。 T_1 和 T_2 與原子核的種類、樣品的特性及狀態、溫度以及外加磁場的大小有關。

信號平均方法成功的關鍵就是要正確設定參數 D_1 ， D_1 必須是五倍的 T_1 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。其於熱平衡狀態與放熱過程下弛豫時間 T_1 和 T_2 之表現如圖七所示。



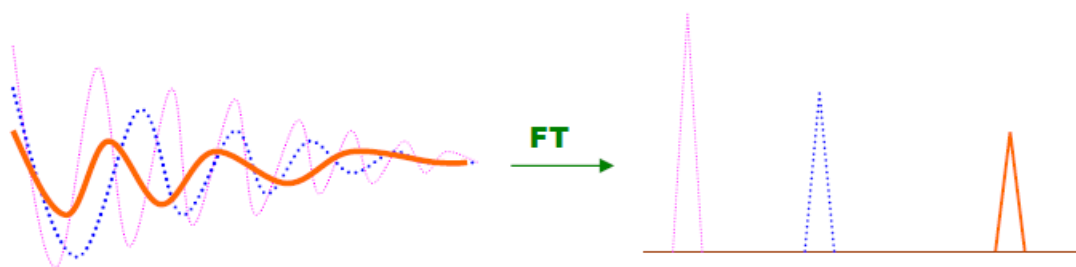
圖七、弛豫效應示意圖。引用文獻資料^[1]。

自由感應衰退 (Free Induction Decay, FID)：在垂直於外加靜磁場的方向（譬如說 X 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（稱之為脈衝激發）。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。NMR 最後形成之 FID 如圖八所示。



圖八、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^[1]。

傅立葉轉換(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，而位置則揭示原子核周圍電子環境的資訊。其傅立葉轉換成頻域信號如圖九所示。



圖九、FID 經由傅立葉轉換成頻域訊號。引用文獻資料^[1]。

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。

600NMR 之特色與優勢:

- 1.儀器配置最新款 BBFO 探頭，可進行寬頻核種的實驗(包含 ^{19}F)不需另行更換探頭。
- 2.寬頻實驗的切換調整皆可自動進行，以避免傳統因手動調整而導致損壞風險，並節省調整時間。
- 3.在靈敏度及解析度上優於 500MHz 設備。
- 4.採自動勻場功能，可維持勻場維持在最佳狀態，更可避免因手動勻場或樣品濃度等因素所造成的勻場不佳情形。
- 5.相對於 700MHz 設備，本設備擁有成本較低的優勢。

三、機台介紹

外觀與硬體架構:

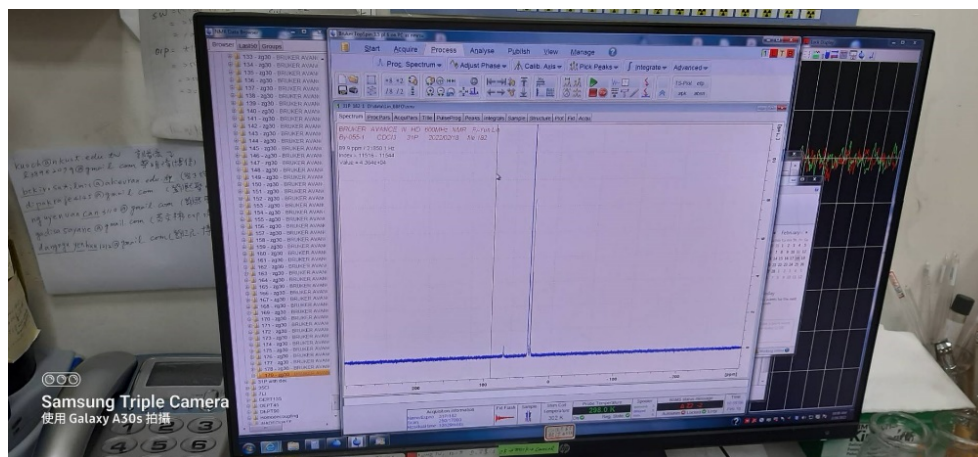


圖十、600NMR 實景圖。

系統組成：

1. 操作電腦/軟體：

- HP workstation
- TopSpin 軟體



圖十一、600NMR 電腦螢幕。

2. 超導磁鐵：

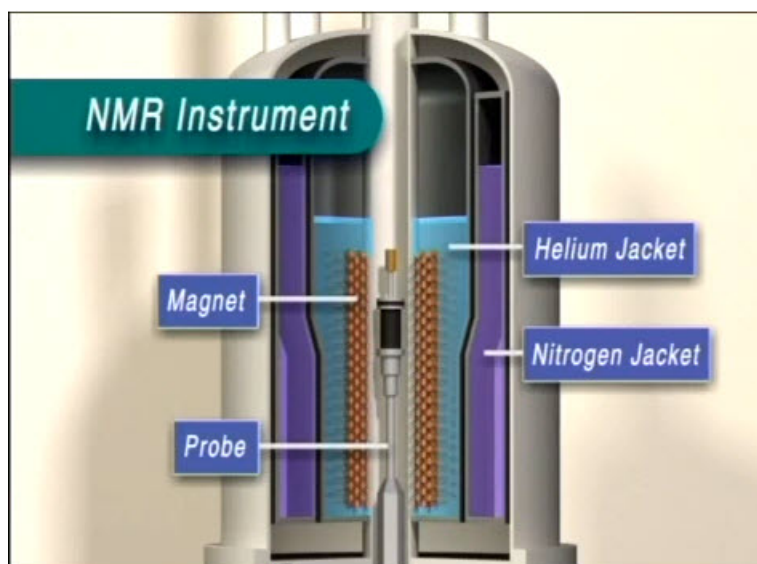


圖十二、600NMR 磁鐵。

超導磁鐵組成架構



圖十三、磁鐵外部架構。



圖十四、磁鐵內部構造。

(圖片來源：<https://cnx.org/contents/p8gogXpb@1/Basics-of-Solid-State-NMR>)

3. NMR 主機 AVIIIHD 600 外觀 / 內部組成



圖十五、600NMR 主機 AVIIIHD 600 內/外觀。

➤ RF 信號發射 / 接收單元機櫃組成

功能:負責射頻訊號產生/傳送/接收以及根據接收訊號大小執行接收單元增益調整。



圖十六、600NMR 接收單元機櫃。

➤ **放大器單元**

功能:負責將射頻訊號放大，再傳送到探頭。



圖十七、600NMR 放大器單元機櫃。

➤ **BSMS:勻場 / 樣品 / 磁鐵 控制單元機櫃組成**

功能:負責樣品置放，勻場調整，探頭溫度控制，以及磁鐵液態氦準位量測等。



圖十八、600NMR BSMS 單元機櫃。

4. 探頭

功能:探頭(Probehead)，負責將主機所產生之射頻訊號脈衝傳送發射至樣品上，並執行接收所產生之 NMR 訊號。探頭可以區分成標準探頭與反式探頭。本儀器目前配備為 BBFO 探頭(BroadBand Fluorine Observation probehead)標準寬頻多核探頭，除可執行氫核/寬頻核種/氖核之外，並可執行觀測 ^{19}F 並同時去耦合 ^1H 。探頭如下。



圖十九、600NMR 探頭。

運作流程:

根據所需的實驗需求於 TopSpin 軟體設定相關實驗參數，依據實驗參數 BSMS 會在探頭端執行實驗溫度的控制調整，並根據實驗核種進行調諧調整。並於樣品置入探頭後進行勻場的調整，以利取得高品質之 NMR 信號。

NMR 主機端 AQS 機櫃依據所設定之實驗核種頻道及產生射頻頻率，傳送至線性放大器進行功率放大再送至探頭端進行 NMR 實驗。探頭再將所偵測接收到之 NMR 信號傳回主機端 AQS 機櫃並根據信號之大小來調整所需之接收器增益調整。

最後於 TopSpin 軟體中將所接收之 NMR 信號進行傅立葉轉換，將時域信號轉換為頻域信號，即為 NMR 光譜。並於 TopSpin 中進行後續的光譜處理/列印/分析。

實驗項目:

1D 實驗: ^1H 、 ^7Li 、 ^{11}B 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、DEPT45、DEPT90、DEPT135、 ^{19}F 、 ^{29}Si 、 ^{31}P 、Suppression、.....等。

2D 實驗: COSY、NOESY、TOCSY、HSQC、HMQC、HMBC...

1D / 2D 實驗功能如下

表一：一維核種脈衝參數

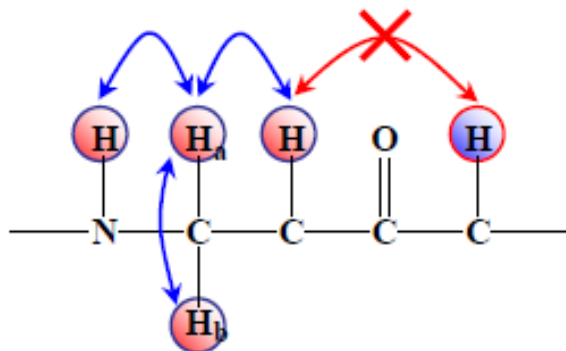
核種	^1H	^7Li	^{11}B	^{13}C	^{19}F	^{29}Si	^{31}P
脈衝程式	<i>zg30</i>	<i>zg30</i>	<i>zg</i>	<i>zgpg30</i> <i>zgig30</i>	<i>zgflqn</i>	<i>zgig</i>	<i>zg30</i>

表二:碳譜的呈現

實驗名稱	一級碳	二級碳	三級碳	四級碳
^{13}C	+	+	+	+
DEPT-45	+	+	+	×
DEPT-90	×	×	+	×
DEPT-135	+	—	+	×

2D COSY (**C**ORrelation **S**pectroscopy)^[3]

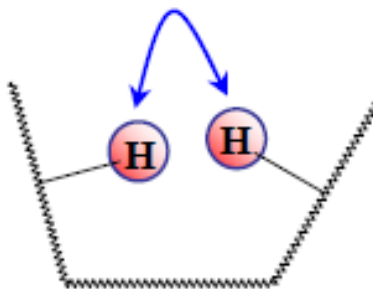
屬於同核種的 2D 氫譜實驗，藉由其交叉訊號 (cross peak)，可得知經由三個化學鍵傳遞的氫原子核之間的 $^3J_{H-H}$ 關係(vicinal coupling)，而若同一個碳原子上之氫原子具有不相同之化學環境(如下圖 $H_a \neq H_b$)，則亦可獲得經由兩個化學鍵之 $^2J_{H-H}$ 關係(geminal coupling)：



圖二十、2D COSY 之 $^2J_{H-H}$ 關係圖。

2D NOESY (**N**uclear **O**verhauser **E**ffect **S**pectroscopy)^[3]

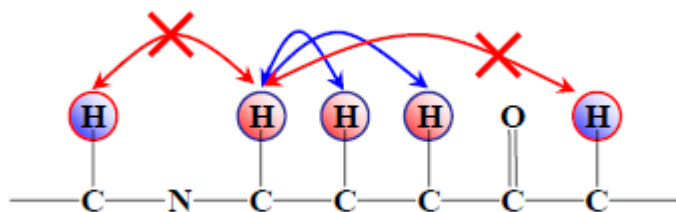
屬於一種同核的二維氫譜實驗，而 NOE 效應(Nuclear Overhauser Effect)是指當兩原子核之間的空間距離十分接近時，若將其中一個原子核予以干擾時，則另一在空間上鄰近的原子核會因為彼此之間的偶極作用而改變其訊號強度。因此由 NOESY 光譜中可獲得氫原子核空間中之關係。一般而言，原子核間距離在 $2.5\text{\AA}$ 以內的稱之為強作用；原子核間距離在 $3.5\text{\AA}$ 以內的稱之為中作用；原子核間距離在 $5\text{\AA}$ 左右的稱之為弱作用，一般來說，NOESY 約可觀察到 $<5\text{\AA}$ 之內的空間中關係：



圖二十一、2D NOESY 之氫原子核空間之關係圖。

2D TOCSY (**T**otal **C**orrelation **S**pectroscopy)^[3]

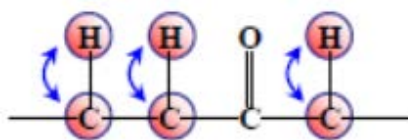
屬於同核種的 2D 氫譜實驗，因其藉助的反應機構是 **H**omonuclear **H**artmann-**H**ahn 同調轉移(coherence transfer)，所以亦稱為 HOHAHA 實驗。可獲得所有氫核間具有 J-耦合關係的關聯性，即可獲得 $^3J_{H-H}$ 、 $^4J_{H-H}$ 、 $^5J_{H-H}$...等相互關係，而不同於 COSY 只能獲得氫核間的 $^3J_{H-H}$ 資訊，一般在同一個自旋系統(spin system)中皆可獲得其關係，即其相互關連性無法穿越四級碳或不具氫原子的異核原子(N, O, P 等原子)，而在同一個自旋系統中可觀察到的相互關係距離與其分子結構和實驗參數有關：



圖二十二、2D TOCSY 氫核間具有 J-耦合之關聯圖。

2D HMQC (**H**eteronuclear **M**ultiple-**Q**uantum **C**orrelation spectroscopy)^[3]

HMQC 是屬於二維異核間之相關光譜，藉由其交叉訊號可得知經由一個化學鍵傳遞的 1H 與 ^{13}C 間之 $^1J_{H-C}$ 關係，因測量靈敏度較大的氫原子核，故利用反式探頭(inverse probe)所獲得之結果會較一般探頭(normal probe)為佳，由於設定參數少，處理圖譜容易 (Magnitude 類型實驗中不需作相位調整)，現仍是常用的實驗：



圖二十三、2D HMQC 之化學鍵傳遞的 1H 與 ^{13}C 間之 $^1J_{H-C}$ 關係圖。

2D HSQC (**H**eteronuclear **S**ingle-**Q**uantum **C**orrelation spectroscopy)^[3]

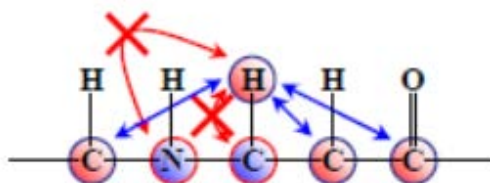
HSQC 是類似於 HMQC 的二維異核間之相關光譜，理論上應該可以獲得與 HMQC 完全相同的結果，依然是由其交叉訊號可得知經由一個化學鍵傳遞的 1H 與 ^{13}C 間之 $^1J_{H-C}$ 關係；或是經由 1H - ^{15}N HSQC 實驗獲得一個化學鍵傳遞的 1H 與 ^{15}N 間之 $^1J_{H-N}$ 關係。一般而言，HSQC 實驗比 HMQC 實驗有較好的光譜解析度，並且由於脈衝程式技術的發展，在具有 gradient 設備的儀器上 HSQC 實驗亦較 HMQC 實驗有較佳的訊號強度：



圖二十四、2D HMQC 之 $^1J_{H-C}$ 關係與 2D HSQC 之 $^1J_{H-N}$ 關係圖。

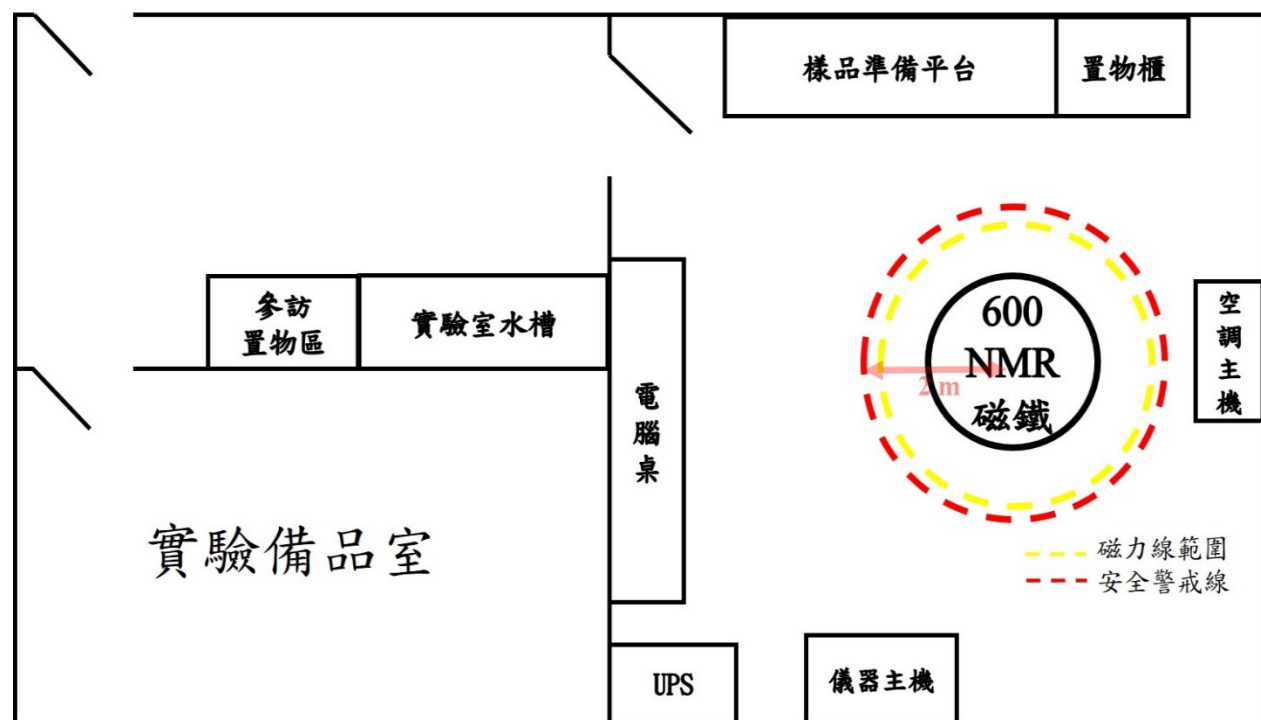
2D HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)^[3]

^1H - ^{13}C 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 、 ^{13}C 間的傳遞方法是利用彼此間的耦合常數，因此一般而言可以獲得 $^2\text{J}_{\text{H-C}}$ 和 $^3\text{J}_{\text{H-C}}$ 的關係，而若分子結構較為剛性(rigid)，並且氫與碳之間形成"W"構型，則可觀察到 $^4\text{J}_{\text{H-C}}$ 的關係，且 $^2\text{J}_{\text{H-C}} \sim ^4\text{J}_{\text{H-C}}$ 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。並由於 ^1H 、 ^{13}C 間耦合常數大小會影響交叉訊號的強弱，耦合常數較大，則訊號較強；耦合常數較小，則訊號較弱，所以通常而言，HMBC 交叉訊號在數量上會形成 $^3\text{J}_{\text{H-C}} > ^2\text{J}_{\text{H-C}} > ^4\text{J}_{\text{H-C}}$ 的結果，且無法在光譜中直接區分此三者之訊號：



圖二十五、2D HMBC 之 $^2\text{J}_{\text{H-C}}$ 和 $^3\text{J}_{\text{H-C}}$ 的關係圖。

600MHz NMR 實驗室場地配置圖



圖二十六、實驗室場地配置圖。

四、機台操作:

- 配戴心律調整器
- 體內或肢體內鉗有金屬支架者
- 具有磁性的金屬工具(鐵鎚、板手、螺絲起子...)
- 含有金屬輪子及金屬架的推車
- 信用卡、磁卡、學生證、手機、手錶、相機等
- 一般用品(雨傘、鐵製用品...)

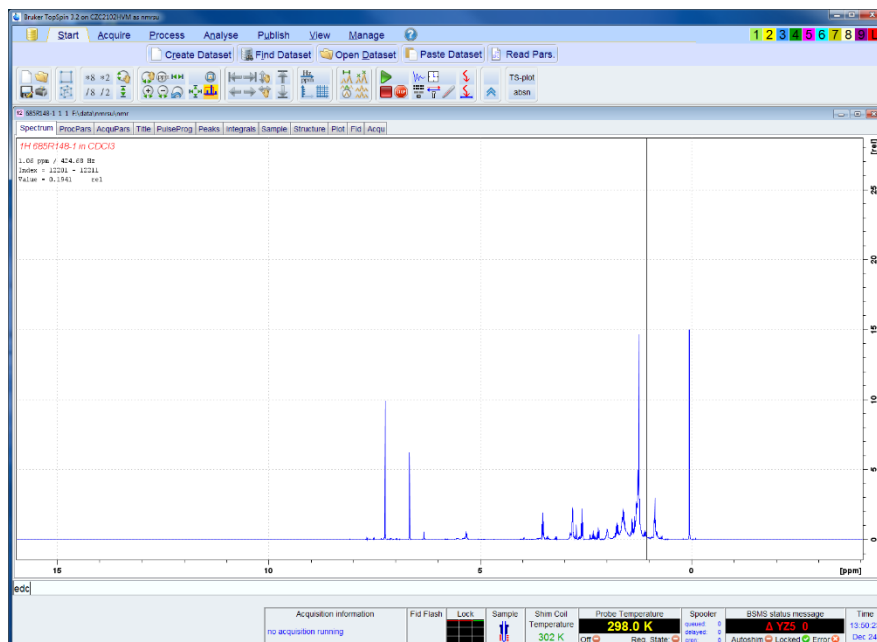


圖二十七、NMR 實驗室安全守則與標示。
(此張貼於 NMR 實驗室大門前)

- **安全注意事項：**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。

TopSpin3.5 實驗設定操作手冊^[1]

1. 點選 **Create Dataset** 或輸入指令 “**edc**”，以建立新檔案



2. 依序輸入欲建立之檔名，實驗項目，及描述。最後點選 **OK**，已完成新實驗檔案建立。

NAME

EXPNO 1

PROCNO 1

Experiment 1H Select

Options

Set solvent: CDCl3

Execute "getprosol"

Keep parameters: P 1, O 1, PLW 1 Change

DIR F:\data\nmr\user\

Show new dataset in new window

Receivers (1,2, ...,16) 1

TITLE

OK Cancel More info... Help

檔案名稱

實驗序號(1-999999)

圖譜處理序號(勿更動)

實驗參數設定檔

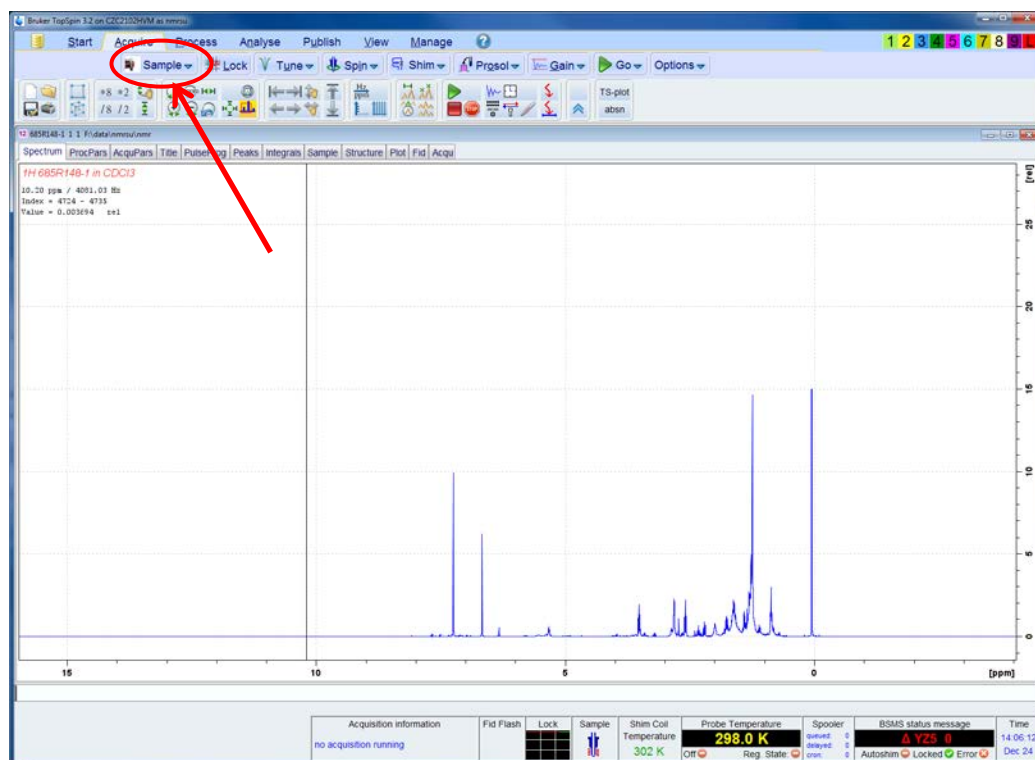
樣品之溶劑

檔案根目錄

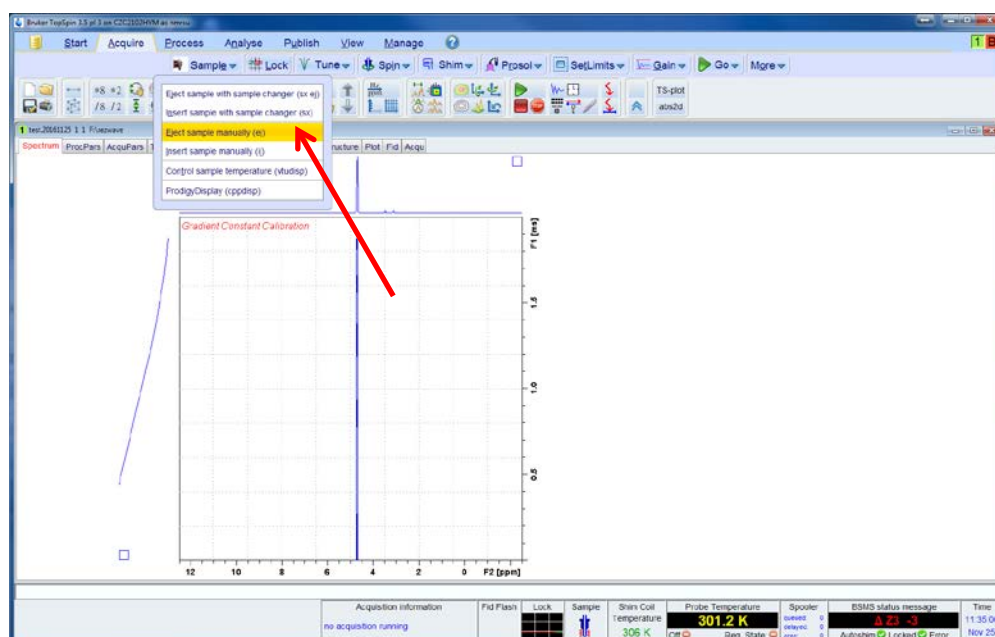
D:\實驗室名稱\user 1(電腦登入名稱)

實驗之 Title 或說明

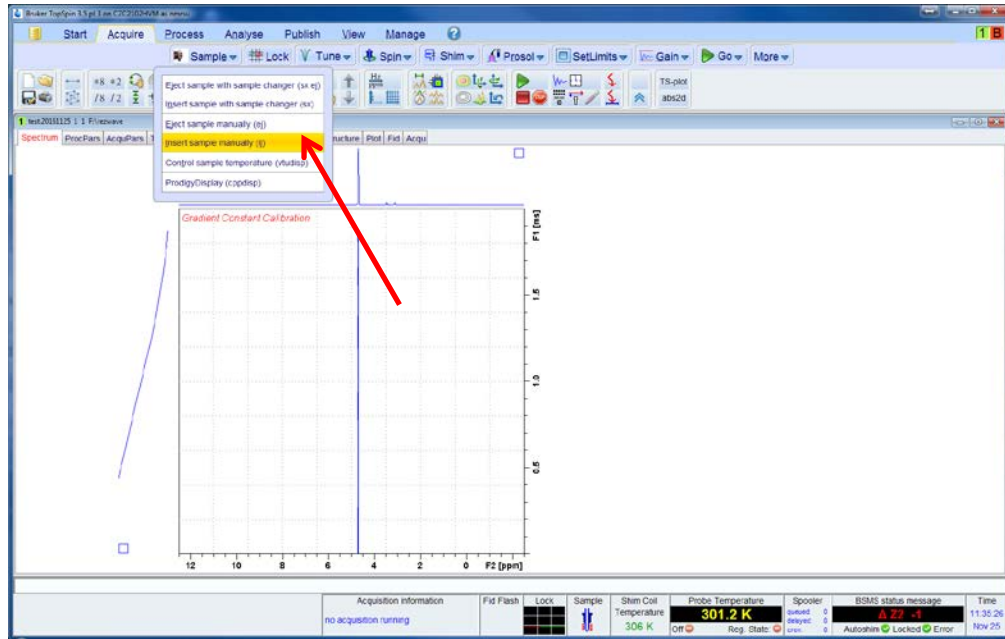
3. 點選 **Sample**



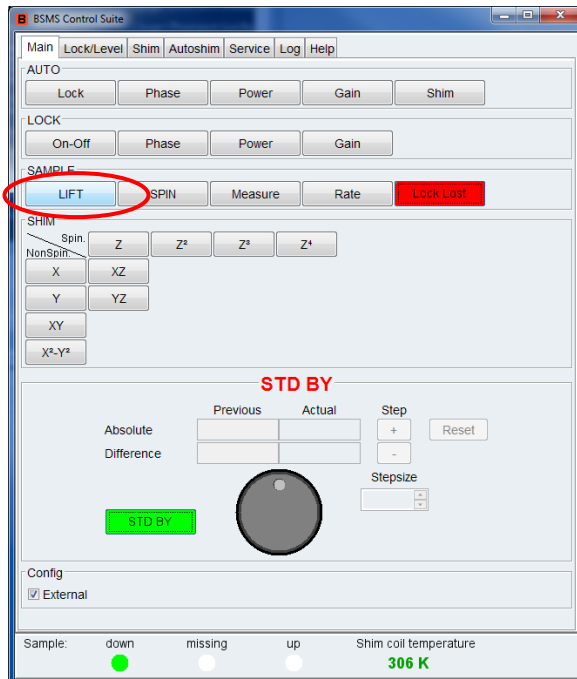
再點選 **Eject Sample manually**，等氣體確實噴出後再置入樣品。



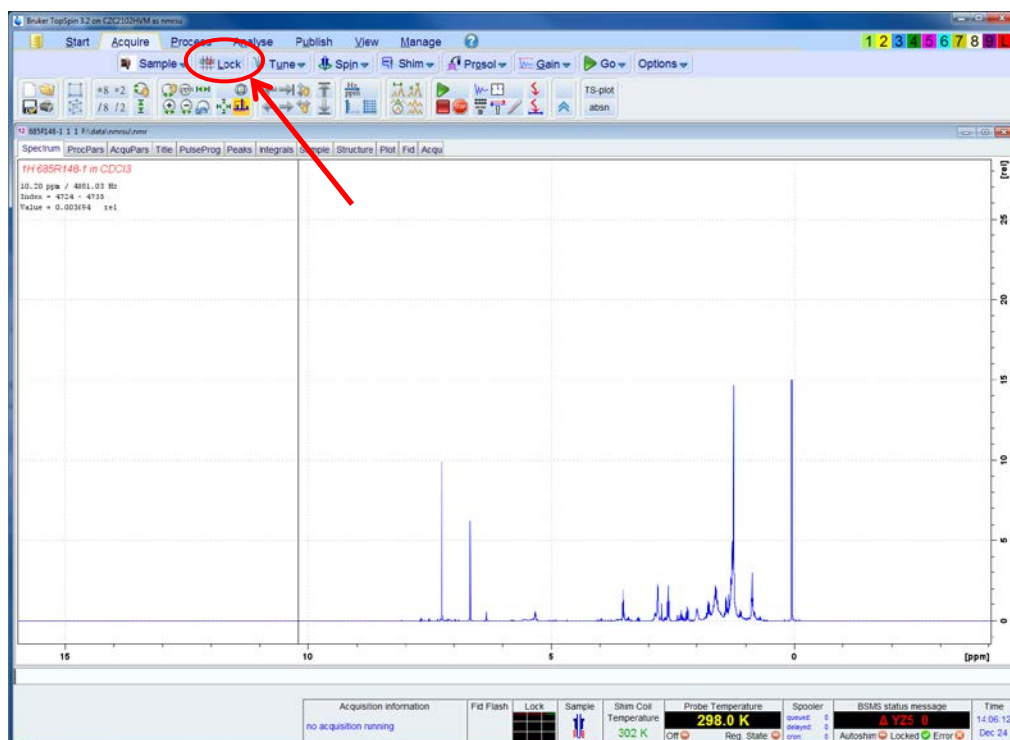
待樣品確實置於磁鐵噴氣口上方後，
再次點選 **Sample** > **Insert sample manually**，以將氣體關閉把樣品置入探頭中。



註 1: 也可開啟 "bsmsdisp" 如以下圖，點選 **LIFT** 來將樣品吹出氣體開啟/關閉。



4. 點選 **Lock**。

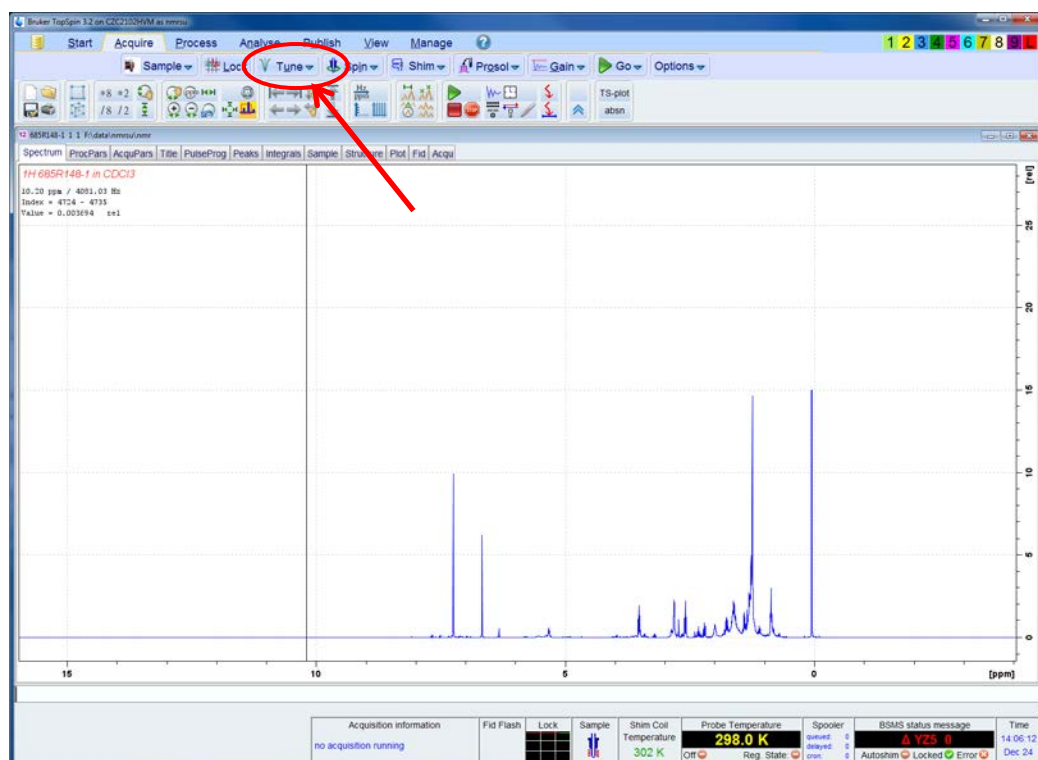


5. 出現以下視窗，點選所置入之實驗樣品溶劑後，再點選 **OK**。

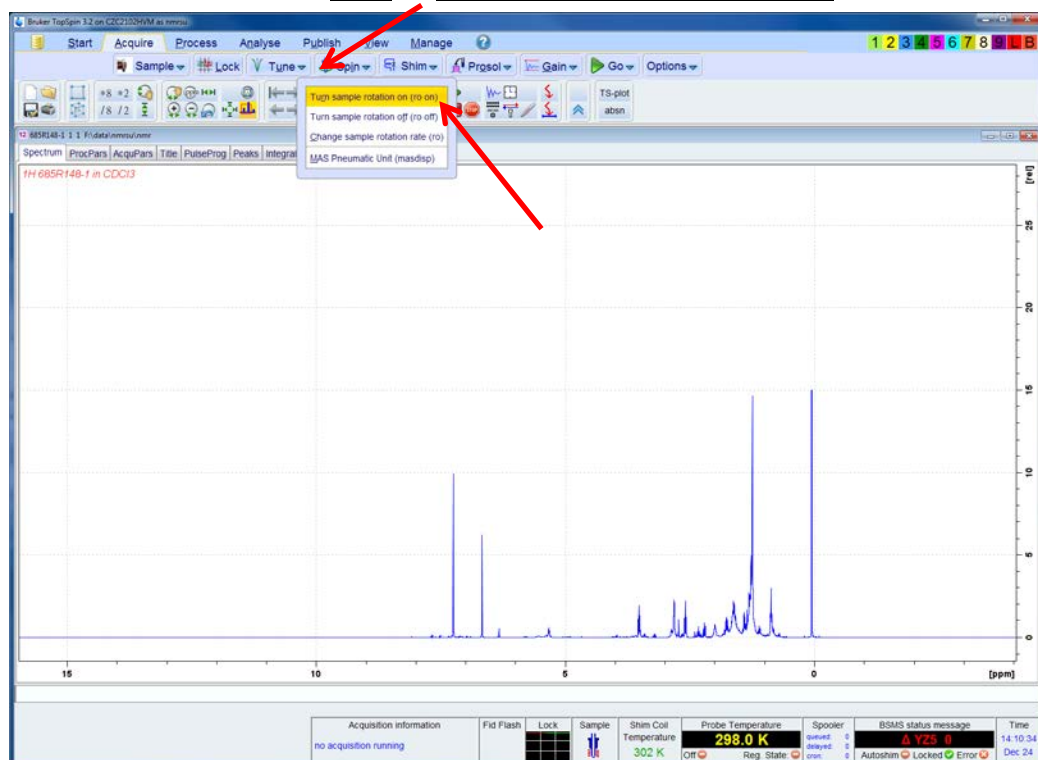
Solvent	Description
CDCl3	chloroform-d
DMSO	dimethylsulfoxide-d6
D2O	deuteriumoxide
MeOD	methanol-d4
Acetic	acetic acid-d4
Acetone	acetone-d6
C6D6	benzene-d6
CD2Cl2	dichloromethane-d2
CD3CN	acetonitrile-d3
CD3CN_SPE	LC-SPE Solvent (Acetonitrile)
CD3OD_SPE	LC-SPE Solvent (Methanol-d4)
CH3CN+D2O	HPLC Solvent (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+Me4NCl	(CD3)4NCl 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	trifluoroethanol-d3
THF	tetrahydrofuran
Tol	toluene-d8
Urine	urine

6. 點選 **Tune**，程式自動執行“atma”指令，探頭自動調諧功能。

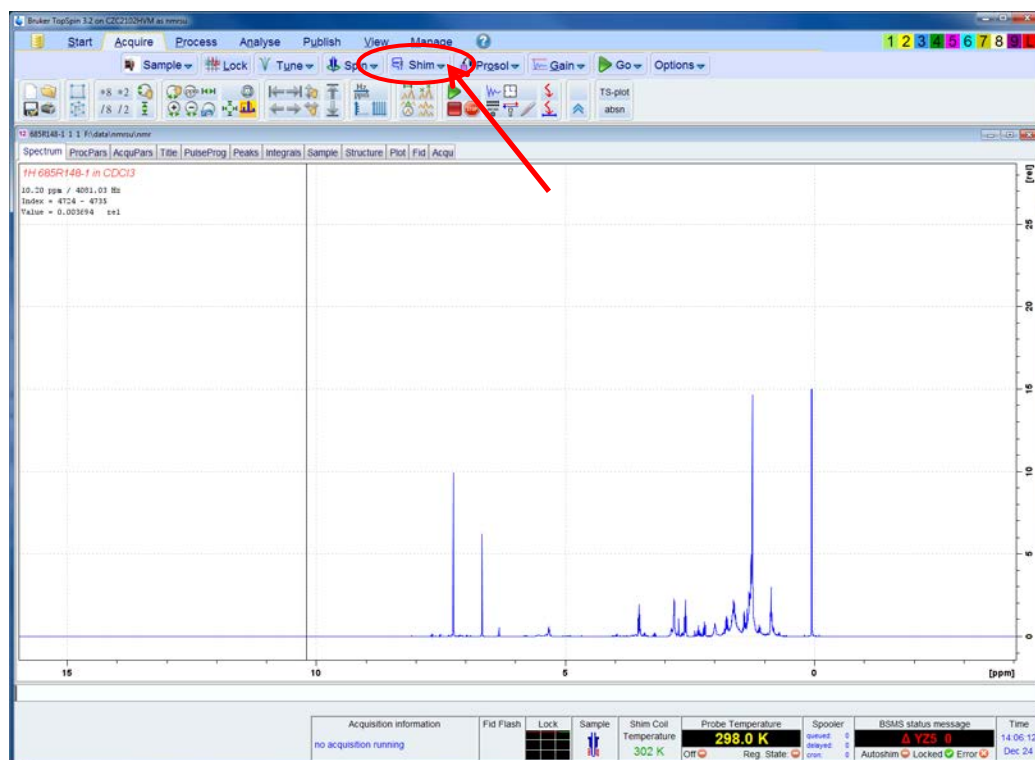
也可輸入指令"**atma**" or "**atmm**"，以進行探頭自動調諧或探頭手動調諧。



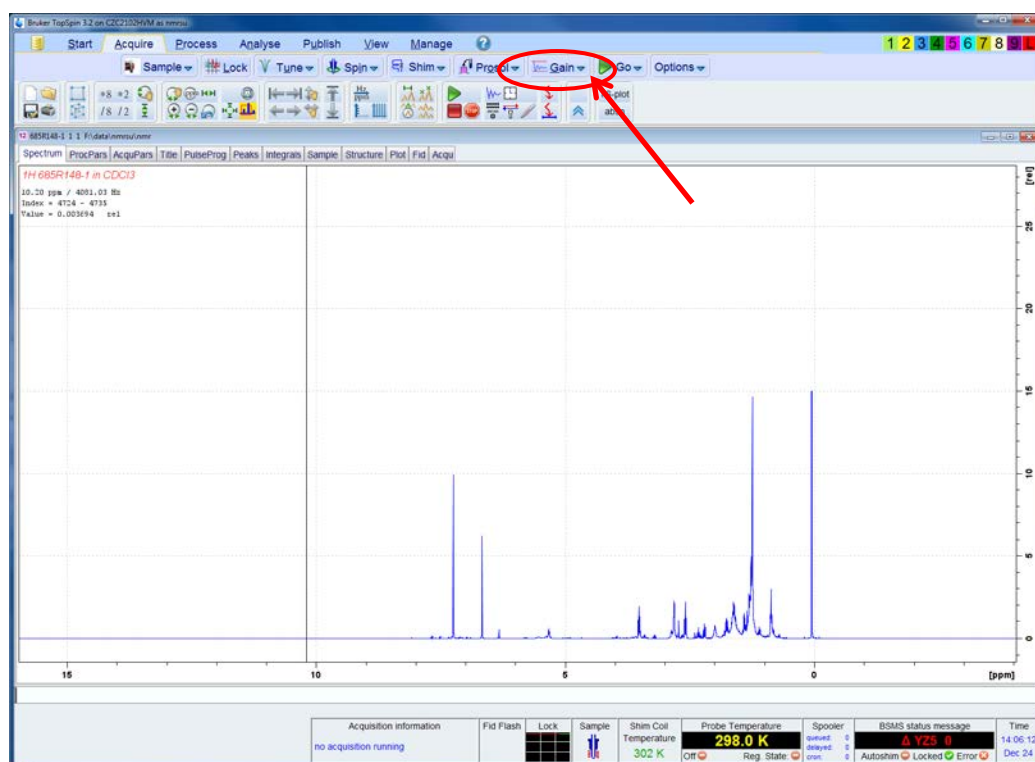
7. 如果樣品需 spin，點選 **Spin** -> **Turnsample rotation on (ro on)**。如果不 spin，則跳過。



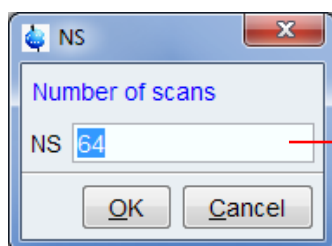
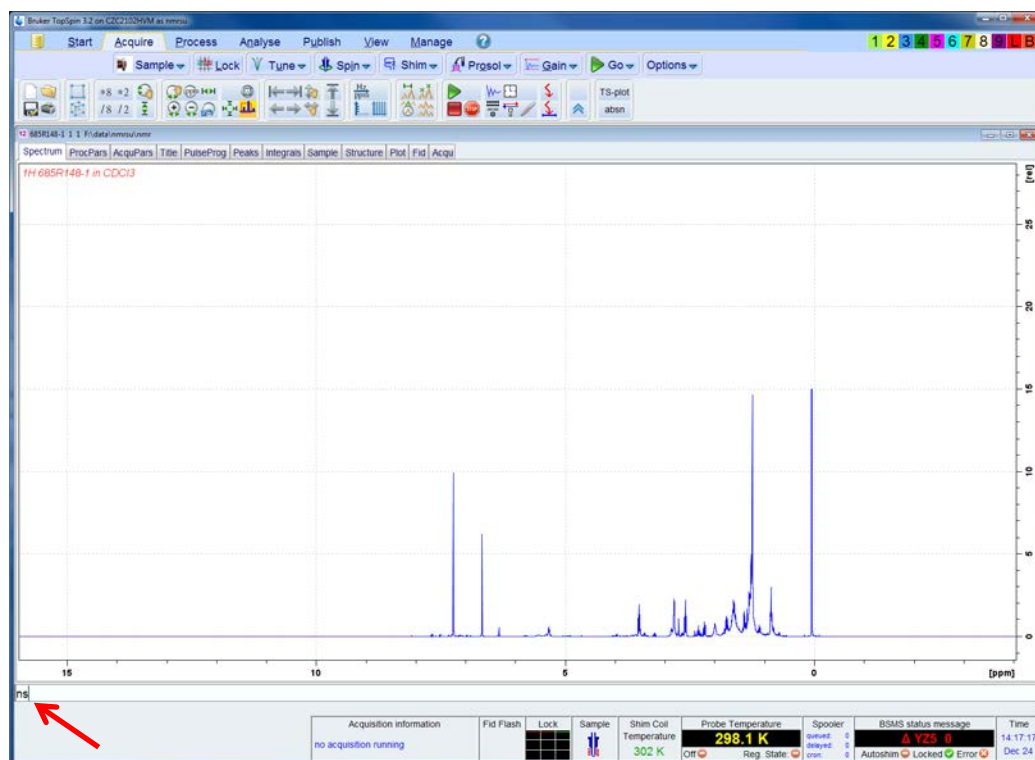
8. 點選 **Shim**，以執行"**topshim**"指令，自動進行勻場(shimming)。



9. 點選 **Gain**，或輸入指令“rga”，以執行 rga 指令，接收器增益自動調整。

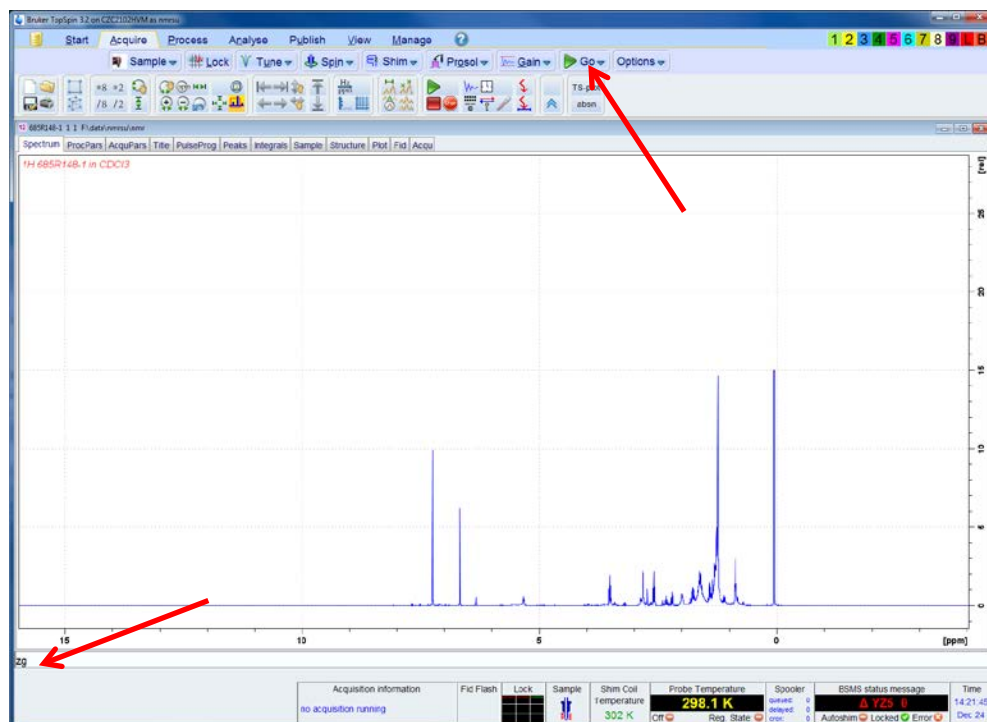


10. 輸入“ns”及“number of scan”，然後點選 **OK**，實驗掃描次數。



NS 預設值如為 1，表示 $ns=1*n$ 。
 如果預設值為 2，表示 $ns=2*n$ 。
 不同實驗因脈衝程式不同而有差

11. 點選 **Go**，或輸入指令“zg”，以執行指令 zg，開始進行實驗。



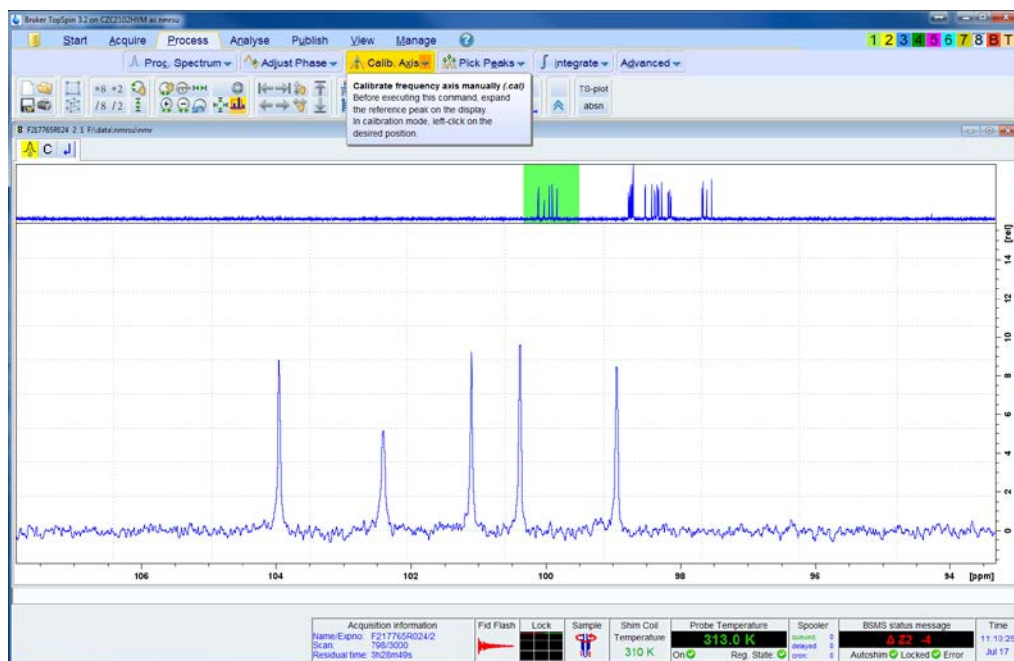
12. 在實驗進行中，可用"**tr**"指令，先行 transfer FID，再用指令"**efp**"進行傅立葉轉換，以判斷訊號強度是否已足夠。(一般應用於 ¹³C 或長時間實驗)。

13. 傅立葉轉換：鍵入"**efp**"指令

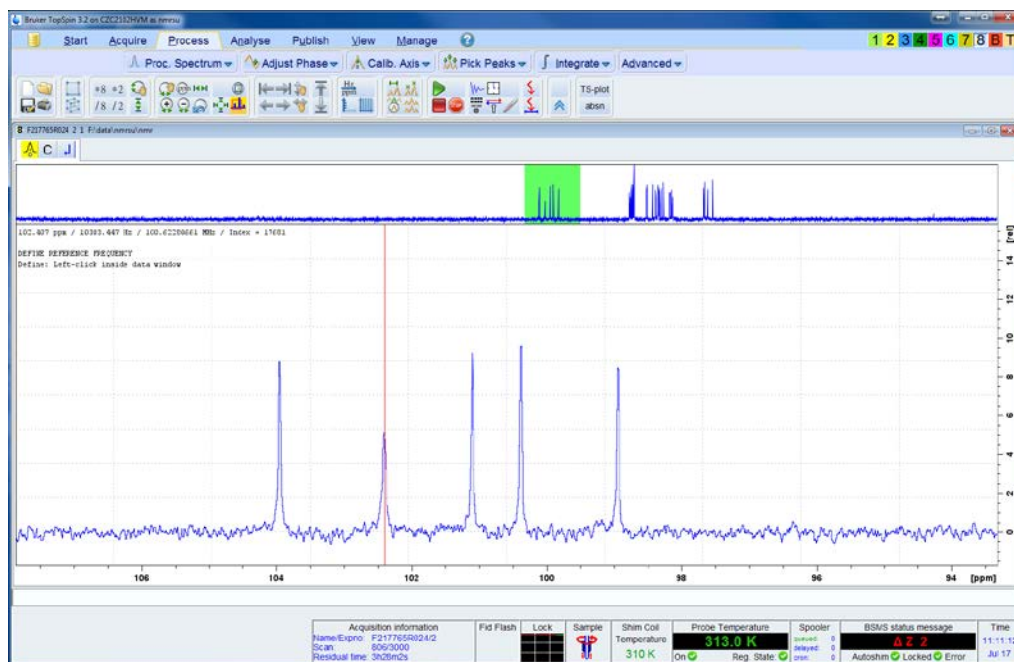
14. 相位自動校正：鍵入"**apk**"指令

15. 基線自動校正：鍵入"**absn**"指令

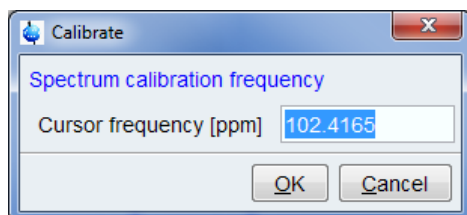
16. 化學位移校正：放大已知化學位移之 peak 範圍，按下 **Calib. Axis**



點選欲校正化學位移之 Peak，



輸入其值

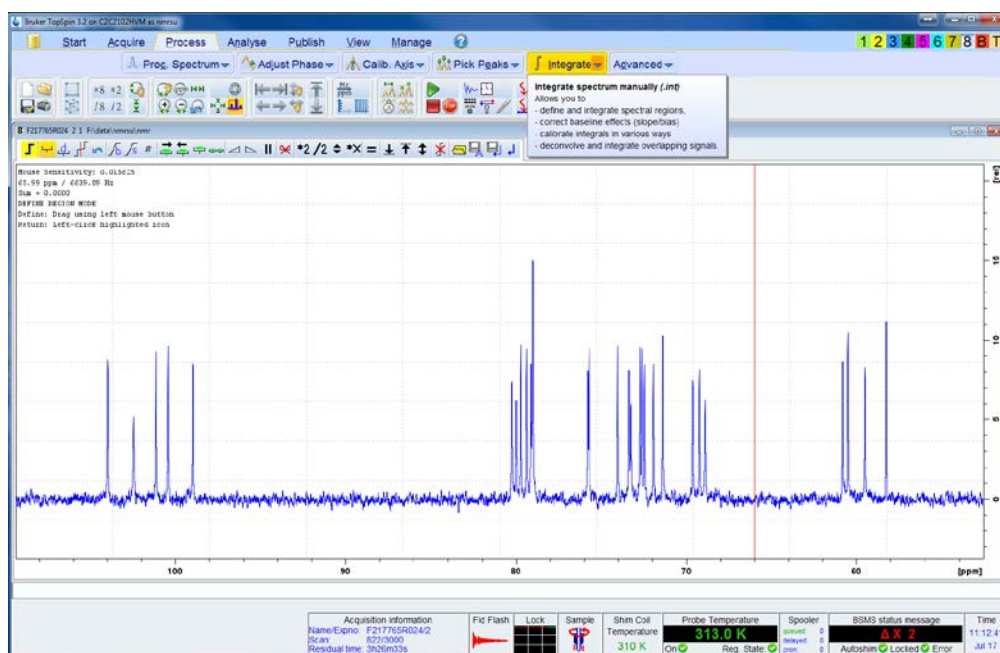


17. 定義譜峰標定範圍：

按下

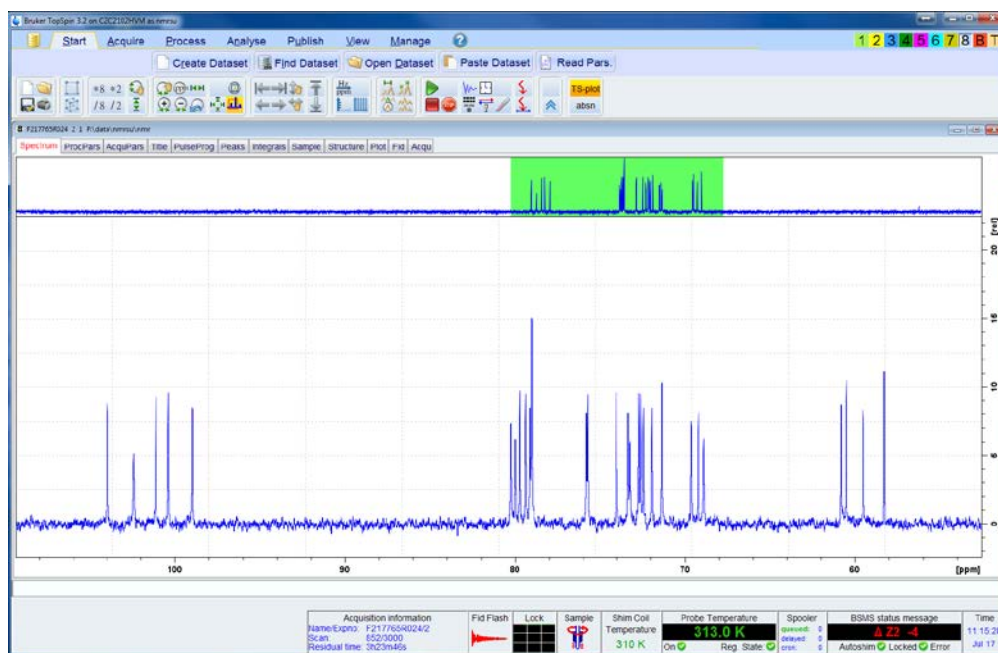


，進入譜峰標定模式， 建立範圍， 調整範圍， 存檔並離開此模式
18. 積分：按下



，進入積分模式， 定義積分範圍， 選擇所有已積分範圍， 刪除所選擇之積分
 存檔並離開此模式

19. 列印圖譜：點選 TS-PLOT，進入 TOPSPIN Plot 程式進行繪圖



常用指令與參數說明^[2]

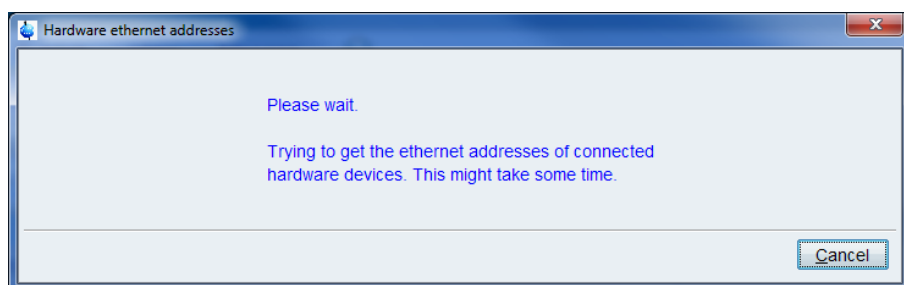
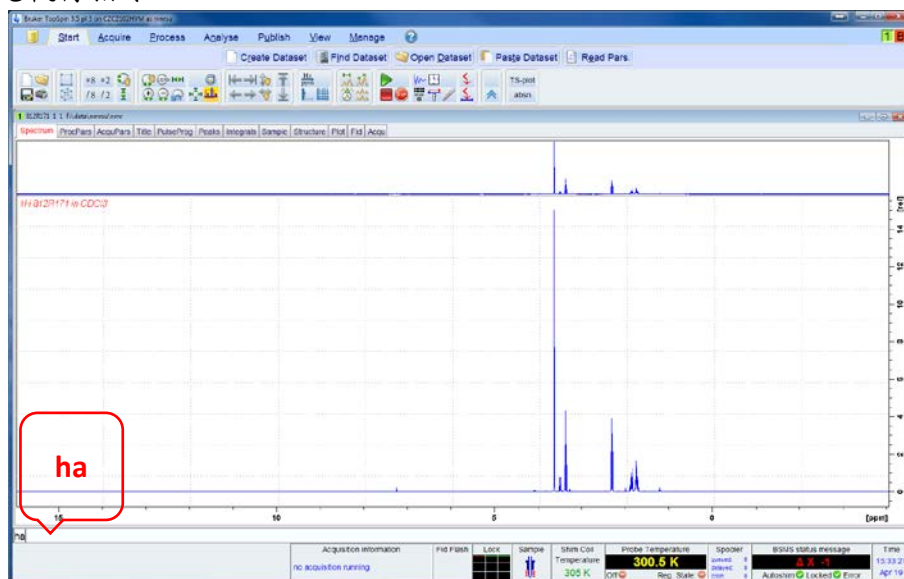
- **expt**：計算實驗所需時間，或按下  按鍵
- **go**：將停止的一維實驗予以繼續執行
- **halt**：暫停實驗的執行並會將目前已收集的訊號儲存於硬碟
- **halt+數字**：將累積至設定數字掃描次數的 FID 內容予以暫停執行並會將目前已收集的訊號儲存於硬碟
- **stop**：停止實驗的執行(不會記錄)，或按下  按鍵
- **tr**：將目前剛執行到某一掃描次數的 FID 內容予以複製並取出
- **tr+數字**：將累積至設定數字掃描次數的 FID 內容予以複製並取出
- 1D 簡易操做步驟:
 - i→lock→atma→rga→topshim→zg→efp→apk→absn→→
- 2D 簡易操做步驟:
 - i→atma→rga→topshim→zg→xfp→apk2d→abs2d→→

NCKU Bruker AVIIIHD-600 關機步驟^[1]

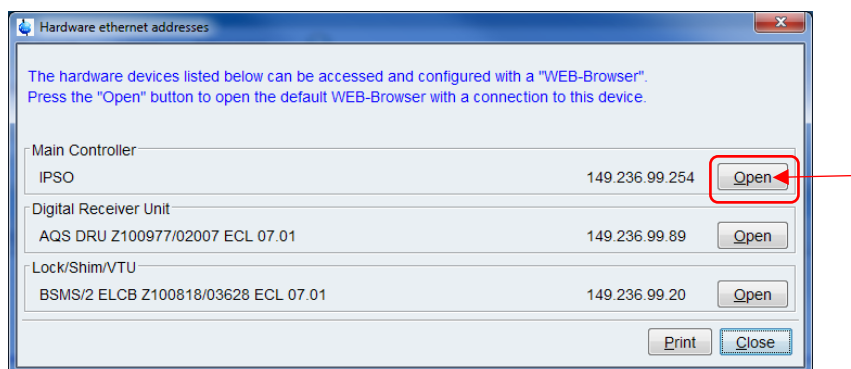
1. 關機前須確認

- 1.1 沒有實驗進行中。
- 1.2 沒有 Tube 在磁鐵裡。
- 1.3 將 **Probe heater OFF**。
- 1.4 在 **BSMS** 裡面的 **Main** 頁面，點選 **Shot Down BSMS**。

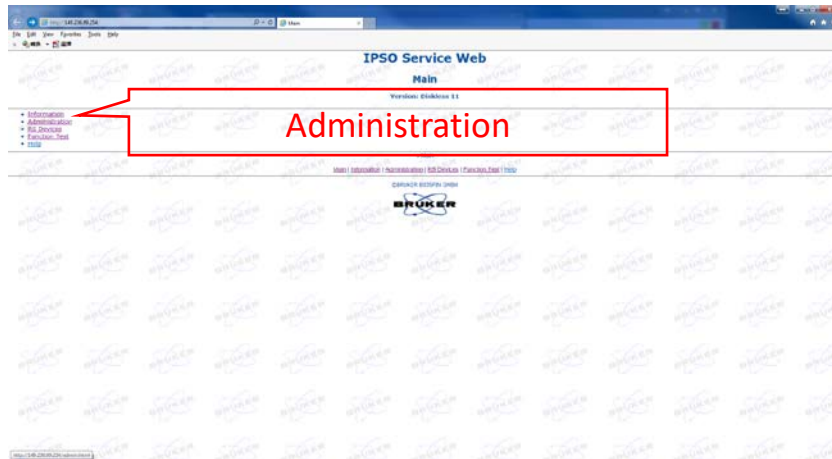
2. 請先執行指令“ha”。



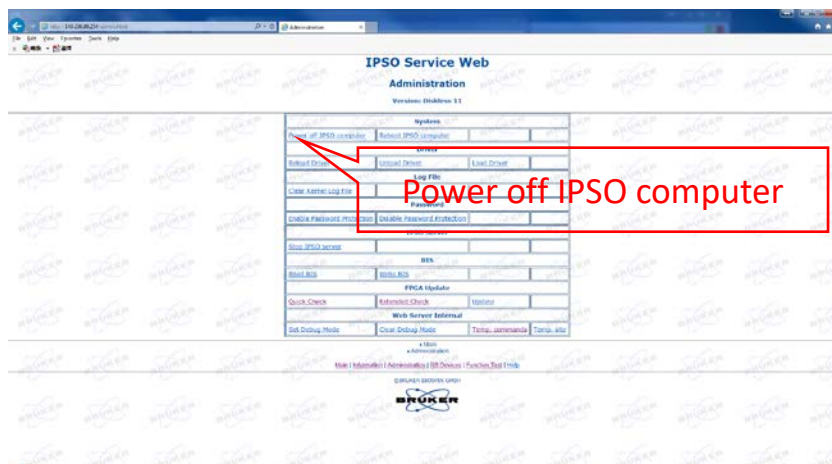
出現一對話視窗點選 **IPSO Open**



3. 點選 **Administration**。



4. 點選 **Power off IPSO computer**



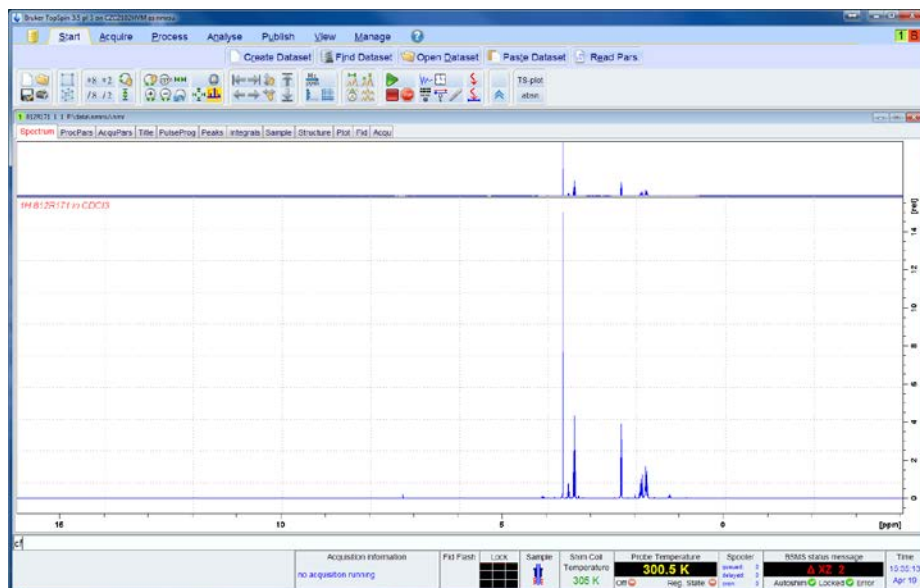
5. 將電腦關閉

6. 再將 NMR 主機後之電源關閉

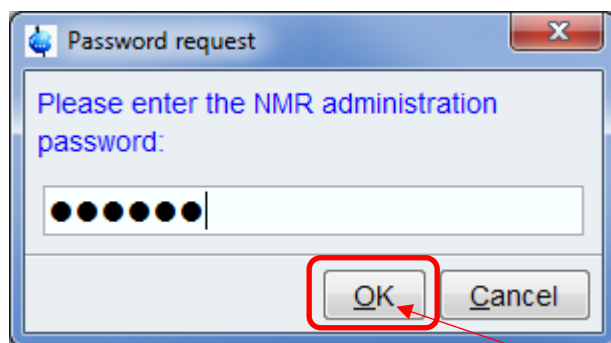
7. 將 **UPS** 面板上兩個 **OFF** 鍵同時按下，即可將 **UPS** 關機。

NCKU Bruker AVIIIHD-600 開機步驟^[1]

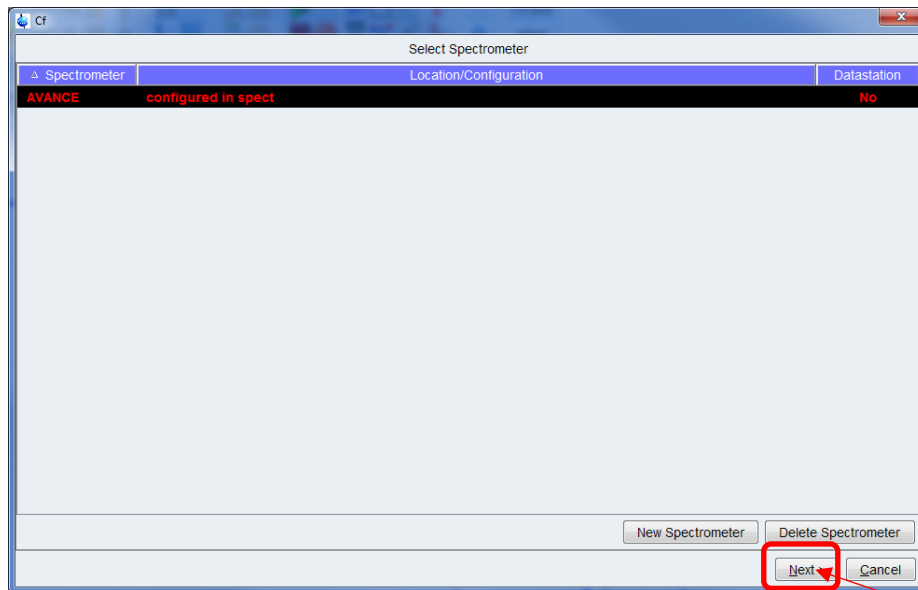
1. 按 **UPS** 面板上 **ON** 鍵，以將 **UPS** 開啟。
2. 開啟電腦，輸入登入帳號和密碼，直到電腦桌面出現。
3. 開啟 NMR 主機電源，將 **IPSO ON**，接著 **AQS/3+**，**BSMS/2**，**Amplifier** 依序打開電源。
4. 等待約 1~2 分鐘，IPSO 會出現 **94**，開啟 TopSpin 軟體。
5. 執行 **cf**。



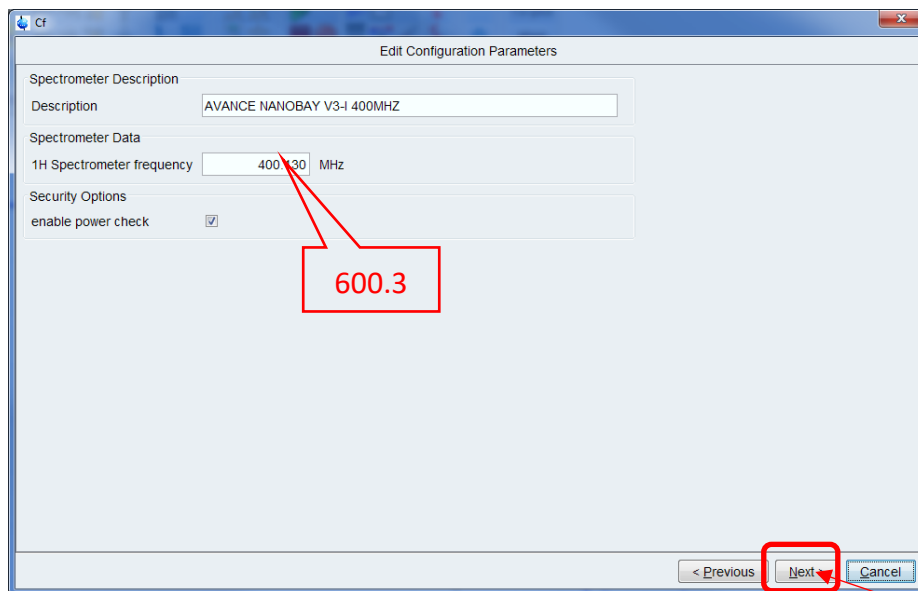
輸入 “password”, (“Usually= **bruker**”). And **OK**。

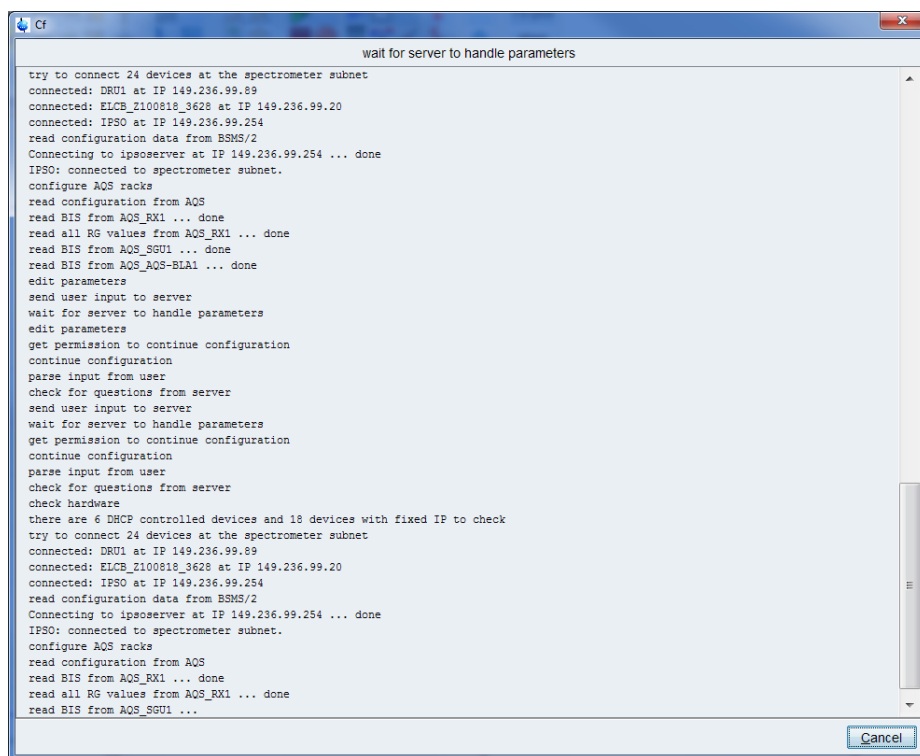


確認 “**configured in spect**” is selected, And **Next**

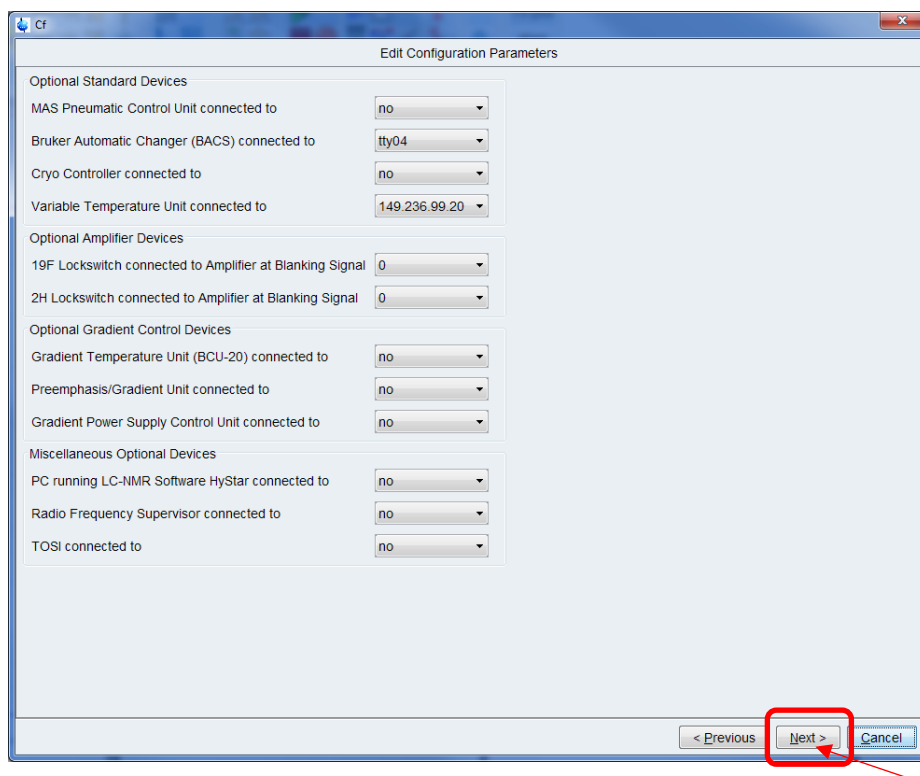


And **Next**

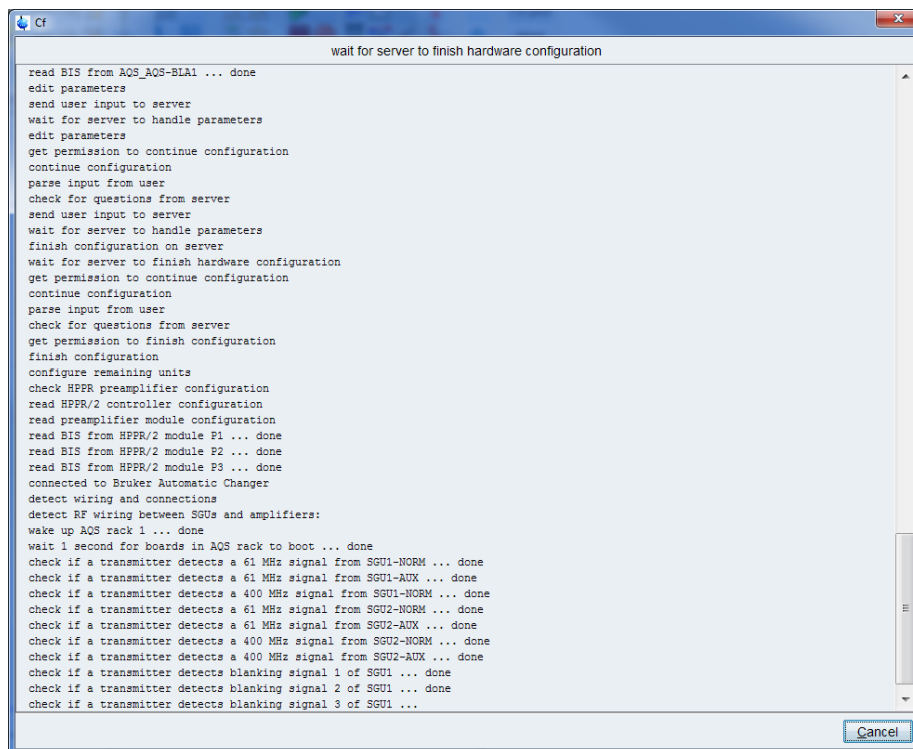




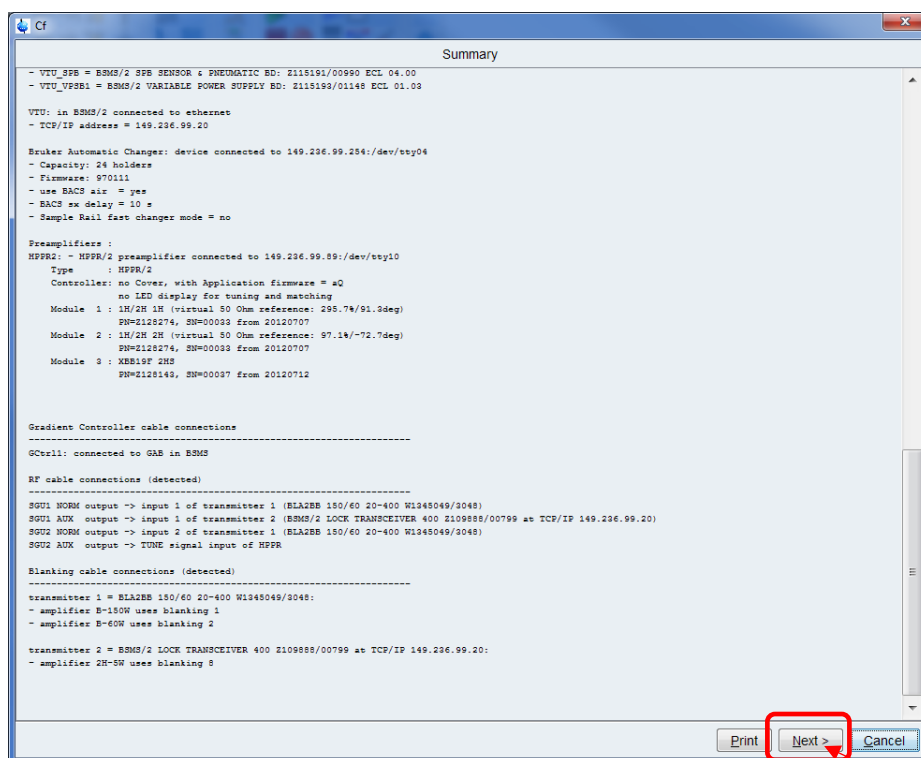
待下面視窗畫面出現，直接點選 **Next**



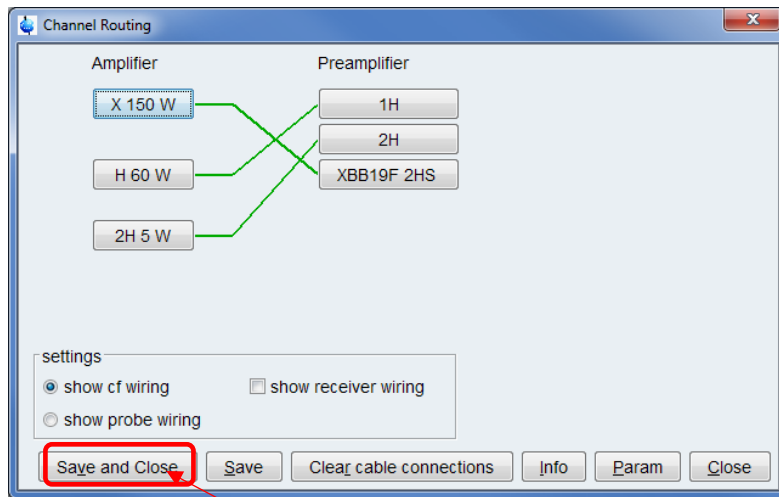
接著出現視窗如下



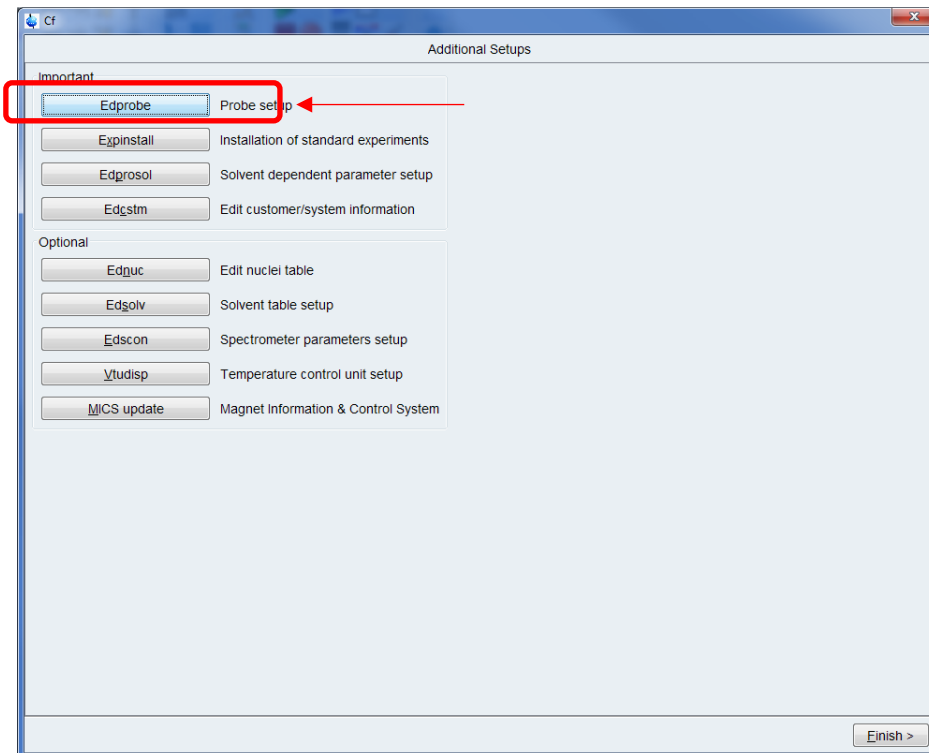
待下面視窗畫面出現，直接點選 **Next**



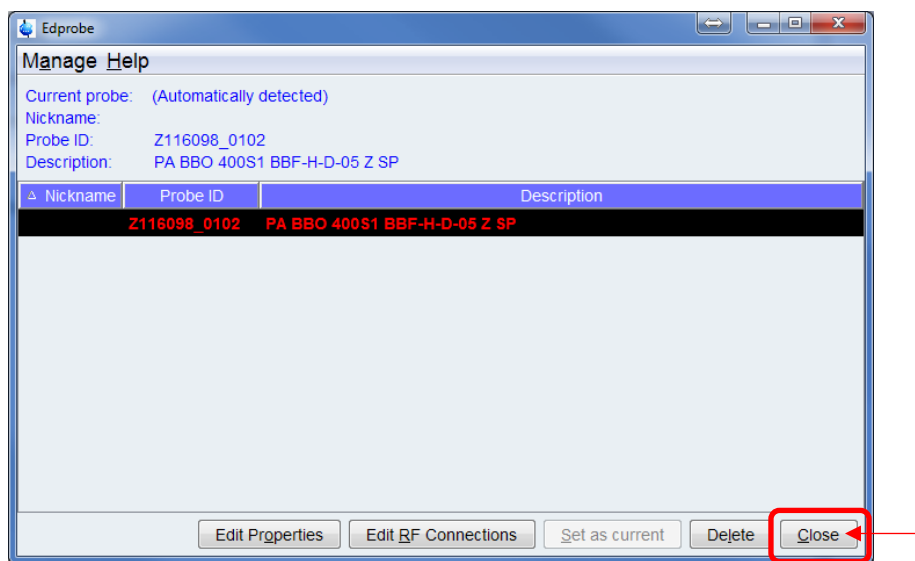
待下面視窗畫面出現，點選 **Save and Close**



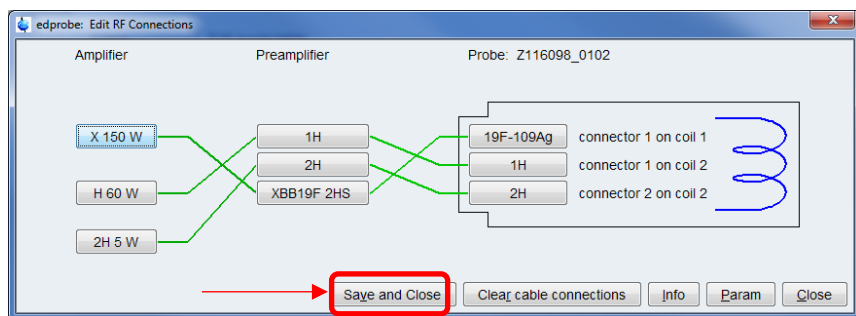
點選 **Edprobe**



將會自動選擇目前連接的探頭，點選 **Close**



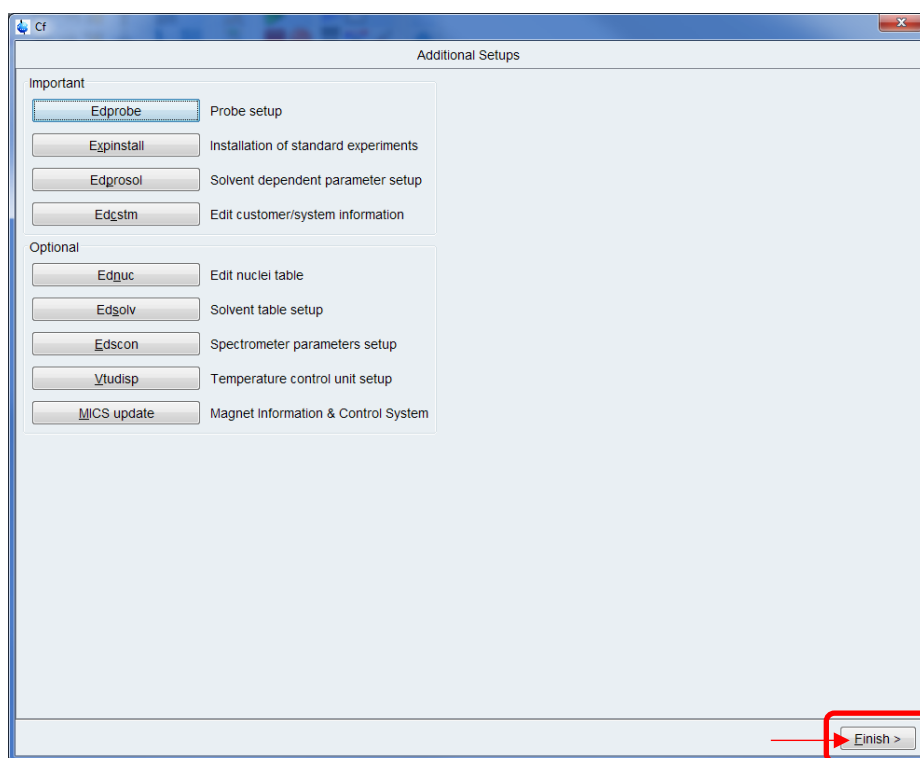
接著出現以下視窗，點選 **Save and Close**



輸入 “password”, (“Usually= **bruker**”). And **OK**

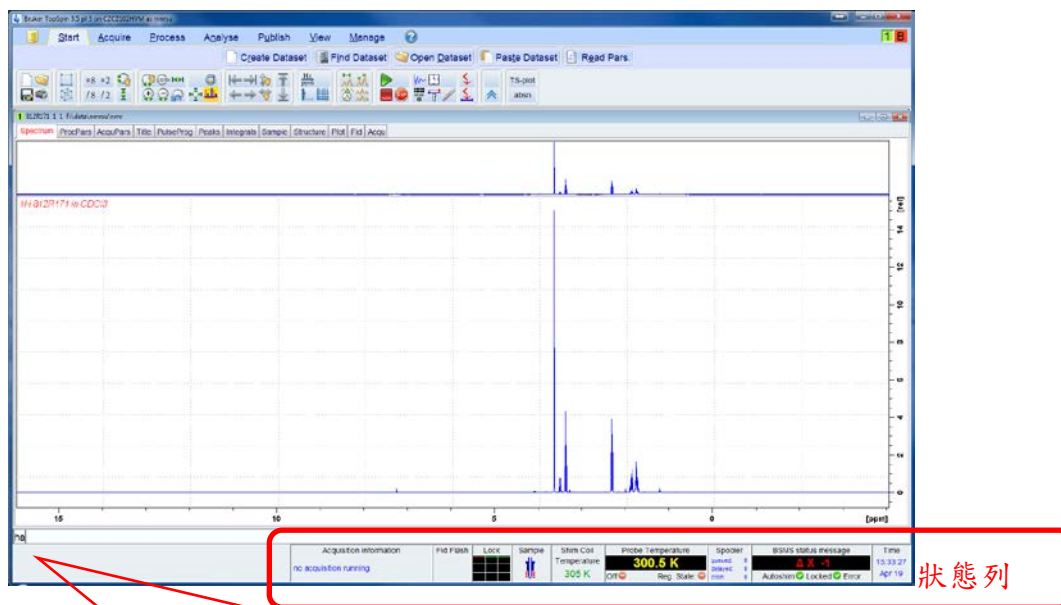


點選 **Finish**



最後在 TopSpin 軟體最下方，按滑鼠右鍵，

點選 **Acquisition Status Bar ON/OFF**，即可出現狀態列。



滑鼠移至此處，按右鍵，點選 **Acquisition Status Bar On/OFF**。

五、 其它事項

機台保護措施:

磁鐵固定填充如下:

1. 每星期二固定填充液態氮(70kg)
2. 每 2.5 個月填充液態氮(84L)

實驗注意事項:

A. 樣品無法 lock 時

1. 樣品溶劑不是帶氘溶劑(建議:重配樣品)
2. 樣品溶劑寫錯(建議:與使用者重新確定)
3. 樣品濃度配太濃(建議:稀釋重配)
4. 樣品配的高度太低(建議:至少 4-5 公分高)
5. 樣品不溶解(建議:重新選擇適當溶劑重配樣品)

B. shimming 不好時:

1. rsh(建議:讀出之前存檔之勻場值)
2. 重新做優質化勻場(建議:做 topshim z6)
3. 重新校正勻場值(建議:standard sample “Sucrose in H₂O+D₂O”重新執行 topshim 3d,並儲存此勻場值)
4. 手動勻場調整(建議:叫出勻場控制視窗 bsmsdisp,並以 standard sample Lineshape “1% CHCl₃ in Acetone-d₆”手動操作調整勻場)

2015-2022 年 600NMR 論文發表篇數:

年度	技術員 為共同作者	致謝	論文提及儀器 或技術員
2010	3		
2012	1		
2013	1		
2014	1		
2015	1	4	
2016		4	
2017	1	2	
2018		7	
2019		3	3
2020	2	16	8
2021	1	14	9
2022	1	6	2

【NMR001900】600MHz NMR

2013 研究成果亮點：(技術員 Bi-Yun Lin 共同發表)

Excitation-dependent visible fluorescence in decameric nanoparticles with monoacylglycerol cluster chromophores

NATURE COMMUNICATIONS(IF:12.121)

<https://doi.10.1038/ncomms2563>

600NMR 圖譜發現以具有單酰基甘油聚合體之仿生色團來激發有機發光之奈米粒子中的可見熒光。

學理及突破創新簡述：

本研究論文在有機發光奈米粒子材料領域鑽研,開發出顛覆傳統發光概念的仿生有機發光奈米粒子近年來有機發光奈米粒子由於具低毒性、修飾容易等特性,有別於金屬無機奈米粒子,因此在生物顯影、生醫標示、發光元件、太陽能電池等方面的應用,受到相當大的矚目。傳統有機發光奈米粒子的設計,主要是利用結構上具有“延伸一共軛系統”作為發光團,並且通常只具有單一波長之發光性質。本論文研究出不需要延伸一共軛系統的有機發光奈米粒子,而是利用單酯甘油聚集體放出涵蓋可見光波長範圍的全彩放光。這是第一個利用這樣奇特的仿生結構與聚集誘發放光的有機發光奈米粒子,顛覆了傳統對發光材料的認知與設計概念。此項已在綠能產業上申請專利。

聯合報

更多大高雄新聞在部落格 <http://blog.udn.com/blogs/localnews>
客戶服務、訂報：0800060080 / 新聞專線：0800211662 / 爆料專線：02-86925896 / e-mail: u9006@udn.com

中華民國一〇二年三月二十日 星期三

高師大奈米研究 登上頂尖期刊

【記者徐如宜／高雄報導】高雄師範大學領導跨校團隊研究「顛覆傳統仿生有機發光奈米粒子」,是有機發光奈米粒子材料領域的重大突破,成果刊登在國際頂尖期刊「Nature Communications自然通訊」,已申請專利。

高師大學化學系教授李冠明、張玉珍與楊慶成領導跨校研究團隊,成員還包括中研院應科中心教授薛景中、成大儀器設備中心林碧雲,及8名高師大化學系碩士及大學生。經過多年在有機發光奈米粒子材料領域鑽研,開發出顛覆傳統發光概念的仿生有機發光奈米粒子。

高師大校長蔡培村與副校長吳連實表示,高師大在最新一期的國際頂尖研究成果指標之一「自然出版指數Nature Publishing」大學。

李冠明指出,近年來有機發光奈米粒子由於具低毒性、修飾容易等特性,有別於金屬無機奈米粒子,因此在生物顯影、生醫標示、發光元件、太陽能電池等方面的應用,受到相當大的矚目。

傳統有機發光奈米粒子的設計,主要是利用結構上具有「延伸一共軛系統」作為發光團,並且通常只具有單一波長之放光性質。高師大研究團隊經過多年研究,開發出不需要延伸一共軛系統的有機發光奈米粒子,而是利用單酯甘油聚集體放出涵蓋可見光波長範圍的全彩放光。這是第一個利用這樣奇特的仿生結構與聚集誘發放光的有機發光奈米粒子,顛覆了傳統對發光材料的認知與設計概念。

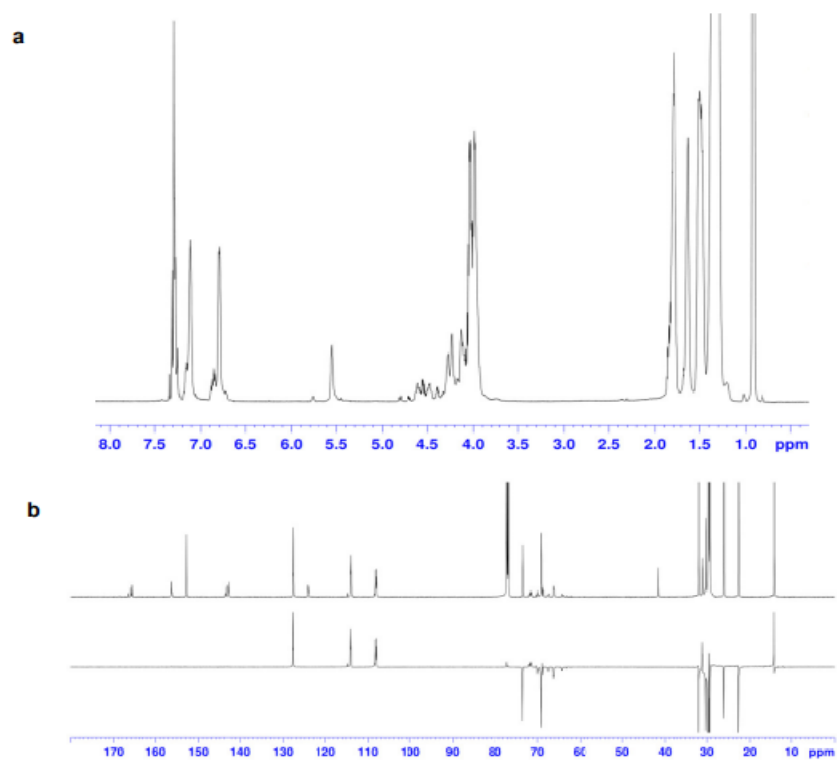
李冠明表示,這項專利已在中國、綠能等產業上。研究成果發表網址<http://www.nature.com/>

高師大跨校研究 顛覆仿生有機發光奈米

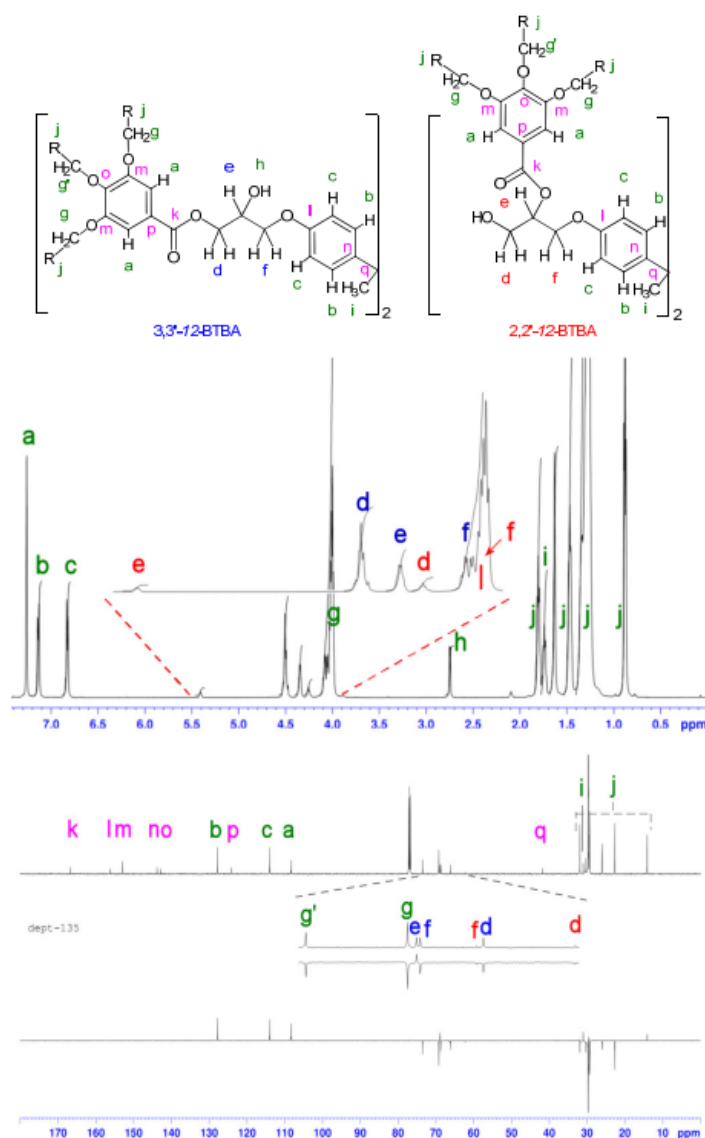


圖二十八、聯合報報導。

(圖片來源：<http://blog.udn.com/blogs/localnews>)



Supplementary Figure S4. (a) ^1H and (b) ^{13}C DEPT-135 NMR spectra of 12-EDFONP in CDCl_3 at room



Supplementary Figure S1. ^1H and ^{13}C -DEPT NMR spectra of initial product, *I*₂-No-EDF, in CDCl_3 at room temperature. The ratio of the 2,2'-*I*₂-BTBA and 3,3'-*I*₂-BTBA isomers is approximately 17:83.

【NMR001900】600MHz NMR

2020 研究成果亮點：(技術員 Bi-Yun Lin 共同發表)

Antibacterial polypeptide/heparin composite hydrogels carrying growth factor for wound healing

Materials Science and Engineering C Volume 112, July 2020, 110923

IF:5.88 18.4% (7/38)

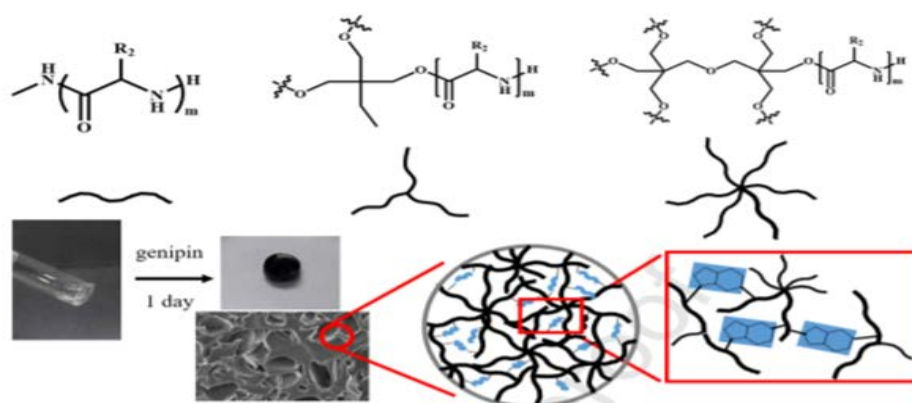
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110923>

600NMR 圖譜能有效提供鑑定抗菌多肽/肝素複合水凝膠,甚至預判製備後的水膠有促進傷口癒合復原的能力。

學理及突破創新簡述：

本研究開發合成一系列分支型聚胺酸，以 ^1H NMR 詳細探討結構形態，鑑定其官能基純度與交聯比例。 ^1H NMR 能有效提供鑑定甚至預判製備後的水膠特性，有助於我們提前對製備的材料進行篩選、評估或改良合成途徑。研究發現搭載生長因子的水膠能加速傷口復原。 ^1H NMR 分析證明我們成功地合成星狀聚胺酸，也證明我們改變開環聚合的合成條件能控制星狀聚胺酸的構型與鏈長，進而控制水膠的性質，其成果發表在 Materials Science and Engineering C(2020)

^1H NMR 圖譜能有效提供鑑定抗菌多肽/肝素複合水凝膠,甚至預判製備後的水膠有促進傷口癒合復原的能力。



Scheme 1. The schematic illustration of preparing hydrogels using *l*-PLL and *s*-PLL polypeptides cross-linked with genipin.

上圖的上方三個結構中，左邊的是 *l*-PLL(線性結構)，中間和右邊是 *s*-PLL(星狀結構)。下方是將上方三個結構，利用天然交聯劑 genipin 進行交聯形成網狀結構，以利後續 VEGF(血管內皮生長因子)填入網狀結構空隙中。

- 用在醫學皮膚複合材料上有極大潛力。

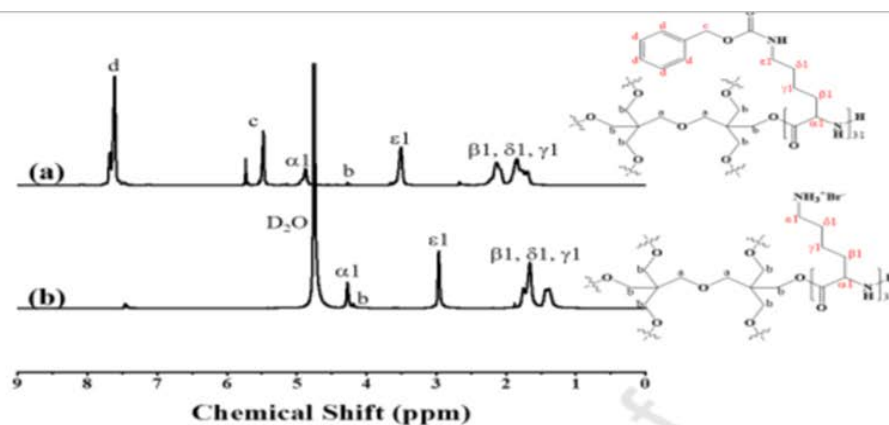


Fig. 1. ^1H NMR spectra of (a) 6-PZLL₃₁ in TFA- d_1 and (b) 6-PLL₃₁ in D₂O.

在(a)圖中，d 為苯環上之訊號峰，b 為 C(CH₂O)之訊號峰，將兩者峰值分別積分後，再將兩者積分值做比值(d/b)，後續可算出聚合度。

再來會用 HBr 將 PZLL 的 Z group 去除，圖(b)就是去除後再利用上述的方法做計算，可以計算出 Z group 的殘留低於 3%。

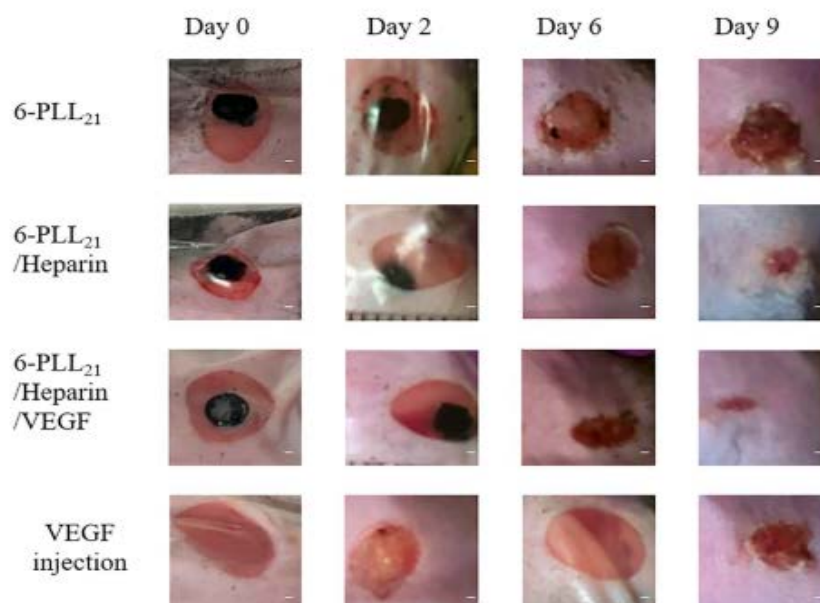


Fig. 7. Photographs of the wounds treated by different hydrogels or simple VEGF solution injection. Note that the hydrogels were removed on day 5 post-surg scale bar was 1 mm.

由上圖可以看出 6-PLL21/Heparin/VEGF 的治癒效果較佳，推斷是這種複合水凝膠可以穩定 VEGF，控制其釋放速率，而複合水凝膠會有酵素降解的現象，亦可以促進 VEGF 的釋放。此研究將縮減傷口復合時間，應用在醫學皮膚複合材料上有極大潛力。

【NMR001900】600MHz NMR

2020 研究成果亮點：(技術員 Bi-Yun Lin 共同發表)

Morphological and Optoelectronic Investigations of CsPbBr₃ Nanocrystals Chelating Diphenylammonium Halide Ligands via Low-Temperature Synthesis

ACS Appl. Electron. Mater. 2020, 2, 6,1619-1627

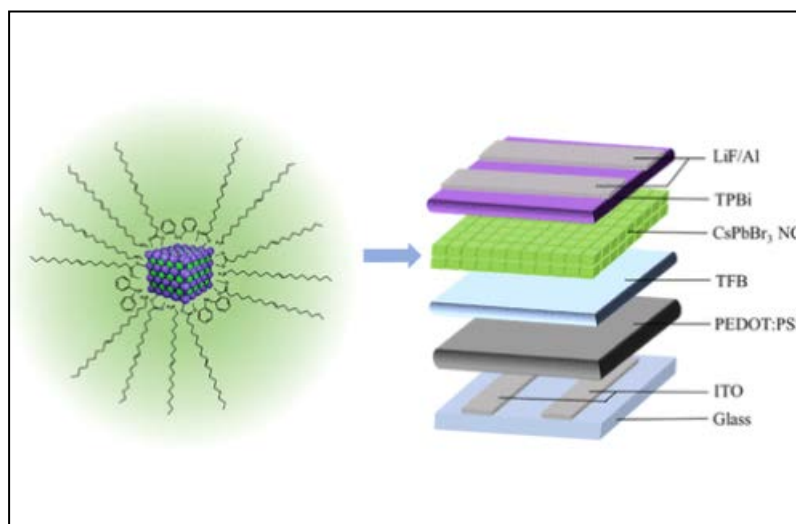
IF:3.314

<https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00212>

600NMR 圖譜提供通過低溫合成全無機溴化銫鉛(CsPbBr₃) 的奈米晶體的形態學和光電研究。

採用低溫法合成全無機溴化銫鉛奈米晶體 (CsPbBr₃ NCs) 作為發光元件的主動層。為了改善 CsPbBr₃ NCs 的成膜性和光電性質，本研究首次添加二苯基溴化銨(DPABr)作為表面配體，並利用 600 MHz NMR 以及 FT-IR 驗證 DPABr 配體的存在與否。實驗結果顯示在 CsPbBr₃ NCs 中引入 0.1 莫耳分率的 DPABr 具有最佳性質，可以形成平滑且無孔隙的 CsPbBr₃ NCs 螢光薄膜，同時鈍化 CsPbBr₃ NCs 的表面空缺，將光致發光量子產率從 38%大幅提高到 72%。以 DPABr 改質的 CsPbBr₃ NCs 作為主動層之優化發光元

件之最高亮度與電流效率分別提高了 2.3 倍與 3.3 倍，成果發表於美國化學協會的新興期刊 ACS Applied Electronic Materials (2020)，顯示具有發光應用的潛力。



【NMR001900】600MHz NMR

2021 研究成果亮點：(技術員 Bi-Yun Lin 共同發表)

Dimethylimidazolium-Functionalized Polybenzimidazole and Its Organic-Inorganic Hybrid Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cells

POLYMER SCIENCE Polymers 2021, 13, 2864

IF:4.329 19.6%(18/92)

<https://doi.org/10.3390/polym13172864>

600NMR 圖譜應用於 PBI-DIM 合成有利於陰離子交換膜及其有機-無機混和膜之燃料電池。

學理及突破創新簡述：

本研究合成側鏈型聚苯化合物並製備成高分子電解質薄膜，其側鏈帶有季銨鹽化的尾端基，使薄膜形貌順利發展出親水/疏水微觀相分離之微結構，因而具有優良的離子導電率。本研究進一步將矽氧烷交聯劑導入高分子，並運用溶液凝膠法，製備出有機無機混成之新型高分子電解質薄膜。透過 NMR 分析，完成高分子及矽氧烷交聯劑的化學結構鑑定。此有機無機混成薄膜，可進一步改善薄膜之鹼安定性、氧化裂解安定性及機械性質。本研究之兩種高分子電解質薄膜，製備成膜電極組，皆可在陰離子交換膜燃料電池中順利運作發電，具有應用潛力。

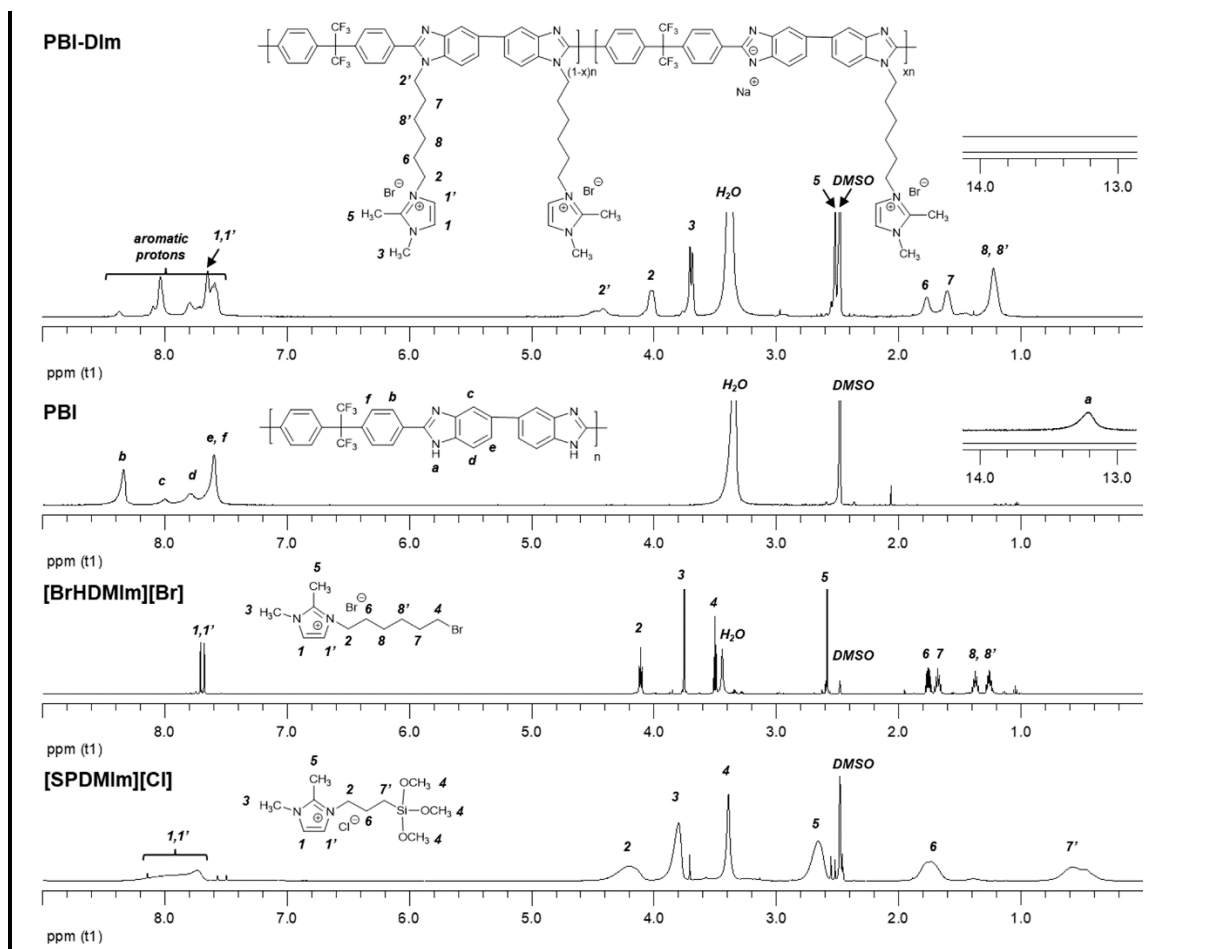


Figure 1

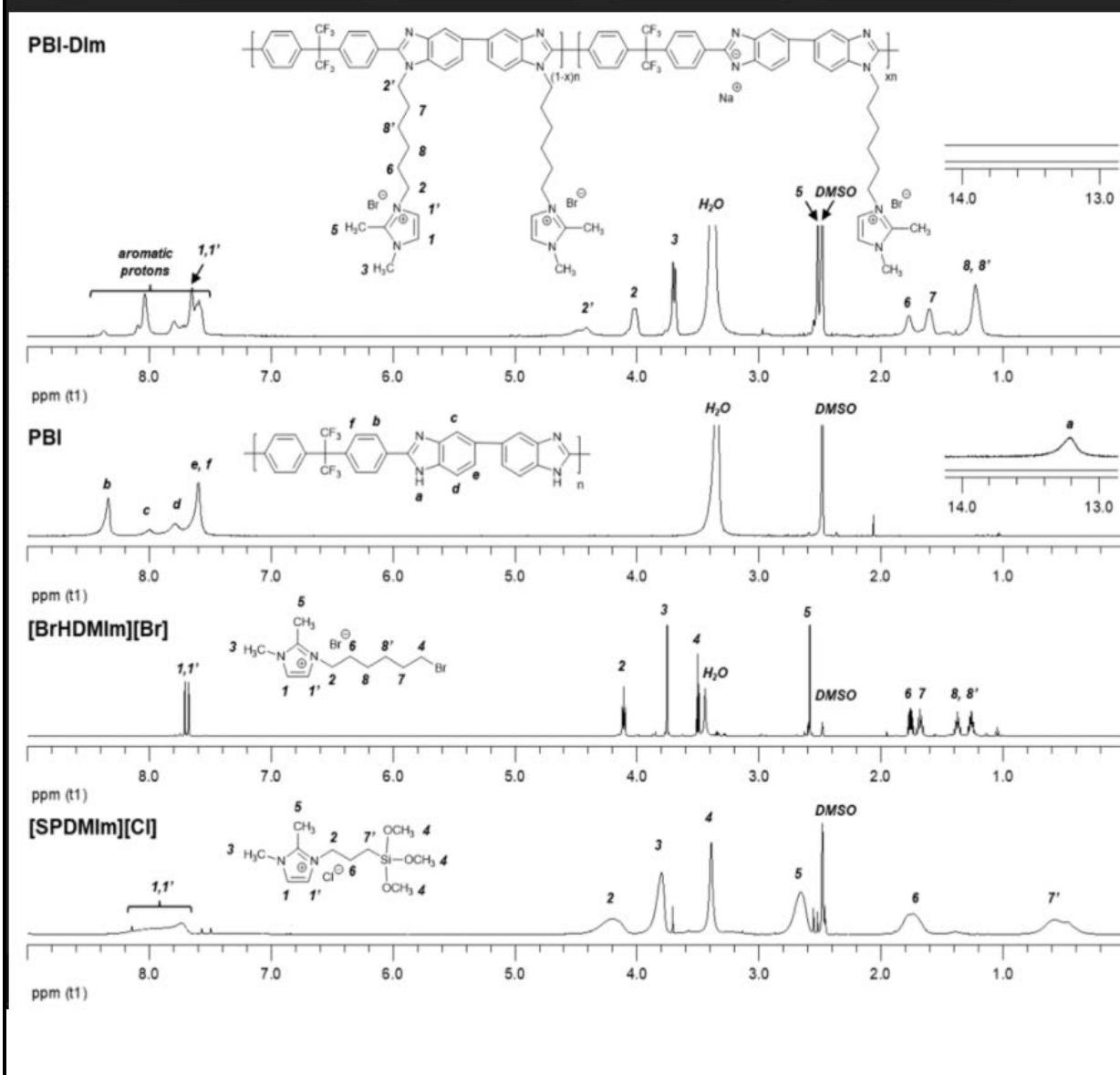
¹H NMR spectra of [SPDmIm][Cl], [BrHDMIm][Br], PBI, and PBI-DIm: Electrolytes Membranes)

[View Full-Text](#)

[Download PDF](#)

[Browse Figures](#)

[Citation Export](#)



【NMR001900】 600MHz NMR

2022 研究成果亮點：(技術員 Bi-Yun Lin 共同發表)

Synthesis and Hydrogelation of Star-Shaped Graft Copolypeptides with Asymmetric Topology
Gels 2022, 8, 366

IF:4.702

<https://doi.org/10.3390/gels8060366>

600NMR 圖譜提供於不對稱拓撲星形接枝共聚肽的合成與水凝膠化

學理及突破創新簡述：

本研究以含有伯羥基和仲羥基的聚甘油樹枝狀大分子 (PGD) 為引發劑合成星形接枝共聚肽。星形接枝多肽的水凝膠化能力、分子組裝和機械強度可以通過改變官能團和臂數來操縱非共價相互作用來調節。由於疏水性片狀官能團的堆積對 PLL 鏈的限制導致 β -折疊/轉角構象的百分比遠高於官能團的摩爾分數，有利於多肽的自組裝和水凝膠化。由於不對稱結構，與使用對稱引髮劑製備的星形接枝共聚肽相比，使用不對稱 PGD G1、G2 和 G3 作為引髮劑的星形接枝共聚肽在水環境中的包裝效率較低，而 CGCs 較高。該研究清楚地表明，多肽水凝膠的分子堆積和力學性能顯著取決於臂數、多肽鏈對稱性和接枝部分。

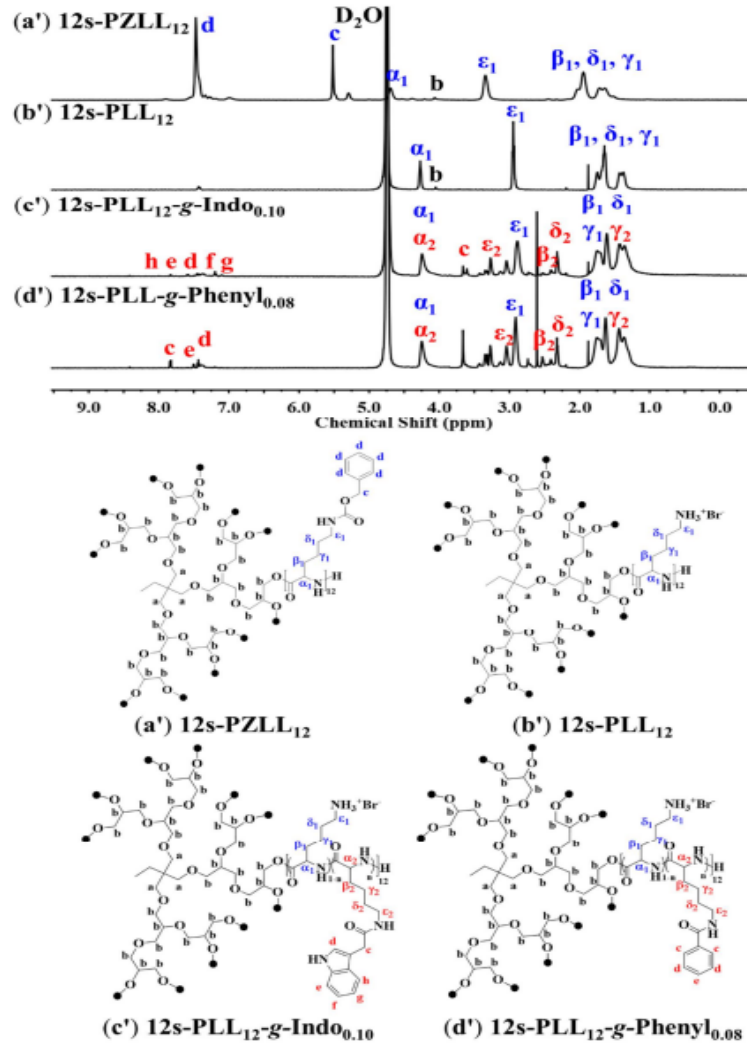


Figure 1. ^1H NMR spectra of (a') 12-armed poly(Z-L-lysine)₁₂ (12s-PZLL₁₂) in TFA- d_4 , (b') 12-armed poly(L-lysine)₁₂ (12s-PLL₁₂) in D₂O, (c') 12-armed poly(L-lysine)₁₂-*graft*-indole_{0.10} (12s-PLL₁₂-*g*-Indo_{0.10}) in D₂O, and (d') 12-armed poly(L-lysine)₁₂-*graft*-phenyl_{0.08} (12s-PLL₁₂-*g*-Phenyl_{0.08}) in D₂O. The symbols were used to represent the different protons.

六、參考文獻：

1. 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。
2. Topspin 3.2 中文導覽手冊 磊葳科技股份有限公司。
3. Topspin 2D NMR 磊葳科技股份有限公司。