

核磁気共鳴装置 NMR (TOPSPIN) 操作手順書

D TOPSPIN 1.3 処理操作

横浜国立大学機器分析評価センター

作成日	2013年 7月 8日	
手順書 No.	NMR-D-3	
作成	承認	

目次

④ TOPSPIN 1.3 基本操作 2

D TOPSPIN 1.3 処理	D-1
------------------	-----

—別冊—

① ICON-NMR 基本操作 (DRX)

A ICON-NMR 測定 (オートサンプラーなし)	A-1
----------------------------	-----

② ICON-NMR 基本操作 (AV600)

B ICON-NMR 測定 (オートサンプラーあり)	B-1
----------------------------	-----

③ TOPSPIN 1.3 基本操作 1

C TOPSPIN 1.3 測定	C-1
------------------	-----

④ TOPSPIN 1.3 基本操作 2

D TOPSPIN 1.3 処理	D-1
------------------	-----

⑤ TOPSPIN 測定法一覧

E TOPSPIN 測定法一覧	E-1
-----------------	-----

⑥ TOPSPIN 2.1 基本操作 1

F TOPSPIN 2.1 測定	F-1
------------------	-----

⑦ TOPSPIN 2.1 基本操作 2

G TOPSPIN 2.1 処理	G-1
------------------	-----

⑧ ALICE の使い方

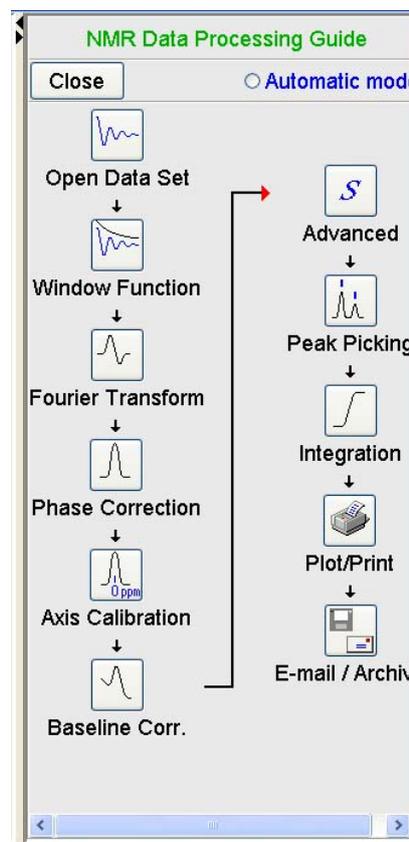
J ALICE を利用したデータの処理	J-1
---------------------	-----

D TOPSPIN 処理

フローチャート

- D-1 [A] Window Function
- D-2 [A] Fourier Transform
- D-3 [A] Phase Correction
- D-4 [A] Axis Calibration
- D-5 [A] Baseline Corr.
- D-6 Peak Picking
- D-7 [A] Integration
- D-8~9 Plot/Print

[A] と書いているものは、Automatic mode のワンクリックで対応できる。



【データセットのコピー】 D-9 Save

【データセットの検索】 D-10 find

【スペクトルの拡大／縮小】 D-11 Toolbar

【等高線の表示】 D-12 Edit contour levels

【projection (投影) スペクトルの貼り付け】 D-13 External projection

【二次元スペクトルの切り出し】 D-14 "rser"

【二次元スペクトルの位相補正】 D-15 .pk

【観測幅や照射位置の確認】

D-16 観測中心と範囲を直接求める場合

D-17 観測中心と範囲をアイコンボタンで求める場合

D-18 観測中心や選択励起周波数をカーソルで求める場合

D-19 観測中心からの差 (オフセット周波数) を求める場合

D-20 xau (自動プログラム) を使用する場合

【選択励起パルスのパルス幅の計算】 D-21

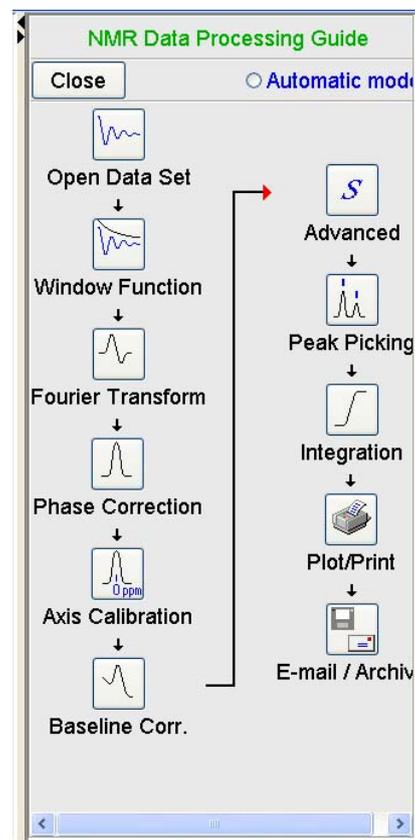
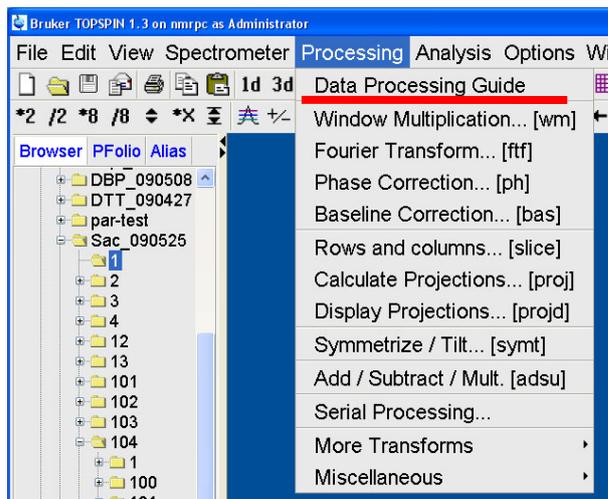
「****」で区切った項目は、特定の条件で行う作業を示す。

前頁の最後まで行なったとして以下説明する。

また、二次元NMRの処理は測定法によって若干異なるので、一次元NMRの処理をベースに説明する。

自動処理する場合は、「**xaup**」コマンドでもよい（ただし動作保証外）。印刷しない場合は、「**ap**」でもよい。

D-1 [Guide] Acquisition Guide の **To Processing** ボタンを押して、処理のガイドを表示する。



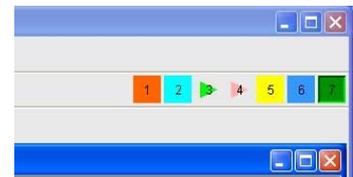
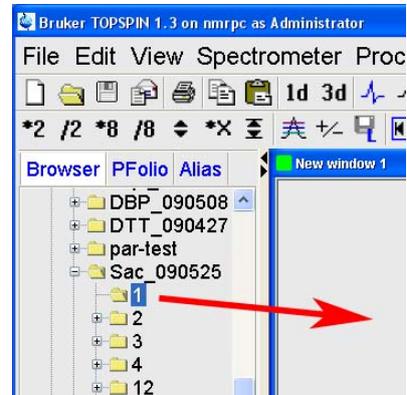
- ※ メニューの Processing-Data Processing Guide を選んでもよい。
- ※ ツールバーの **ProcGuide** ボタンでも同様。
- ※ 以下の説明は、**Automatic mode**のチェックを外した状態とする。
チェックを入れるとボタンを押した際に、自動化された操作が選ばれる。適宜使い分けるとよい。

D-2 [Guide] 処理したいファイルが開いていない場合は、**Open** **Data Set** ボタン、Ctrl+o キー、または File メニューの Open やアイコンからファイルを開く。



↓

- ※ 画面左に表示している Browser から、右のスペクトル表示画面へ、ファイルをドラッグ&ドロップした方が簡単である（ダブルクリックでもよい）。
- ※ Browser にカーソルを合わせた後、キーボード入力すると、入力した頭文字にジャンプする。
- ※ Browser からコマンドラインに戻るときは、Esc キーを押す。
- ※ 複数データが開いているときは、右図のようにスタック表示される。三角アイコンは測定中または最後の測定のリアルタイム画面を表している。



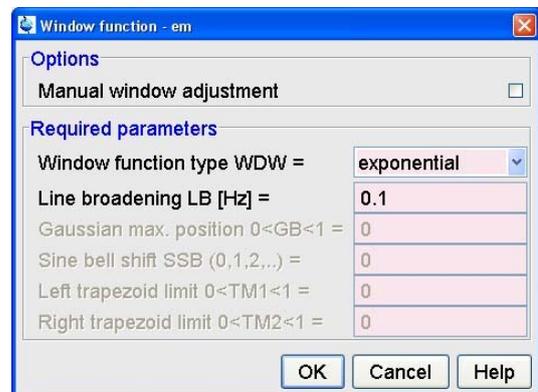
D-3 [Guide] 測定が終わったら、**Window Function** ボタンを押して、OK とする。



↓

- ※ TOPSPIN では、標準のウィンドウ関数が測定法に応じて登録されているので、そのまま OK とすればよい。ProcPars タブ (“edp”) で編集してもよい。
- ※ 一次元では“em”または“efp”コマンドでもよい。
- ※ 一次元 NMR では、一般に exponential 関数を用いることが多い。

^1H : 0.1 ~0.3 Hz 程度
 ^{13}C : 1 Hz 程度
 四極子核 : 必要なだけ



- ※ ICON-NMR や“zgef”コマンドで測定した場合、この作業は必要ない。

D-4 [Guide] **Fourier Transform** ボタンを押して、OK とする。

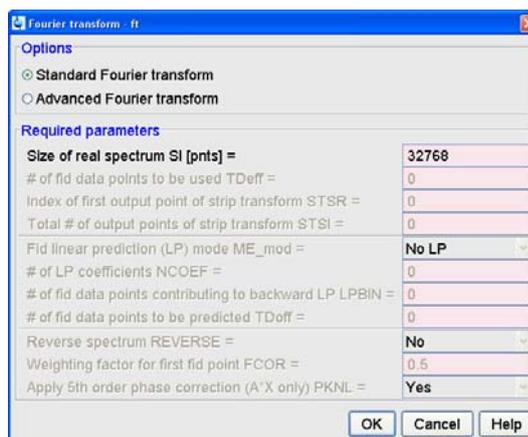


- ※ 一次元 NMR では、“ft”または“efp”コマンドでもよい。
- ※ ICON-NMR や“zgef”コマンドで測定した場合、この作業は必要ない。
- ※ 一般の二次元 NMR では“xfb”コマンドでもよい。

*******(補足)*******

下記は ProcPars タブ (“edp”) で編集してもよい (詳細は頁末を参照)。

- ※ Size of real spectrum SI [pnts] は、 2^n ポイントであり、Time domain size TD の 1/2 とする。TD は AcqPars タブで確認できる。

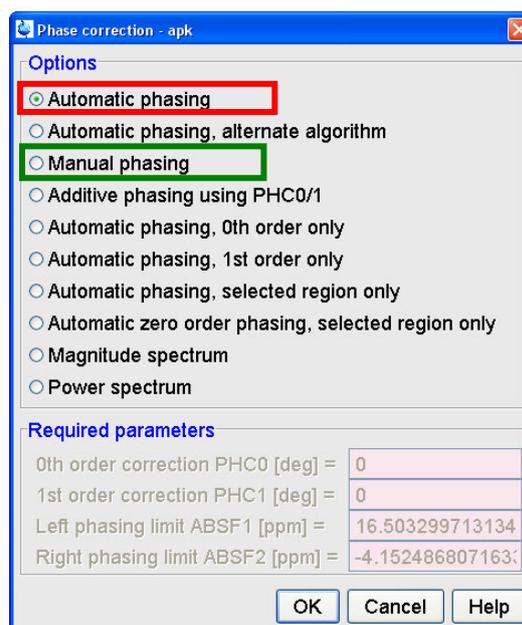


- ※ ゼロフィリングをする場合は、SI を TD より大きくする。ゼロフィリングは、デジタル分解能を上げたい場合に用いられる。ただし、ウィンドウ関数などによって FID の末端をゼロにしていることが条件である。
- ※ 線形予測 (linear prediction) をする場合は、ここで編集する。LP は二次元 NMR で分解能を上げたい場合 (forward LP) や、多核 NMR でうねり信号を低減する場合 (backward LP) に用いられる。

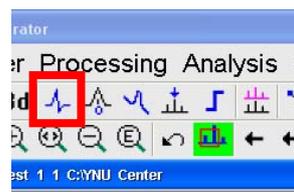
D-5 [Guide] **Phase Correction** ボタンを押して、**Automatic Phasing** を選び、OK とする。



- ※ “apk”コマンドでもよい。
- ※ 二次元でパルスプログラムに「PH」が付いているものは位相補正が必要である。二次元位



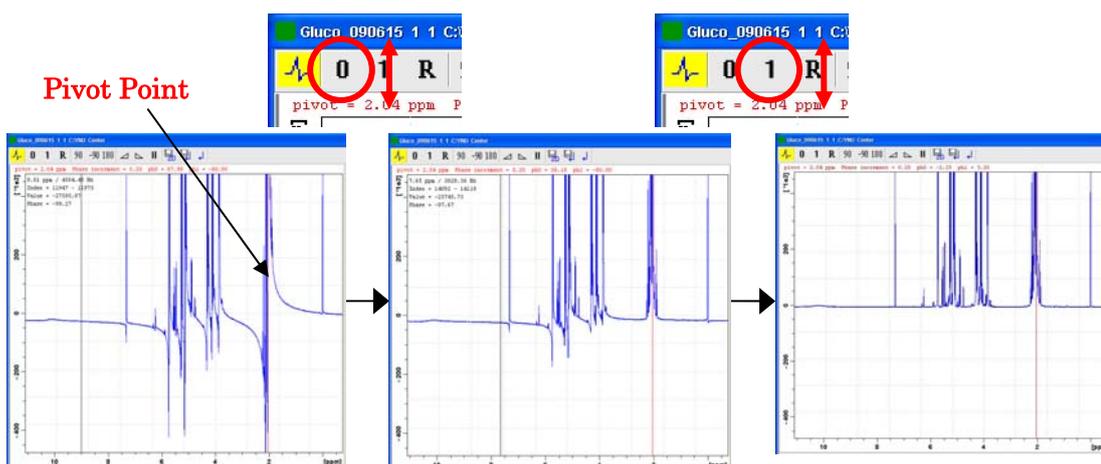
※ **Manual phasing** (下記) をする場合は、ツールバーのアイコンからでもよい。



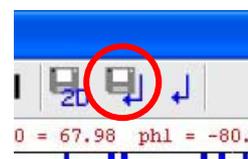
*******(補足)*******

Manual Phasing で行う場合 (一次元)

1. **Manual phasing** を選び OK とする。
2. スペクトルの位相が見易いように、適当な大きさにスペクトルを拡大する。
3. 赤い線 (**Pivot Point**) が表示されている信号の裾を見て、アイコンの「0」をクリックしながらマウスを上下に動かし、位相を合わせる。



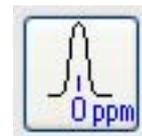
4. 赤い線から最も遠い信号の裾を見て、アイコンの「1」をクリックしながらマウスを上下に動かし、位相を合わせる。
5. **Save & Return** (右図) でモードを抜ける。



※ 保存しない場合は、**Return** アイコン (右隣) でモードを抜ける。

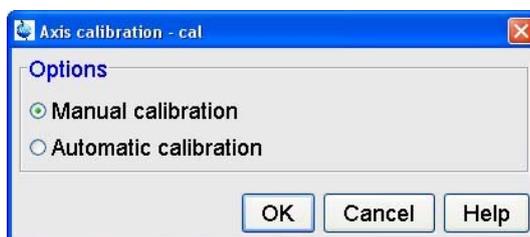
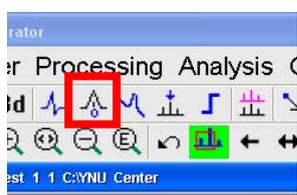
※ 赤い線 (**Pivot Point**) を変更したい場合は、カーソルを合わせて右クリックし、**Set Pivot Point** を選択する。

D-6 [Guide] 試料にTMSが入っている場合は、**Axis Calibration**ボタンを押して、**Automatic calibration**を選び、OKとする。



↓

- ※ “serf”コマンドでもよい。
- ※ TMSが入っていない場合や、間違ったシグナルに校正された場合は、**Manual calibration**で行う。ツールバーのアイコンからでもよい。
- ※ TMSから±1ppmの範囲にTMS以外の強いシグナルがある場合（シリコングリース等）は間違っアサインされるため、**Manual calibration**が必要である。また、溶媒シグナルでの補正はできないので、**Manual calibration**で行なう。



※ 主要な重水素化溶媒の化学シフト表（軽溶媒ではないので注意）

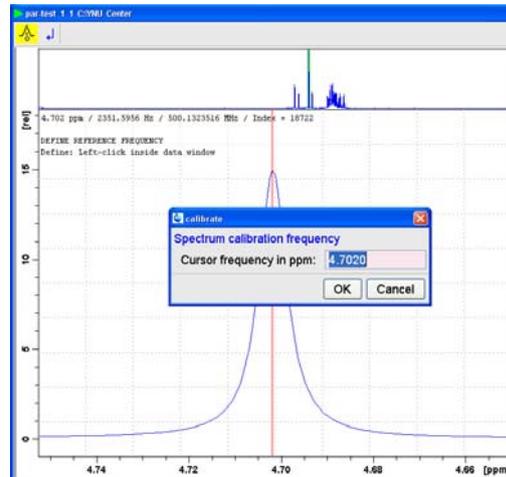
Solvent	1H shift (multi.)	13C shift(multi.)	H2O/HDO shift
Acetic Acid-d4	11.65 2.04 (5)	178.99 20 (7)	11.5
Acetone-d6	2.05 (5)	29.92 (7) 206.68 (13)	2.84 / 2.81
Acetonitrile-d3	1.94 (5)	1.39 (7) 118.69	2.12
Benzene-d6	7.16	128.39 (3)	0.4
Chloroform-d1	7.24	77.23 (3)	1.55
Cyclohexane-d12	1.38	26.43 (5)	0.80
Deuterium oxide	4.81		
Dichloromethane-d4	5.32 (3)	54 (5)	1.52
Diethylether-d10	3.34 (m) 1.07 (m)	65.3 (5) 14.5 (7)	
N,N-Dimethylformamide-d7	8.03 2.92 (5) 2.75 (5)	163.15 (3) 34.89 (7) 29.76 (7)	3.45
Dimethyl sulfoxide-d6	2.50 (5)	39.51 (7)	3.3
1,4-Dioxane-d6	3.53 (m)	66.66 (5)	2.4
Ethanol-d6	5.29 3.56 1.11	56.96 (5) 17.31 (7)	5.2
Methanol-d4	4.87 3.31 (5)	49.15 (7)	4.86
Pyridine-d5	8.74 7.58 7.22	150.35 (3) 135.91 (3) 123.87 (3)	4.97
Tetrahydrofuran-d8	3.58 1.73	67.57 (5) 25.37 (5)	2.42
Toluene-d8	7.09 (m) 7.00 6.98 (m) 2.09 (5)	137.86 129.24 (3) 128.33 (3) 125.49 (3) 20.4 (7)	0.45
2,2,2-Trifluoroacetic Acid-d1	11.50	164.2 (4) 116.6 (4)	11.5
2,2,2-Trifluoroethanol-d3	5.02 3.88 (4x3)	126.3 (4) 61.5 (4x5)	5

* Room temp.

*******(補足)*******

Manual calibration で行う場合

1. 合わせたいピーク（TMS または溶媒）を拡大する。
2. Manual calibration モードにし、先端にカーソルを合わせて左クリックする。
3. TMS または溶媒の化学シフトを入力する（二次元の場合は、一次元スペクトルから読み取った化学シフトを入力する）。

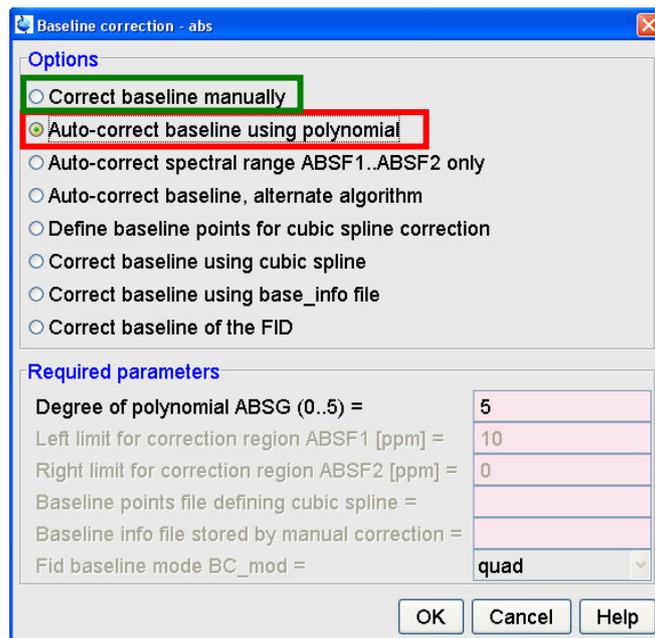
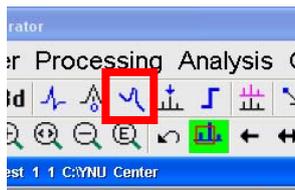


D-7 [Guide] ベースライン補正をする場合は、**Baseline Corr.** ボタンを押して、**Auto-correct baseline using polynomial** を選び、OK とする。

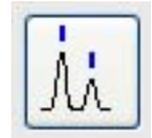


↓

- ※ “abs”コマンドでもよい。
- ※ 積分を取らない場合は、ベースライン補正をしなくてもよい。
- ※ 四極子の多核 NMR の場合、ベースライン補正よりも Window 関数や後方線形予測 (BLP) の処理で解決した方がよい。
- ※ ブロードな信号はベースライン補正で消えてしまうことがあり、注意が必要である。
- ※ マニュアルでベースライン補正する場合は、**Correct baseline manually** で行う。ツールバーのアイコンでもよい。



D-8 [Guide] **Peak Picking** ボタンを押して、Auto-Pick peaks on displayed spectrum region または on full spectrum を選び、OK とする。

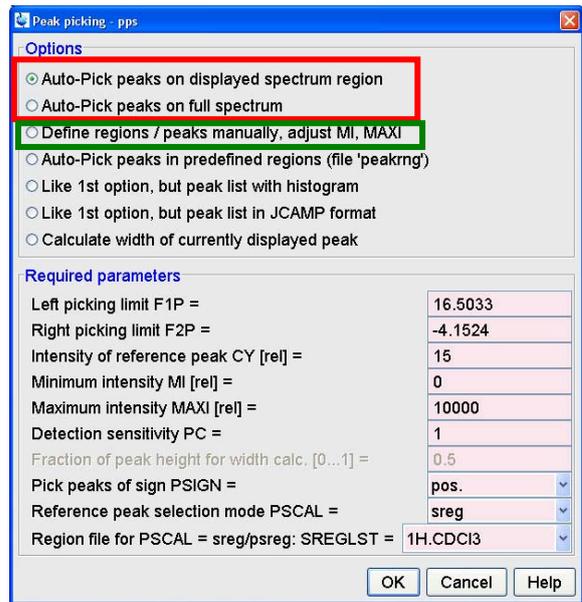
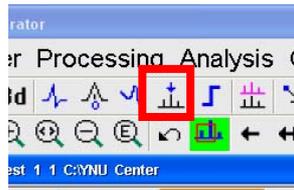


↓

※ 信号の数が多すぎる場合は、ピークピッキングを行う最低レベルを縦軸から読み取り、Minimum intensity MI [rel] を入力してピークの数減らす。また、Detection sensitivity PC を上げると複雑な分裂のピーク数が減少することがある。

※ “pps” または “pp” コマンドでもよい。

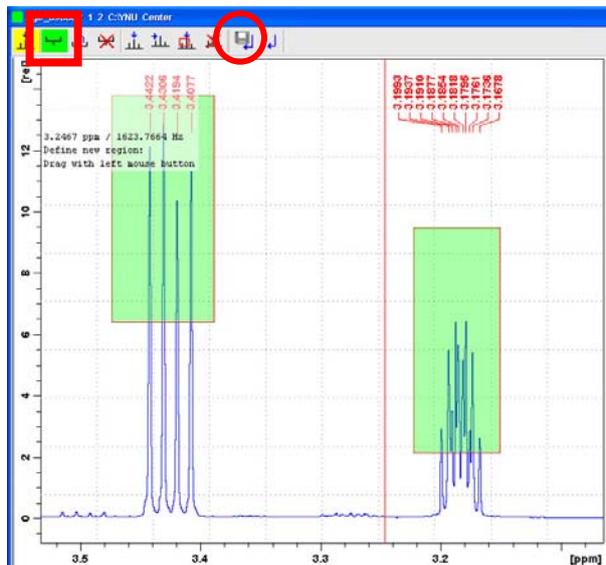
※ マニュアルでピークピッキングする場合は、**Define regions / peaks manually, adjust MI, MAXI** で行う。ツールバーのアイコンでもよい。



***** (補足) *****

Define region / peaks manually で行う場合

1. picking を行なうスペクトル領域を拡大する。
2. 右図アイコン (□) をハイライト表示 (緑) にする。
3. ピークが枠内に入るようにマウスでクリック&ドラッグする。
4. 必要な部分を繰り返し、終わったら Save & Return (○) する。

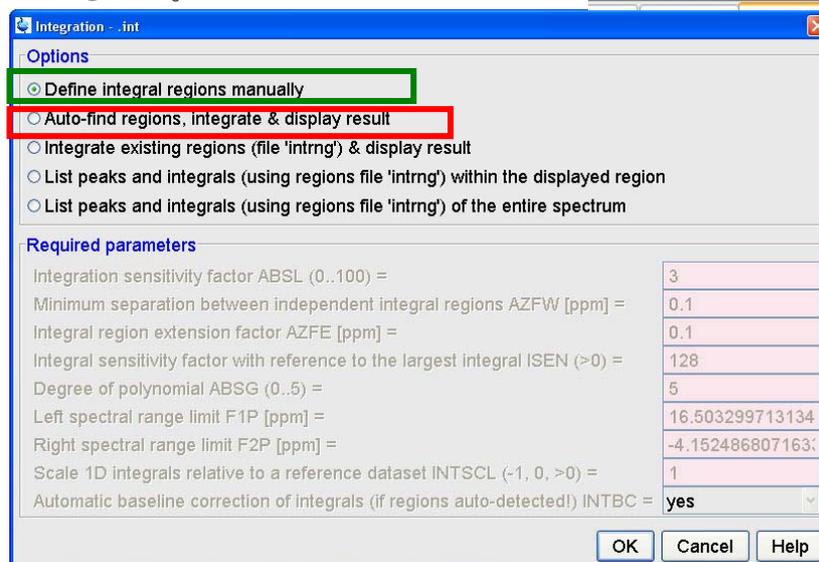
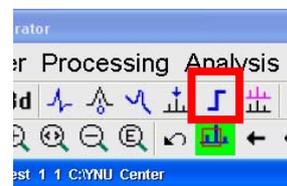


D-9 [Guide] **Integration** ボタンを押して、積分を取る。自動で行う場合は、**Auto-find regions** を選ぶ。マニュアルで行なう場合や編集する場合は、**Define integral regions manually** を選び、OK とする。



↓

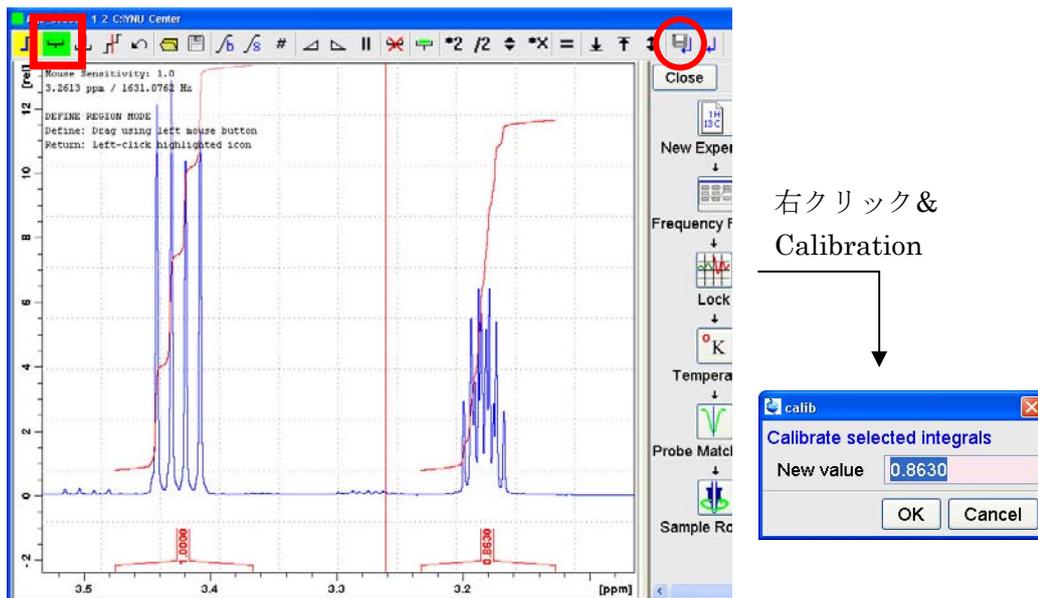
- ※ ¹³C 測定 (Complete decoupling を行なっている場合) では行なわない。
- ※ Define integral regions manually はツールバーのアイコンでもよい。



*******(補足)*******

Define integral regions manually で行う場合

1. Integration を行なうスペクトル領域を拡大する。
2. 下図アイコン (□) をハイライト表示 (緑) にする。
3. 積分範囲をマウスでクリック & ドラッグする。
4. 積分の基準値を合わせたいシグナルにマウスカーソルを合わせ、右クリックする。
5. 右クリックメニューの Calibration を選び、New value に希望の積分値を入力し、OK とする。
6. 必要な部分を繰り返し、終わったら Save & Return (○) する。

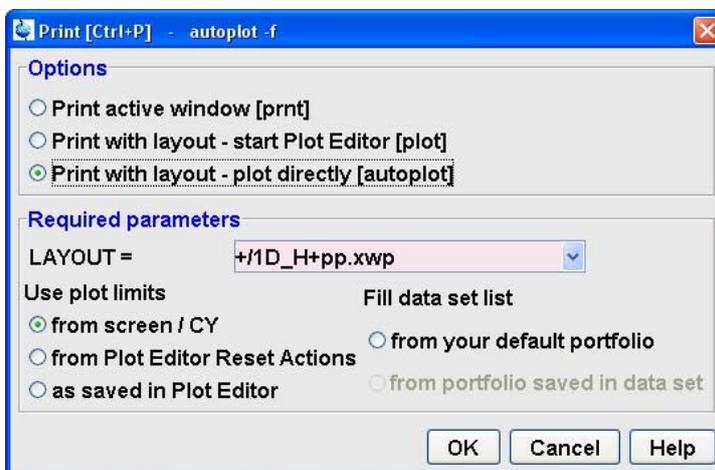


D-10 [Guide] 印刷する場合は、Plot/Print ボタンをクリックして希望のレイアウトを選ぶ (Ctrl+p キーでもよい)。



↓

- Print active window [prnt]: 現在の画面をそのまま印刷
- Print with layout – start Plot Editor [plot]: プロットエディターを起動
- Print with layout – plot directly [autoplot]: プロットエディター書式で直接印刷
- ※ []内のコマンド入力でもよい。
- ※ レイアウトファイルを変更する場合は、LAYOUT を選択する。
- ※ XWINNMR では“xwp”を用いる
- ※ 使い方の詳細は、別途手順書を参照のこと。



***** (補足) 以降、処理方法の補足とする *****

【データセットのコピー】

D-11 データセットのコピーは、Save アイコン、Ctrl+s キー、または各コマンドで行なう。

Copy data set to a new destination: “wrpa”

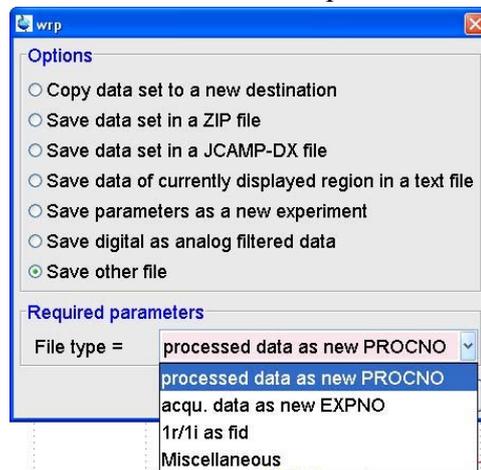
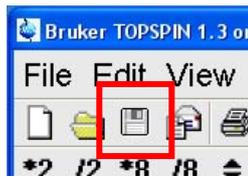
→ ファイル名、EXPNO、PROCNO を変更して保存

Save other file – processed data…: “wrp”

→ 同じ EXPNO に新しい PROCNO を作って保存

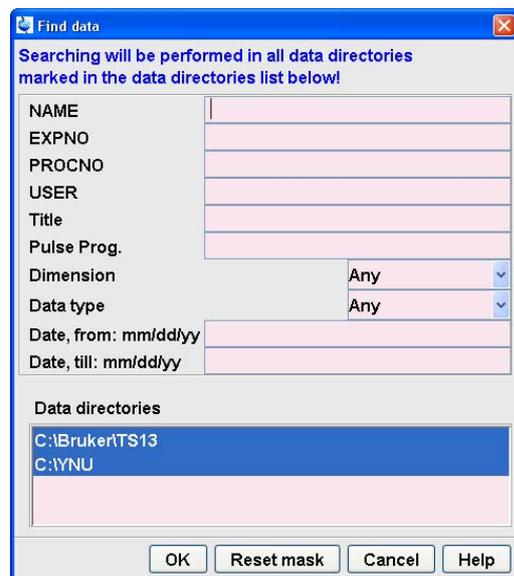
Save other file – acqu. data…: “wra”

→ 同じファイルに新しい EXPNO を作って保存 (processed data なし)



【データセットの検索】

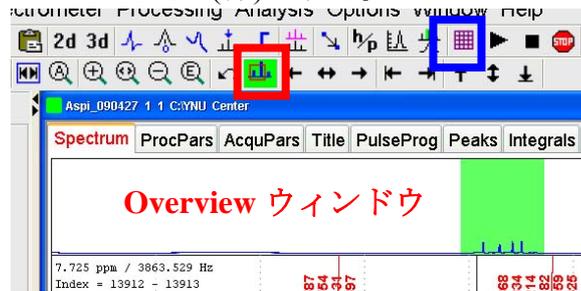
D-12 データセットの検索は、“find” コマンド、Edit – Find Data メニュー、または Ctrl+f キーから行なう。



【スペクトルの拡大／縮小】

D-13 スペクトルの拡大と縮小は、主にツールバーとマウスを使って行なう。

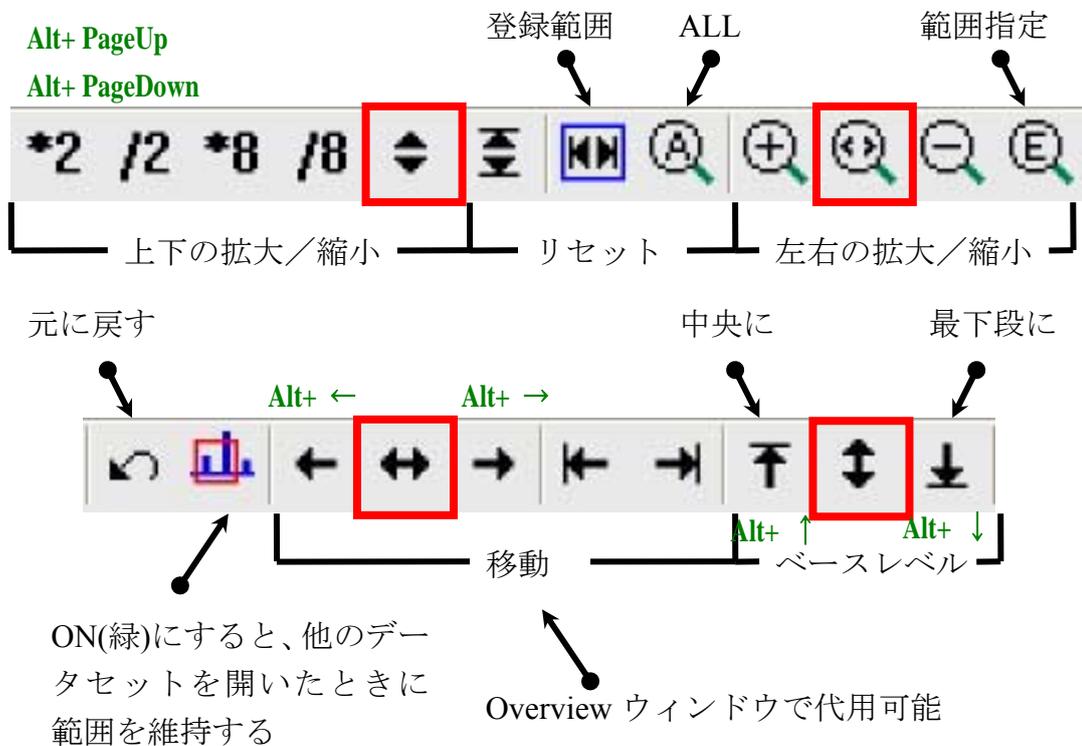
Overview ウィンドウを表示するときは、赤枠アイコンを ON(緑)にする。



グリッドを表示するときは、青枠アイコンを押すと、なし → ppm 間隔で固定 → 表示範囲で固定 → と切り替わる。

ツールバーの使い方

赤い四角で囲ったアイコンは、マウスをクリックしながら上下左右に動かして操作する。



【等高線の表示】

D-14 二次元 NMR の等高線表示は、以下のように調整する。印刷の自動処理を行なう場合は必ず調整すること。

1. 必要な信号が全て見えるように、拡大縮小ツールで最も低い等高線の高さを調整する。
2. Edit contour levels アイコンをクリックする。
3. 負位相が不要な場合は Contour level sign を Positive にする。正負の位相が必要な場合（DQF-COSY、NOESY 等）は Positive & Negative にする。
4. 等高線の密度を Level increment（一段階ごとの倍数）で調整する（数が小さい方が細かい）。
5. Number of levels で等高線の数を指定する。数が少ないとピークトップが見えにくくなる。Level increment を下げた場合は Number of levels を大きくするとよい。
6. Fill をクリックする（Fill を押さないと適用されません）。
7. Apply または OK をクリックする。



techA_090706 11 1 C:\YNU Center

1	1026756.5	0.0
2	1437459.1	0.0
3	2012442.7	0.0
4	2617419.8	0.0
5	3944387.8	0.0
6	5522142.9	0.0
7	7731000.0	0.0
8	10823400.0	0.0
9	15152760.1	0.0
10	21213864.1	0.0

Required parameters

Calculation method

Multiply with increment
 Add increment

Contour level sign

Positive & Negative
 Positive
 Negative

	Positive	Negative
Base level	1026756.5	-1026756.5
Level increment	1.400	1.800
Number of levels		16

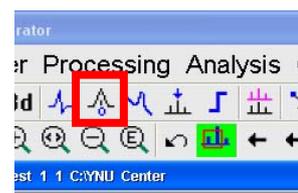
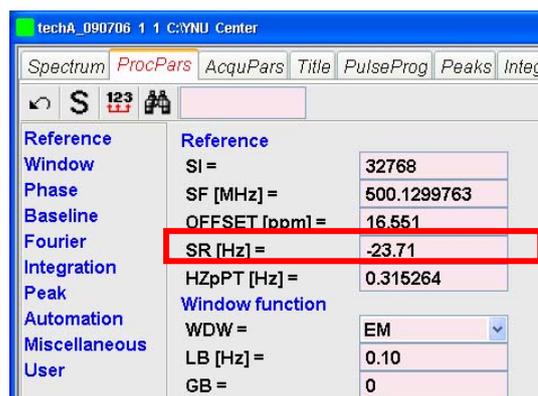
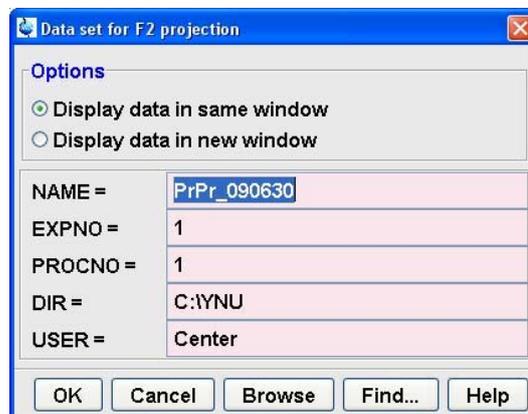
Fill Clear Apply

OK Cancel

【projection (投影) スペクトルの貼り付け】

D-15 二次元スペクトルに高分解能の一次元スペクトルを投影図 (projection) として貼り付ける場合は、以下のように行う。"edc2" コマンドで登録してもよい。

1. 二次元スペクトルの上に F2 側、左に F1 側の投影スペクトルが表示されている。
2. 希望の投影スペクトル上で右クリックし、External projection を選ぶ。
3. スペクトルの場所を指定し、OK する (ブラウザで探す場合は Browse ボタンをクリックする)。
4. 簡易に化学シフト補正 (Calibration) する場合は、まず一次元スペクトルを開く。
5. ProcPars タブを開き、「SR」の値を記録する。
6. 二次元スペクトルを開き、一次元スペクトルで記録した SR の値を二次元スペクトルの各投影スペクトル (F2、F1) に入力する。
7. 精密に化学シフト補正する場合は、一次元スペクトルの読み易いシグナルの化学シフトを記録し、Manual calibration を行う。



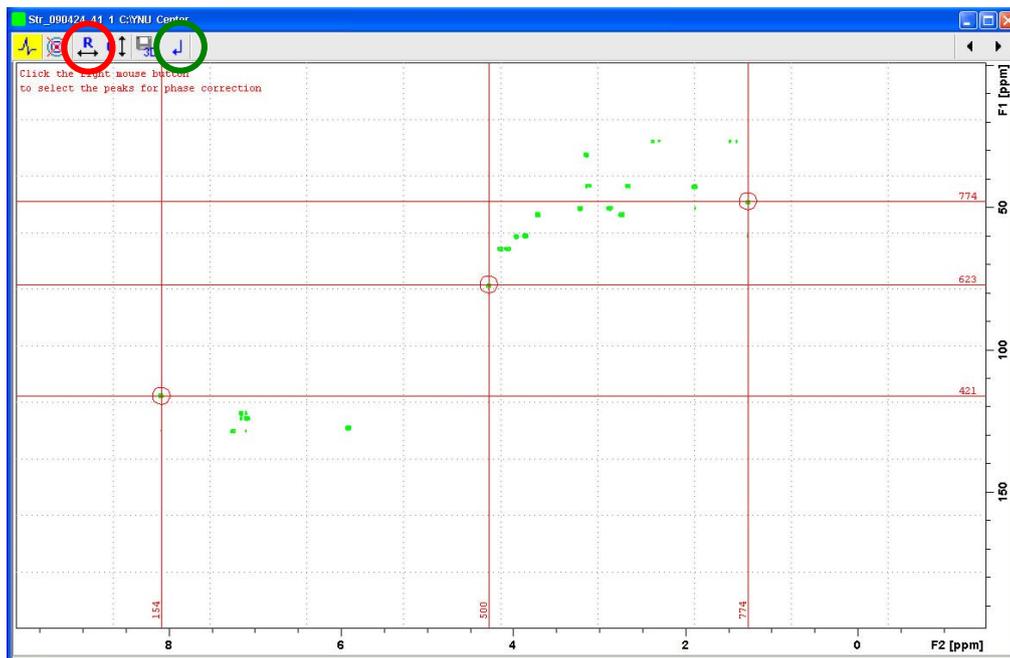
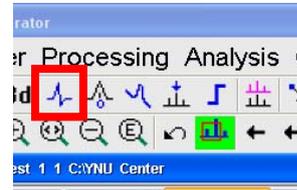
【二次元スペクトルの切り出し】

D-16 位相合わせや S/N 比の確認のため、二次元スペクトルから一枚の FID スペクトルだけを取り出す場合は、"rser" コマンドを実行する。スペクトルのカラム数を選び、保存場所 (通常 999) を指定する。作業が終わったら **2d** アイコンをクリックする。

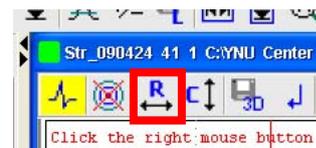
【二次元スペクトルの位相補正】

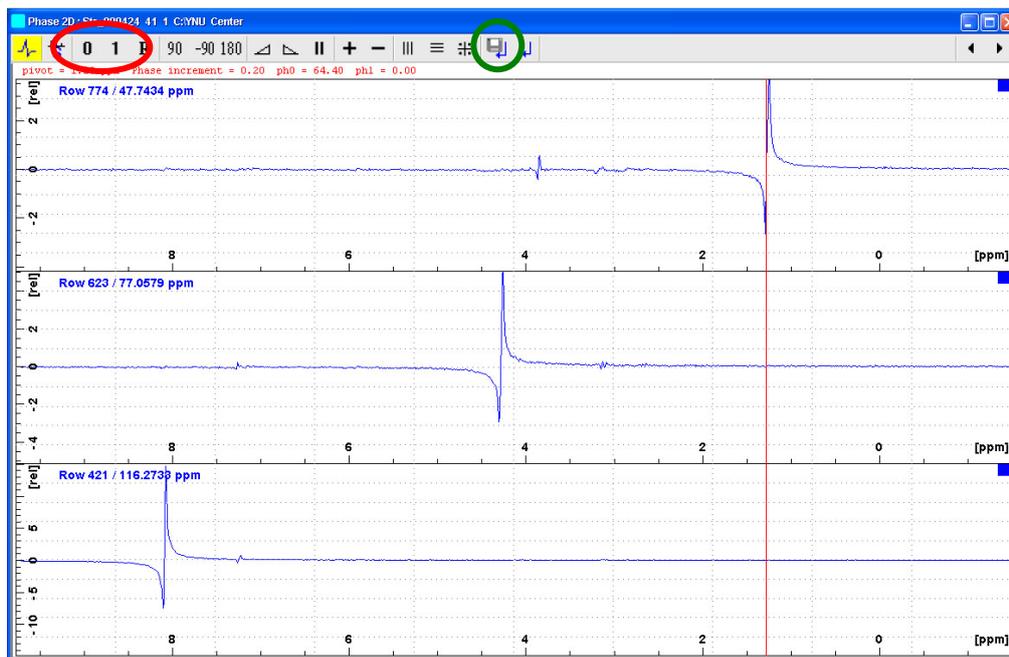
D-17 二次元 NMR で位相補正する場合は以下のように行なう。

1. マニュアルの位相補正モードにする。
2. 下図のように、F2（横軸）側の右端、左端、中央付近にある信号に対してそれぞれ右クリックし、Add を選択する（線の高さが合っていれば左右は合わせなくても良い）。



3. Rアイコン（右図）をクリックすると、「2」で設定した3箇所の切り出しスペクトルが表示される。



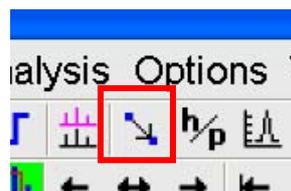


4. (最も大きい信号に赤い線が表示されるので、不適切な信号(溶媒など)に合っていたら、適切な信号の位置で右クリックし、Set Pivot Pointを選択する。)
5. 赤い線が表示されている信号を見ながら、アイコンの「0」をクリックしたまま、マウスを上下に動かして位相を合わせる。
6. 赤い線から離れた信号の位相が合っていない場合は、アイコンの「1」をクリックしたまま、マウスを上下に動かして位相を合わせる (合っていた場合は変えなくてよい)。)
7. Save & Return アイコンを押して画面を戻す。
8. F1 (縦軸) 側の位相が合っていない場合は、C アイコンをクリックしてスペクトルを切り出し、F2 側と同様に「4」～「7」を行い位相を合わせる。
9. Return アイコンを押して画面を戻す。

【観測幅や照射位置の確認】

D-18 観測中心と範囲を直接求める場合

1. 求めたい範囲より少し広めにスペクトルを拡大する。
2. グリッドを『表示範囲で固定』（10のグリッド）にする。
3. グリッドの中心（左右から5本目）にカーソルを合わせ、化学シフトをカーソルガイド（スペクトル左上）から読み取る。
4. 右図アイコンをクリックし、観測幅としたいスペクトルの始点から終点をカーソルで指定する（画面外にカーソルが出るとアイコンが解除される）。
5. 表示された化学シフト範囲を読み取る。
6. 設定を変更したいデータセットを開く。
7. 読み取った観測中心は、“**eda**”を開いて O1/O2 に直接入力する（“**o1p**”や“**o2p**”コマンドを実行して入力でもよい）。
8. 読み取った観測幅は、“**eda**”を開いて直接入力する（“**sw**”コマンドを実行して入力してもよい）。



D-19 観測中心と範囲をアイコンボタンで求める場合

※ この方法は、パラメータファイルが書き換わるため、新たにデータセットを作った方がよい。

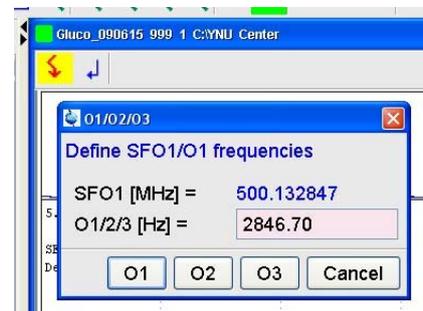
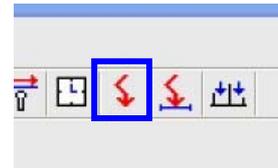
1. 測定したデータセットのコピーを作る（“**wrpa**”コマンドでもよい）。
2. コピーしたデータを開く（“**re**”コマンドでもよい）。
3. 求めたい範囲にスペクトルを拡大する。
4. 右図赤枠のアイコンをクリックする。
5. 表示された値を読み取る（Ctrl+C と Ctrl+V でメモ帳に貼り付けてもよい）。
6. 設定を変更したいデータセットを開く。
7. 読み取った観測中心は、AcquPars タブを開いて SFO1/SFO2 に直接入力する（“**o1**”や“**o2**”コマンドを実行して入力してもよい）。
8. 読み取った観測幅は、“**eda**”を開いて直接入力する（“**sw**”コマンドを実行して入力してもよい）。



D-20 観測中心や選択励起周波数をカーソルで求める場合

※ この方法は、パラメータファイルが書き換わるため、新たにデータセットを作った方がよい。

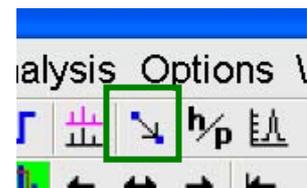
1. 測定したデータセットのコピーを作る (“**wrpa**”コマンドでもよい)。
2. コピーしたデータを開く (“**re**”コマンドでもよい)。
3. 求めたい範囲にスペクトルを拡大する。
4. 右図青枠のアイコンをクリックする。
5. 設定したいシグナルにカーソルを合わせ、クリックする。
6. ウィンドウが開くので、O1~O3のうち、設定したいものをクリックする。



D-21 観測中心からの差（オフセット周波数）を求める場合

※ この方法は、パラメータファイルが書き換わるため、新たにデータセットを作った方がよい。

1. 測定したデータセットのコピーを作る (“**wrpa**”コマンドでもよい)。
2. コピーしたデータを開く (“**re**”コマンドでもよい)。
3. グリッドを表示範囲で固定する。
4. 赤枠アイコンで ALL リセットする。
5. 中心からの差を求めたいシグナルが見えるように、青枠アイコンでスペクトルの中心を変えずに拡大する。
6. 緑枠アイコンをクリックし、シグナルから中心までをカーソルの始点または終点とする。
7. 表示された間隔を求め、オフセット周波数のパラメータに登録する。ただし、中心から右側は負、左側は正になる。



D-22 xau (自動プログラム) を使用する場合

※ この方法は、XWIN-NMR でも利用できる。

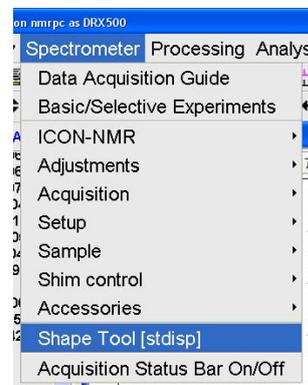
1. 一次元スペクトルを測定する。
2. 処理データをコピーする (“wrp”コマンドでもよい)。
3. 処理データを開く (“re”コマンドでもよい)。
4. 求めたい範囲の積分を取る。
5. 異種核二次元のときは、多核一次元スペクトルでも同様に 1~4 の作業を行う。
6. 二次元用データセットを作り、パラメータファイルを読み込む。
7. “edc2”コマンドを実行し、F2(左)と F1(右)に対応する一次元スペクトルを設定する。
8. 同種核二次元は”getlcosy”、異種核二次元で F2 側だけ設定するときには”getlinv”、F2/F1 側を設定するときには”getlxhco”コマンドを実行する。

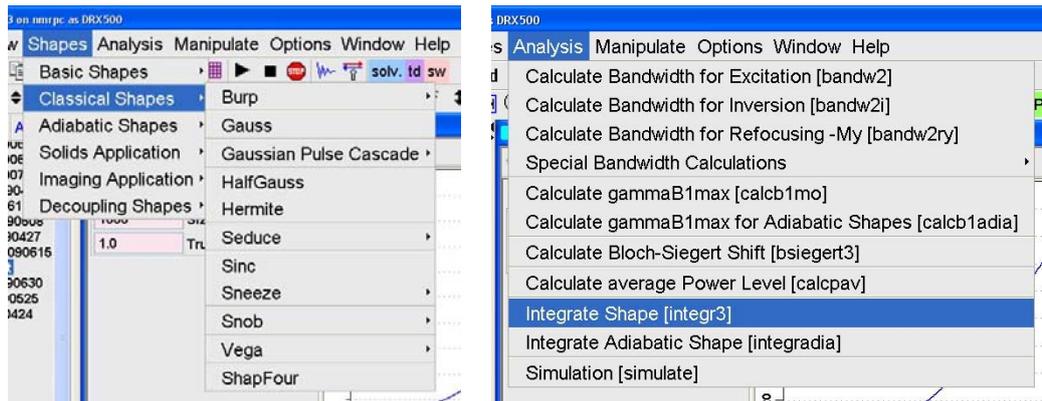


【選択励起パルスのパルス幅の計算】

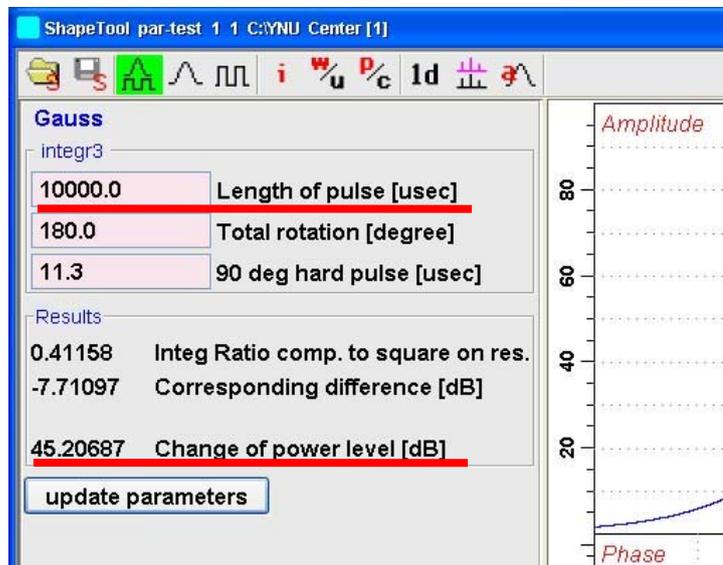
D-23 二次元 NMR を一次元化したスペクトルを測定する場合に利用する選択励起パルス (ソフトパルス) は、以下のように計算によっておよそのパルス幅を求めることができる。

1. 選択励起に用いる核のハードパルス幅を求める。よく調整された装置では、ProsolPars ボタンを押したときに設定されるデフォルト値でよい。観測核のハードパルスは、P1 がパルス幅、PL1 が出力である。
2. “stdisp” プルダウンメニューの Spectrometer - Shape Tool を起動する。
3. 用いるソフトパルスを Shapes メニューから選ぶ。





4. “**integr3**” Analysis – Integrate Shape をクリックする。



5. Length of pulse [μsec] にソフトパルスのパルス幅（マイクロ秒）を設定する。
6. ソフトパルスが何度パルスであるかを入力する（測定法に依存）。
7. 90 deg hard pulse [μsec] に(1)で求めたハードパルス幅を入力する。
8. 各設定をしたら Enter キーを押して確定する。
9. Change of power level [dB]の値を記録し、(1)で求めたハードパルス出力を足し合わせ、ソフトパルスのパルス出力を求める。
 例) $PL1 = -3$ 、Change of power level = 50 のとき、ソフトパルス出力は 47 となる（パルス幅は Length of pulse の値）。
10. さらに正確に調整するならば、ソフトパルスのパルス幅と出力を用いて 90° パルスを求める。その際、PULPROGを**selzg**にしてソフトパルスを設定してから測定を行なう。