

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет естественных наук
Кафедра общей химии

Компьютерная обработка данных
эксперимента ЯМР

для студентов 2 и 4 курса
факультета естественных наук
специальности «Химия»

Новосибирск
2011

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов 2-го и 4-го курса ФЕН специальности «Химия», проходящих специализированный курс «ЯМР-практикум», а так же использующих метод ЯМР при выполнении дипломных проектов. Содержит описание работы с основными программами по обработке ЯМР-спектров.

Составители:

доц. И. В. Ельцов

2-е издание, исправленное.

© Новосибирский государственный
университет, 2011

Содержание

Содержание	3
Введение	4
Общепринятые сокращения и команды.	5
Общие подходы к обработке спектров ЯМР.	6
Основные программы для обработки ЯМР-спектров.	9
Программа XWinNMR	10
1. Интерфейс.	10
2. Файловая структура.	11
3. Меню.	13
4. Панель инструментов и управление.	16
5. Предварительная обработка.	18
6. Обработка спектра.	21
7. Печать спектра.	30
Программа SpinWorks.	40
1. Интерфейс.	40
2. Обработка спектра.	40
Программа Win-NMR.	46
1. Интерфейс.	46
2. Обработка спектра.	46
Программа Nuts.	55
1. Интерфейс.	55
2. Обработка спектра.	56
Приложение 1. Изотопы элементов, исследуемые методом ЯМР.	65
Приложение 2. Растворители для исследования ПМР	68
Список литературы	70

Введение

Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) возник в конце 40-х годов XX века и долгое время был предметом исследований преимущественно физиков. Только в 60-х годах метод ЯМР начал применяться в химии и вскоре занял одно из основных мест среди физико-химических методов анализа состава и строения веществ. В конце 70-х годов произошел значительный прорыв в спектроскопии в целом и в спектроскопии ЯМР в частности. Причиной этого явилось, во-первых, создание магнитов на основе сверхпроводников, а во-вторых, использование преобразования Фурье для анализа спектра. В результате в настоящее время спектроскопия ядерного магнитного резонанса превратилась из специфического мало востребованного предмета в широко используемый рабочий инструмент химика. Благодаря высокой чувствительности современных приборов, для исследования методом ЯМР доступны практически все элементы таблицы Менделеева. В приложении 1 в конце данного пособия приведен список изотопов элементов, обладающих ненулевым спином ядра. Соответственно все из них можно использовать для анализа соединений. Это делает ЯМР не только рабочим инструментом химика-органика, но позволяет использовать метод в различных областях химии: в катализе, неорганическом синтезе, исследовании твердых объектов (для этого используются специальные твердотельные ЯМР-спектрометры). Конечно, как и любой другой метод, спектроскопия ЯМР не является абсолютным инструментом. Для получения качественного спектра важны и содержание исследуемого изотопа, и его чувствительность (эти параметры так же приведены в прил. 1), и много других факторов. Но, тем не менее, не смотря на эти сложности, метод ЯМР на сегодняшний день занял прочное место среди физико-химических методов анализа и позволяет решать самые сложные научные задачи.

Рис. 1. Современный ЯМР-спектрометр.



Как и в любом другом физическом методе исследования, для того, чтобы воспользоваться результатами спектроскопического анализа,

необходимо научиться с ними обращаться: уметь обрабатывать и интерпретировать спектры и делать из результатов соответствующие выводы. По основам принципа ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонанса существует большое количество учебников, книг и учебно-методических материалов [1-6], выпущенных и за рубежом, и у нас в стране, и даже в стенах нашего университета. Поэтому данное пособие не ориентировано на рассмотрение основ магнитного резонанса. Однако на сегодняшний момент ощущается нехватка в материалах, помогающих начинающему химику научиться обрабатывать результаты эксперимента ЯМР. Именно эту цель поставили перед собой авторы данного пособия.

В настоящий момент существует достаточно большое количество программ для обработки спектров ЯМР, начиная от профессиональных, разрабатываемых, как правило, производителями спектрометров и служащих не только для обработки спектров, но и для управления самим спектрометром, и заканчивая достаточно простыми, но содержащими все необходимые инструменты для того, чтобы получить из спада свободной индукции (о нем мы расскажем немного ниже) спектр исследуемого соединения. Мы специально не называем второй класс программ любительскими, так как даже в этих программах требуется понимание того, что и как необходимо сделать. Именно этому и посвящено данное пособие.

Общепринятые сокращения и команды.

FID (сокр. от англ. Free Induction Decay) – спад свободной индукции

FT (сокр. от англ. Fourier Transform) – преобразование Фурье

ЕМ (сокр. от англ. Exponential Multiplication) – экспоненциальное умножение

GM (сокр. от англ. Gaussian Multiplication) – гауссово преобразование

ТМ (сокр. от англ. Trapezoidal Multiplication) – трапециидальное преобразование

LB (сокр. от англ. Line broadening factor) – фактор уширения линии

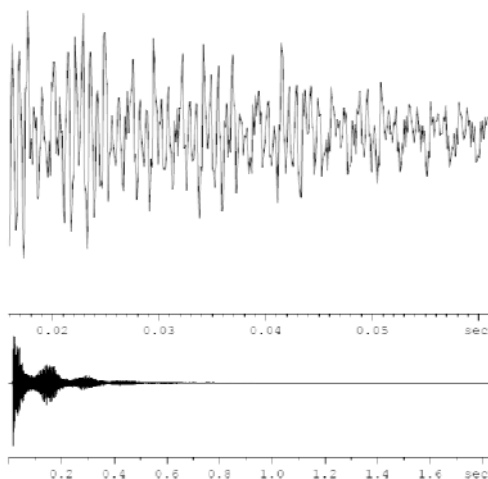
GB (сокр. от англ. Line broadening factor) – фактор уширения линии

ppm – миллионная доля, величина, характеризующая положение сигнала в спектре ЯМР.

Общие подходы к обработке спектров ЯМР.

В первую очередь стоит сразу сказать, что результаты эксперимента ЯМР представляются спектрометром в виде спада свободной индукции (FID - сокр. от англ. Free Induction Decay) (рис. 2.). Мы намеренно приводим международную аббревиатуру, т.к. все рассматриваемые в дальнейшем программы не имеют русской локализации и все пункты меню и информация в них приводится на английском языке. Во время проведения эксперимента образец облучается радиочастотным полем, имеющим не фиксированную частоту, а какой-то набор частот. Диапазон этих частот определяется до начала эксперимента в зависимости от исследуемого ядра и поставленной задачи. В зависимости от своего химического окружения ядра поглощают определенную резонансную частоту, переходя в возбужденное по ядерному спину состояние и приобретая поперечную намагниченность. После отключения радиочастотного поля спины ядер постепенно возвращаются (релаксируют) в основное состояние. Именно изменение поперечной намагниченности и регистрирует спектрометр ЯМР. Величина поперечной намагниченности изменяется со временем в связи с осцилляцией ядерного спина одновременно вокруг осей постоянного и переменного магнитного полей (гармоническая функция) и с релаксацией спина (уменьшение амплитуды). В результате FID представляет собой набор затухающих гармонических функций, частота которых зависит от резонансных частот ядер.

Рис. 2. Спад свободной индукции (FID).



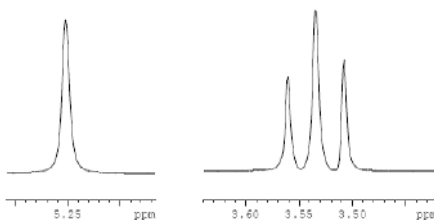
Так же стоит отметить особую шкалу, применяемую в спектроскопии ЯМР. Резонансная частота ядра меняется в зависимости от того, какое поле создает магнит ЯМР. Поэтому, если использовать частотное (Гц) представление шкалы, очень сложно сравнивать спектры, полученные на спектрометрах с разной рабочей частотой. В связи с этим в спектроскопии ЯМР используется собственная безразмерная шкала, положение сигнала в которой (химический сдвиг) измеряется в миллионных долях (м.д. или ppm). Рассчитывается она по формуле: $\delta = (\nu - \nu_0)/H$, где ν – резонансная частота сигнала, ν_0 – резонансная частота стандарта, H – рабочая частота спектрометра.

Теперь рассмотрим общий подход к обработке полученного FID. На первой стадии обработки спектра идет редактирование спада свободной индукции. Эта процедура не является обязательной, но зачастую она позволяет получить более качественный спектр: уменьшить шумы, уменьшить ширину линий, сгладить линии и т.п. В данном случае использует ряд математических операций, производимых с набором затухающих гармонических функций, из которых состоит FID. Примером здесь могут служить трапецеидальное умножение, экспоненциальное умножение, гауссово преобразование, увеличение числа точек в спектре, линейное предсказание спада и т.п. Подробнее обо всем этом будет рассказано в главе, посвященной программе XWinNMR.

Далее следует процедура разложения спада свободной индукции на составляющие его гармоники. Для этого используется преобразование Фурье. После этого мы получаем спектр уже не во временной, а в частотной шкале.

Следующим шагом обработки является правка фазы спектра. В предельном случае, когда спад свободной индукции длится бесконечно долго, мы получаем бесконечно узкую линию (δ -функцию). В реальной ситуации за счет релаксации спинов спад длится какое-то определенное время, а линия в частотном представлении имеет симметричную лоренцову форму. Соответственно, нашей задачей является правка формы линии так, чтобы она имела симметричную форму (рис. 3.).

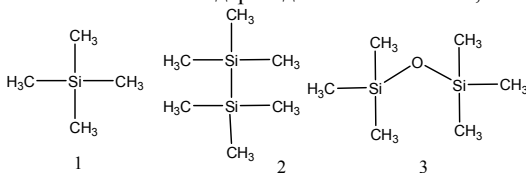
Рис. 3. Правильная форма линии сигнала.



После процедуры правки фазы следует выставление базовой (нулевой) линии. Это необходимо для последующего корректного интегрирования сигналов.

Затем следует калибровка спектра: выставление величины химического сдвига, относительно которого измеряются химические сдвиги других сигналов. Общепринято в качестве нуля для спектров ^1H и ^{13}C использовать ТМС (тетраметилсилан), ГМС (гексаметилдисилан) или ГМДС (гексаметилдисилоксан) (рис 4.).

Рис. 4. Стандарты для ЯМР. 1 – ТМС, 2 – ГМС, 3 – ГМДС.



Однако часто в качестве внутреннего стандарта используются химические сдвиги растворителей (приложение 2, в конце пособия). При описании спектров всегда указывается, относительно какого сигнала производилась калибровка. Например: в качестве внутреннего стандарта использовался сигнал остаточных протонов CDCl_3 $\delta_{\text{H}} = 7.27$.

После того, как базовая линия выправлена, следует интегрирование сигналов. Площадь пика представляет собой произведение высоты сигнала на полуширину (ширина сигнала на половине высоты). В зависимости от условий проведения эксперимента, по соотношению интегральных величин сигналов можно сделать вывод о соотношении количества ядер того или иного типа. Например, в молекуле этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ мы имеем три группы протонов: метильную, метиленовую и гидроксигруппу с разным количеством протонов в каждой. Соответственно, в спектре ^1H -ЯМР мы будем видеть три сигнала с соотношением площадей 3 : 2 : 1. Как правило, такая зависимость всегда выполняется в протонных спектрах, хотя исключения встречаются и в этом случае (например, при использовании подавления спин-спинового взаимодействия, при выставлении слишком короткой задержки между импульсами радиочастотного поля).

Последней стадией обработки спектра является отбор и подпись положения сигналов.

Основные программы для обработки ЯМР-спектров.

XWinNMR

Размер дистрибутива: 1 CD

Операционная система: Linux, Windows семейства NT

Автор: Bruker (ФРГ)

Комментарии: До недавнего времени самый полный комплект программ, утилит и функций для обработки и анализа спектров ЯМР. Изначально написанная под Linux, частично портирована под ОС семейства Windows и может работать при установленном и запущенном X-сервере.

WinNMR

Размер: 3,7 Мб.

Операционная система: Windows

Автор: Bruker (ФРГ)

Комментарии: Один из первых программных пакетов, написанных фирмой Bruker для обработки спектров на персональных компьютерах. Ранее спектры обрабатывались только на компьютерах, встроенных в спектрометр. Ввиду древности программа очень легко идет на старых компьютерах класса Pentium 1. Обладаем всем необходимым набором инструментов. Многие пользователи предпочитают ее вследствие привычки.

Nuts

Размер: 6,5 Мб.

Операционная система: Windows

Комментарии: Самый мощный программный пакет под Windows после XWinNMR и TopSpin. Учитывая гораздо меньший размер программы по сравнению с последними и гораздо меньшую стоимость, данный продукт является весьма популярным среди научного сообщества.

Spinworks

Размер: 8,3 Мб.

Операционная система: Windows

Комментарии: Программа изначально писалась для симуляции ЯМР-спектров, однако со временем авторы ее больше внимания уделяли именно процессу обработки реальных спектров, а не расчету теоретических. В связи с простотой, малым размером и бесплатностью, данная программа так же имеет значительное количество поклонников. В отличие от большинства других программ ее можно скачать из Интернета с официального сайта по следующему адресу:

<http://www.umanitoba.ca/chemistry/nmr/spinworks/>

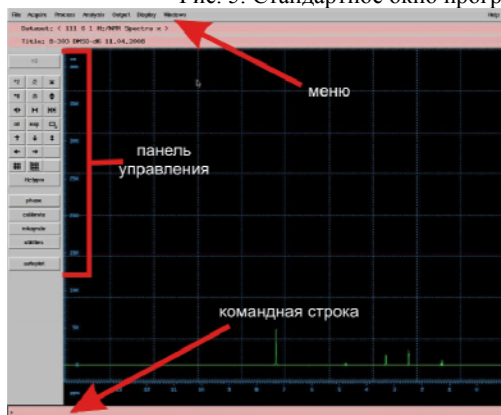
Программа XWinNMR

1. Интерфейс.

Так как программа XWinNMR предназначена не только для обработки спектров, но, в первую очередь, для проведения ЯМР-экспериментов и управления ЯМР-спектрометром, то она (вместе с TopSpin) является самой дорогой и редко используемой из вышеперечисленных. Тем не менее по тем же причинам она предоставляет пользователю наибольшие возможности по обработке спектров. В связи с этим все основные тонкости по обработке спектров мы разберем на основе этой программы, а остальные программные пакеты будем рассматривать в сравнении с XWinNMR.

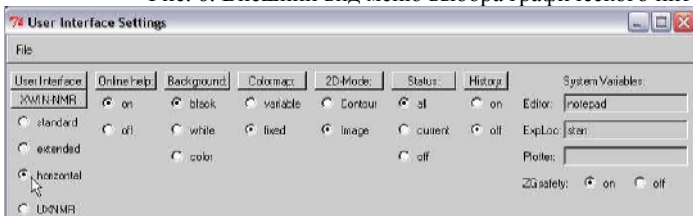
Если Вы только что установили эту программу, то внешне она выглядит следующим образом:

Рис. 5. Стандартное окно программы XWinNMR.



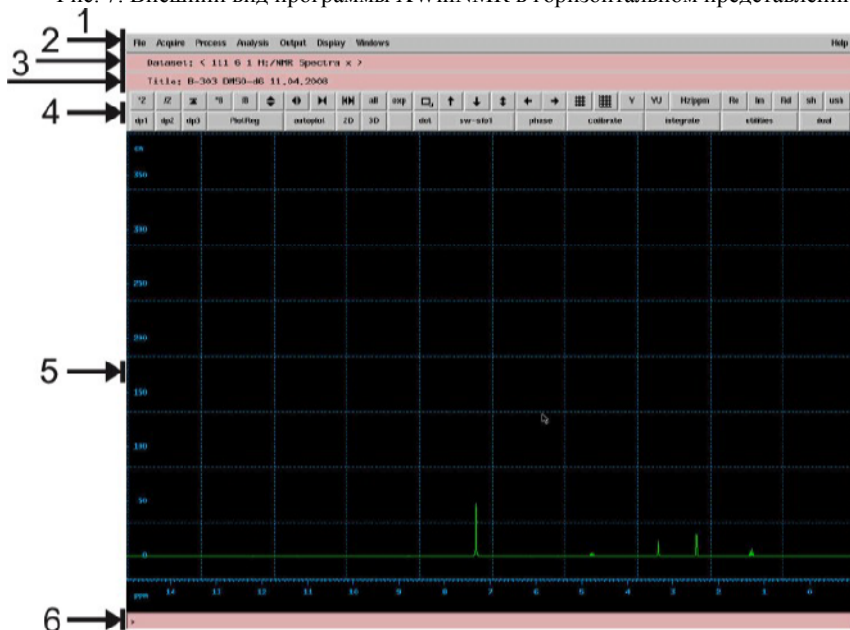
Для начального освоения программы такой внешний вид не очень удобен, поэтому переключимся в так называемый горизонтальный интерфейс. Для этого введем в командную строку «setres». В появившемся меню выберем режим «horizontal» (рис. 6.) и нажмем кнопку «Apply»:

Рис. 6. Внешний вид меню выбора графического интерфейса.



После этого внешний вид программы изменится, и она станет выглядеть следующим образом (рис. 7.):

Рис. 7. Внешний вид программы XWinNMR в горизонтальном представлении



Разберем теперь детально эту программу.

Строка 1 – меню. В нашем случае нам потребуются только разделы «File», «Process» и «Windows». Остальные разделы меню используются при проведении эксперимента и, если у вас нет спектрометра ЯМР фирмы Bruker, они бесполезны.

Строка 2 – здесь отображается информация о файле. Детально о расположении файлов спектров ЯМР мы коснемся чуть позже.

Строка 3 – в этой строке выводится информация о названии образца.

Строка 4 – панель инструментов.

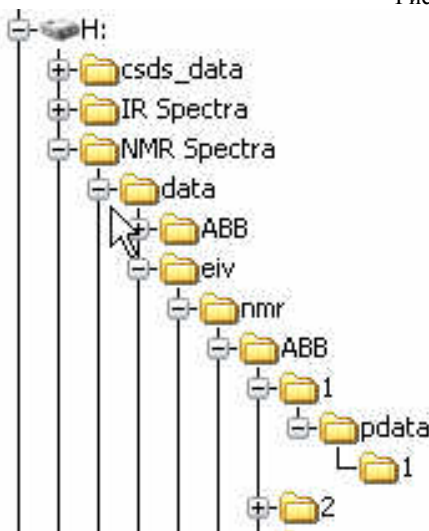
Экран 5 – это рабочий экран, на котором выводится спектр образца.

Строка 6 – командная строка, используемая для ввода команд.

2. Файловая структура.

Прежде чем рассматривать программу нам необходимо организовать каталог для хранения спектров. Структура каталога представлена на рис. 8:

Рис.8. Дерево каталогов.



То есть на диске создаем папку, в которой будем хранить спектры. Назовем ее «NMR Spectra». В ней должна содержаться папка «data». В этой папке находятся подпапки, соответствующие разным операторам. В нашем случае мы видим, что за прибором работают два человека: некто ABB и eiv. В папке каждого оператора должна находиться папка «nmr». Далее располагаются папки, соответствующие темам. Например, если необходимо снять много спектров для одного класса соединений, то логично создать соответствующую директорию с каким либо названием. Сразу стоит отметить, что в названии нельзя использовать русские буквы: программа с ними не работает. В этой директории создаются уже папки экспериментов. На рис. 8. мы видим, что оператор eiv по какой-то теме ABB снял два спектра (эксперимент 1 и 2). Файлы и папки, содержащиеся в директориях 1 и 2, относятся уже непосредственно к эксперименту. Посмотрим, из чего состоит папка эксперимента (рис. 9.).

Для нас самыми важными являются файл «fid» в корне директории «1», а так же текстовые файлы «title», «parm.txt» и «peak.txt», расположенные в директории «pdata». Файл «fid» является самим спектром, еще не обработанным, но содержащим в себе всю информацию о спектре. Остальные файлы появляются после обработки эксперимента. Файл «title» содержит в себе название образца, отображаемое в строке 3 (рис. 7.), файл «parm.txt» содержит данные об условиях эксперимента, а файл «peak.txt» - информацию о химических сдвигах сигналов.

Рис. 9. Файлы эксперимента.

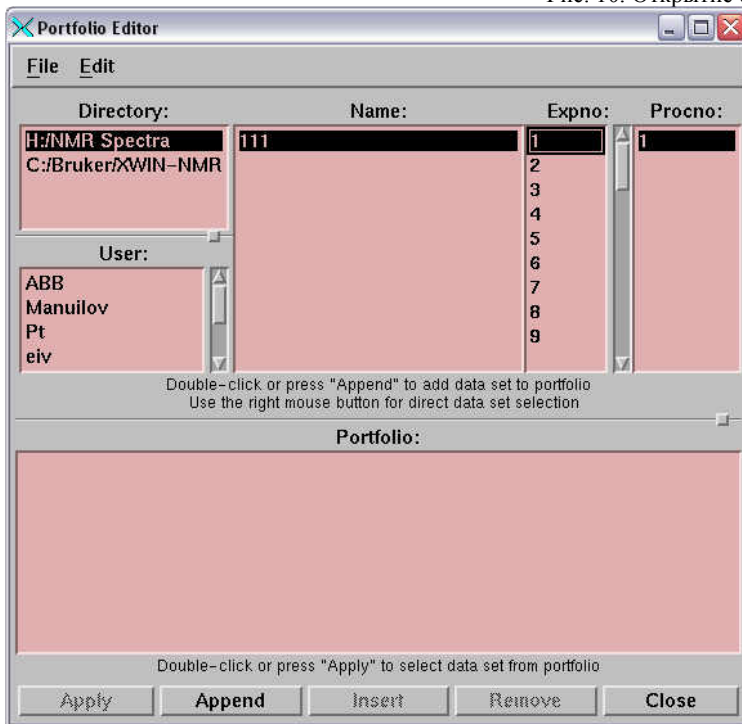
Имя	Тип	Размер	Дата
..	<папка>		06.03.2008 16:49
pdata	<папка>		06.03.2008 16:49
acqu		8 075	15.03.2008 22:23
acqus		8 173	15.03.2008 22:23
fid		65 536	01.03.2008 18:05
pulseprogram		1 674	01.03.2008 17:25
scon		627	01.03.2008 17:25
uxnmr	par	6 141	28.01.2008 14:28
format	temp	2 581	01.03.2008 17:25
audita	txt	562	01.03.2008 18:05

Имя	Тип	Размер	Дата
..	<папка>		06.03.2008 16:55
li		65 536	01.03.2008 18:05
lr		65 536	01.03.2008 18:05
intrng		369	01.03.2008 18:06
meta		9 950	15.03.2008 22:24
outd		432	01.03.2008 17:00
peaks		416	06.03.2008 16:55
proc		1 674	15.03.2008 22:24
procs		1 667	15.03.2008 22:24
title		24	01.03.2008 17:01
meta	ext	10 197	01.03.2008 17:00
auditp	txt	1 265	01.03.2008 18:06
parm	txt	1 473	06.03.2008 16:55
peak	txt	1 525	06.03.2008 16:55

3. Меню.

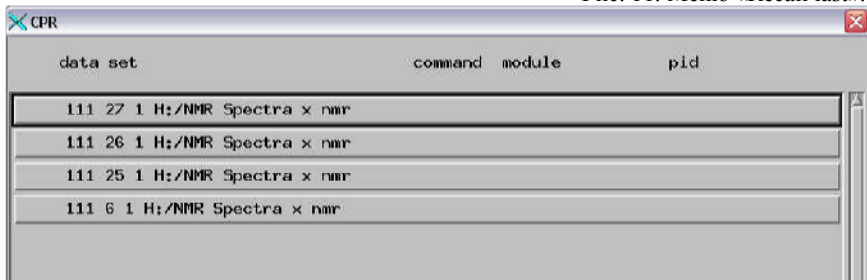
Как мы видим, файловая организация базы спектров программы достаточно сложная, но для того, чтобы из программы можно было найти нужный спектр ей достаточно указать только начальную папку, в нашем случае «H:\NMR Spectra\». Для этого в программе в меню «File» выбираем «Serach...» → «Edit» → «Edit Directory List». В появившемся меню вбиваем путь к папке (H:\NMR Spectra\), нажимаем «Add», «Apply», «Ok» и получаем нашу директорию со всеми файлами среди списка доступных спектров. Для того, чтобы открыть нужный нам спектр, используем тот же путь: в меню «File» выбираем «Serach...» (рис. 10.):

Рис. 10. Открытие файла.



Среди спектров выбираем необходимый нам, нажимаем «Append», а затем «Apply». После этого спектр (если он был ранее уже обработан) или fid (если это совершенно новый эксперимент) будет отображен на рабочем экране программы. Теперь можно закрыть это окно, нажав на кнопку «Close». Если в течение дня приходится работать с большим количеством спектров, то для повторного вызова удобно пользоваться другой строчкой меню «File» - «Recall last». При этом появляется список недавно вызванных спектров:

Рис. 11. Меню «Recall last».



Среди остальных разделов меню «File» может потребоваться «Conversion» (если у Вас имеются спектры в формате, отличном от брукеровского) и «Exit» (чтобы выйти из программы)

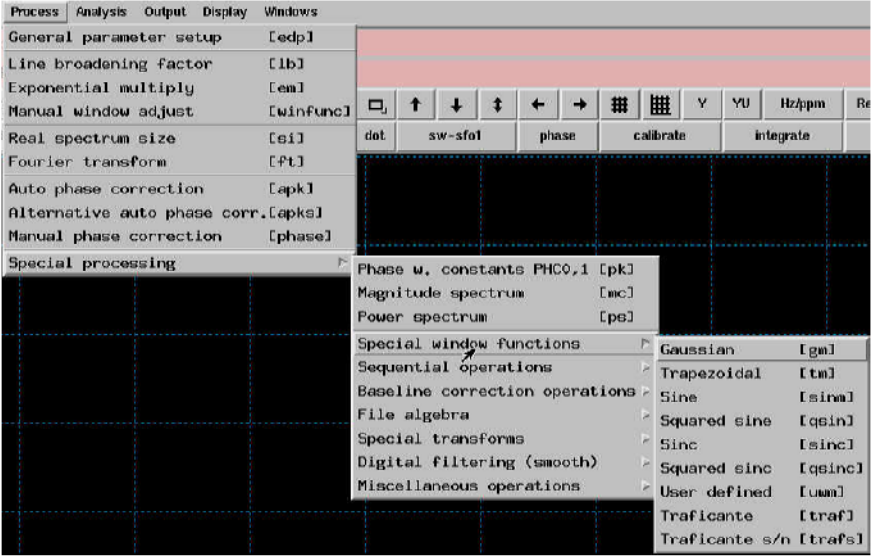
В меню «Process» содержатся команды, используемые для обработки спектра (рис. 12.). Мы коснемся их, когда будем рассматривать непосредственно этот процесс.

Хочется обратить внимание, что напротив каждой операции присутствует буквенное сокращение. Это название команды, идентичной пункту меню. То есть, для того, чтобы провести умножение на экспоненту, можно либо выбрать «Process» → «Exponential multiply», либо ввести в командной строке «em».

В меню «Output» в разделе «Setup» нам потребуется пункт «Title» или эквивалентная команда «setti». Она задает название образцу, для которого снят спектр. Информация записывается в упомянутый выше файл «title».

В меню «Windows» мы будем использовать раздел «Plot-Editor» (команда «xwinplot»). Это графический редактор для подготовки и распечатки спектра. XWinNMR имеет и встроенную программу печати (базирующуюся на шаблонах XWinPlot), но сторонняя программа XWinPlot, идущая в комплекте с XWinNMR предоставляет больше возможностей для представления спектра.

Рис. 12. Меню «Process».

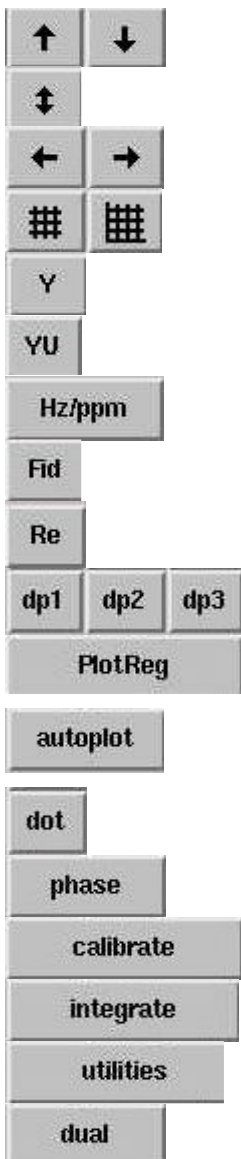


4. Панель инструментов и управление.

Разберем детально основные кнопки на панели инструментов (табл. 1.)

Таблица 1. Кнопки панели инструментов.

Кнопка	Описание действия
	Уменьшает / увеличивает спектр в 2 раза.
	Уменьшает / увеличивает спектр в 8 раз.
	Подгоняет спектр под высоту экрана.
	Растягивает спектр по высоте / ширине.
	Сужает спектр по ширине.
	Подгоняет спектр под ширину экрана.
	Подгоняет весь спектр под размер окна.
	Разворачивает на экран последний выбранный сигнал.



Сдвигает спектр вверх / вниз.

Перемещает спектр по вертикали.

Перемещает спектр по горизонтали.

Добавляет / убирает калибровочную сетку, меняет режим ее отображения.

Добавляет / убирает вертикальную шкалу.

Меняет единицы измерения по вертикальной шкале.

Меняет единицы измерения по горизонтальной шкале.

Отображает спад свободной индукции (FID)

Отображает спектр (если была проведена обработка fid'a).

Задают ручную диапазон печати спектра (для внутреннего плоттера программы)

Задаёт диапазон печати по границам экрана (для внутреннего плоттера программы)

Печать спектра внутренним плоттером программы (параметры печати задаются командой «edo»)

Отображает спектр в виде отдельных точек. Повторное нажатие возвращает в режим линий.

Вход в режим правки фазы.

Калибровка химического сдвига сигналов.

Вход в режим интегрирования.

Вход в меню утилит.

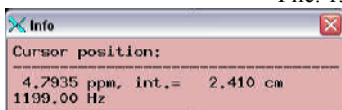
Вход в режим сравнения (просмотр одновременно двух спектров).

Как видно из таблицы, в панели инструментов существует вход еще в пять различных режимов. Мы их разберем позднее, когда у нас уже будет предварительно обработанный спектр.

Все необходимые функции для просмотра спектра доступны через панель инструментов. Но кроме данных кнопок существует еще несколько способов управления:

Нажатие левой клавишей мыши в рабочем окне блокирует курсор внутри окна. При этом появляется окно, в котором содержится информация о положении курсора (химический сдвиг, интенсивность) (рис. 13.) Для освобождения курсора необходимо нажать левую клавишу мыши еще раз.

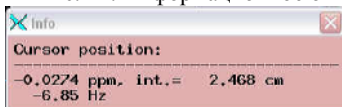
Рис. 13. Информационное окно.



Чтобы рассмотреть детально отдельный сигнал или фрагмент спада необходимо нажать левую клавишу мыши (при этом курсор блокируется внутри рабочего экрана на линии спектра), затем нажать среднюю кнопку мыши в начале интересующего фрагмента (при этом курсор блокируется на определенном месте, появляется второй курсор), перетащить второй курсор к концу интересующего фрагмента и вновь нажать среднюю кнопку мыши. Выделенный диапазон будет развернут во весь экран. Если, после того как зафиксирован первый курсор, нажать правую кнопку мыши, отметка начала фрагмента снимается.

Та же операция используется для определения расстояния между сигналами. После того, как зафиксирован первый курсор, в информационном окне показывается информация о расстоянии между первым и вторым курсорами (рис. 14.). В данном случае расстояние между курсорами составляет 0,0274 м.д. или 6,85 Гц.

Рис. 14. Информационное окно: измерение расстояния.



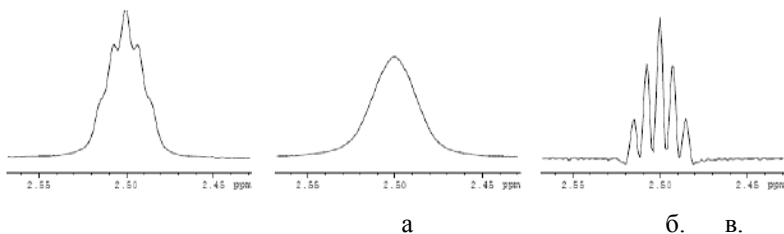
Для того, чтобы плавно сместить по горизонтали спектр, необходимо нажать среднюю кнопку мыши и, не отпуская, сдвинуть ее вправо или влево (в зависимости от того, какой участок спектра интересует).

5. Предварительная обработка.

Предварительная обработка спада свободной индукции позволяет подкорректировать внешний вид спектра в зависимости от целей и потребностей. Пример результатов такой обработки приведен на рис. 15.

На рис. 15 а. представлен сигнал без обработки, а на рисунках 15 б. и 15 в. – сигналы после экспоненциального и гауссова преобразования.

Рис. 15. Результат предварительной обработки спектра.

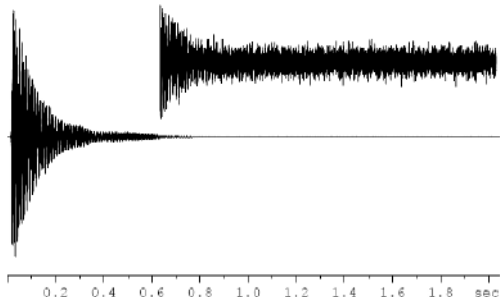


Для начала остановимся на основных методах: трапециидальном, экспоненциальном и гауссовом преобразовании.

Трапециидальное преобразование или умножение.

Используется для уменьшения пульсаций около интенсивной узкой линии. Так же частично позволяет уменьшить шумы за счет обрезания конца спада. Если посмотреть на рис. 16., то можно увидеть, что больше половины спада представляет собой сплошную линию из шумов. В этой области практически отсутствует информация о сигналах вещества, а присутствует только шумовая составляющая.

Рис. 16. Спад свободной индукции FID.

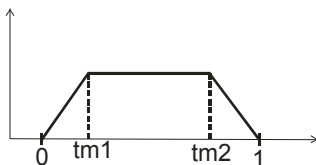


Задается командой «tm» или через меню: «Process» → «Special processing» → «Special window function» → «Trapezoidal». При этом FID умножается на трапециидальную функцию (схема 1.)

Определяется двумя параметрами tm1 и tm2. Если tm1 задать равным 0, а tm2, например, 0.5, то начиная с середины, FID будет постепенно обнуляться. Задать значения этих параметров можно, вбив их в командной строке. Например, после ввода команды «tm1» в командной строке

появляется меню со значением «0». Вбив туда любую другую цифру от 0 до 1 и нажав Enter, мы меняем значение «tm1» на введенное. Отдельно стоит отметить, что разделительным знаком является точка «.», а не запятая «,».

Схема 1.



Экспоненциальное умножение.

Используется для сглаживания спектров (рис. 15. б.). Эта функция может быть полезна для того, чтобы подготовить спектры для презентаций и других публичных представлений. Часто используется, когда сигнал имеет очень низкую интенсивность и плохо виден на уровне шумов. За счет уширения линий происходит «сглаживание» как самого сигнала, так и шумовых линий.

Задается командой «em» или через меню: «Process» → «Exponential multiply».

Определяется одним параметром «lb», характеризующим величину в герцах, на которую уширяется линия. Для протонных спектров обычно бывает достаточно значения «0.5», для спектров ^{13}C чаще всего достаточно «2». Вводится также, как и параметры для трапециидального преобразования, либо через меню «Process» → «Line broadening factor».

Гауссово преобразование.

В противоположность экспоненциальному умножению используется для сужения линий, чтобы достичь наибольшего разрешения (рис. 15 в.). Как следствие, приводит к ухудшению соотношения сигнал / шум.



Задается командой «gm» или через меню: «Process» → «Special processing» → «Special window function» → «Gaussian».

Определяется двумя параметрами: «lb» и «gb». Смысл параметра «lb» был уже разобран выше. Отличительной особенностью является то, что в данном случае «lb» должно быть меньше 0. Параметр «gb» является коэффициентом функции и принимает значения от 0 до 1.

Для удобства подбора параметров и режима обработки в программе XWinNMR есть специальный режим, доступный в меню «Process» → «Manual window adjust» (рис. 17.).

Рис. 17. Режим «Manual window adjust».



В панели инструментов выбираем соответствующий режим, а затем постепенно меняем параметры. Меняются они либо кнопками со знаками «+» и «-» (дискретное изменение), либо кнопкой . При этом на кнопку  надо нажать левой клавишей мыши и, не отпуская, двигать вверх или вниз. При этом в окне (вверху справа) отображается текущее значение параметра. При этом на спектре в нижней части рабочего экрана можно наблюдать за изменением спектра. После того, как оптимальные значения параметров найдены, необходимо нажать кнопку «return» и в появившемся окне выбрать «Save & return». После этого выполнить требуемую операцию «em» или «gm». Подбор параметров для «tm» в этом режиме не производится.

Стоит отметить, что допускается одновременное использование команд «tm» и «em» или «tm» и «gm». При этом одновременно использовать «em» и «gm» нельзя.

6. Обработка спектра.

После того, как была проведена предварительная обработка FID можно приступить к получению и обработке самого спектра. Для того, чтобы получить спектр из FID необходимо провести преобразование Фурье и разложить FID на отдельные синусоиды. Как уже упоминалось выше, любая затухающая синусоида в шкале времени (а именно в ней отображается FID) превращается в лоренцову линию в частотной шкале.

Преобразование Фурье.

Выполняется командой «ft» или доступно из меню «Process» → «Fourier transform».

Так же, для упрощения процедуры обработки спектров, используются объединенные команды «ef» («em» + «ft») и «gf» («gm» + «ft»), доступные через меню «Process» → «Special processing» → «Sequential operations».

Коррекция фазы.

В программе допускаются два режима коррекции фазы: автоматический и ручной.

Для того, чтобы воспользоваться автоматическим режимом, необходимо использовать команду «apk» или выбрать в меню «Process» → «Auto phase correction».


Так же, для упрощения процедуры обработки спектров, используются объединенные команды «efr» («em» + «ft» + «pk») и «gfr» («gm» + «ft» + «pk»), доступные через меню «Process» → «Special processing» → «Sequential operations».

В случае, если автоматическая коррекция фазы была проведена неудовлетворительно, то рекомендуется использовать ручной режим. Вход в него осуществляется через панель инструментов, кнопку «phase». При этом на месте стандартной панели инструментов появляется панель инструментов режима коррекции фазы и информационное окно (рис. 18.).

Рис. 18. Панель инструментов и информационное окно режима коррекции фазы .



Верхняя строка панели остается неизменной по сравнению со стандартной, а в нижней появляется ряд новых кнопок (Таб. 2.). Функция коррекции определяется двумя константами $ph0$ и $ph1$, измеряющихся в градусах. В первую очередь проводится коррекция фазы нулевого порядка ($ph0$). По умолчанию программа выбирает в качестве основного сигнала для коррекции нулевого порядка наиболее интенсивный сигнал. Его можно определить, если нажать кнопку «biggest». Если необходимо поменять сигнал (например, когда наиболее интенсивный сигнал находится в окружении более мелких и правильно выставить его фазу затруднительно из-за искаженного основания сигнала), то следует нажать кнопку «cursor», подвести его к интересующему сигналу и нажать среднюю кнопку мыши. Программа автоматически переключится на выбранный сигнал для коррекции нулевого порядка. Правка осуществляется с помощью кнопки

РН0: ее следует нажать левой клавишей мыши и, не отпуская, двигать мышь вверх / вниз. При этом в информационном углу отображается текущее значение параметра РН0. Для того, чтобы изменить чувствительность мыши, следует использовать кнопки . Текущее значение чувствительности мыши так же отображается в информационном окне в строке «rh-incg». Для того, чтобы вернуть значение инкремента к стандартному, следует нажать кнопку «def». После того, как нулевой порядок коррекции фазы определен (сигнал имеет правильную симметричную форму), проводится правка первого порядка (ph1). Для этого лучше всего выбрать пик, наиболее удаленный от нулевого сигнала. Опрееация осуществляется аналогично с помощью кнопки РН1. Возможно, что после коррекции первого порядка опять потребуется немного подкорректировать нулевой сигнал. Таким образом методом последовательных приближений достигается желаемая форма линий сигналов. После того, как коррекция фазы проведена, необходимо нажать кнопку «return» и в появившемся окне выбрать «Save & return».

Установка базовой линии.

Для того, чтобы все сигналы лежали на одной прямой, т.н. базовой линии в программе XWinNMR существует также две возможности: автоматическая и ручная установка базовой линии.

Автоматическая установка осуществляется с помощью команды «abs» или через меню «Process» → «Special processing» → «Baseline correction operations» → «Polynomial baseline correction».

Для входа в ручной режим используется команда «basl» или пункт в меню «Process» → «Special processing» → «Baseline correction operations» → «Interact. basel. definition for bcm/sab». При этом, как и в случае режима коррекции фазы, изменяется стандартная панель инструментов и появляется информационное окно (рис. 19.), на котором отображается функция обработки базовой линии. В зависимости от функции обработки (доступны полиномиальная, синусоидальная и экспоненциальная функции) базовая линия определяется пятью, четырьмя или тремя параметрами соответственно, отображаемыми в информационном окне (A, B, C, D, E).

Рис. 19. Панель инструментов режима коррекции базовой линии.

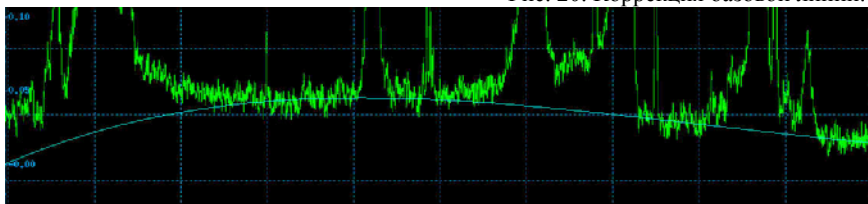


По умолчанию используется полином $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$. Вначале необходимо кнопкой A соединить слева появляющуюся голубую

линию с началом спектра. Управление производится, как и ранее, с зажатой правой кнопкой мыши. Затем остальными коэффициентами голубая линия выставляется по линии спектра. Если в ходе неудовлетворительной коррекции базовой линии коэффициенты оказались слишком изменены и тяжело вернуться к начальному состоянию, то следует нажать кнопку «reset», обнуляющую значения коэффициентов. Так же в ходе исправления бывает необходимо увеличить спектр. Для этого, как в стандартном режиме, используются кнопки *2 и *8. При необходимости можно переключиться на другую функцию: синусоидальную (кнопка «sine») или экспоненциальную («expon»). Управление этими функциями осуществляется таким же образом, с той лишь разницей, что в них используется меньшее число коэффициентов. После окончания правки базовой линии необходимо нажать кнопку «return» и в появившемся окне выбрать «Save & return».

В некоторых случаях не удастся корректно выставить базовую линию сразу для всего спектра. Чаще всего это бывает, когда в спектре присутствуют очень широкие или перекрывающиеся сигналы. В данной программе возможна правка базовой линии на отдельных фрагментах. Для этого в стандартном окне необходимо выбрать интересующий фрагмент спектра с помощью курсоров и растянуть его на рабочий экран. После этого дается команда «basl». В данном случае не рекомендуется изменять параметр А, сдвигающий всю базовую линию по вертикали, иначе в спектре слева на месте начала фрагмента будет разрыв. Кроме этого, чтобы избежать разрыва справа, желательно подогнать голубую линию к точке окончания спектра, как показано на рис. 20.

Рис. 20. Коррекция базовой линии.



Возможен так же подход ступенчатой коррекции базовой линии. Например, когда присутствуют сигналы на 7, 4, и 1 м.д. Вначале проводится коррекция всего спектра и выставляется основная линия. Затем выделяется фрагмент от 0 до 7 м.д. и выправляется базовая линия для сигнала на 7 м.д. Результат сохраняется. После этого выделяется фрагмент от 0 до 4 м.д. и вновь правится базовая линия для сигнала на 4 м.д. (**важно:** не изменяя параметр А). Результат опять сохраняется и по той же схеме исправляется сигнал на 1 м.д. К счастью, такие сложные процедуры требуются достаточно редко.

Калибровка спектра

После выставления базовой линии необходимо выставить положение химического сдвига стандарта, относительно которого измеряются положения остальных сигналов. О стандартах уже говорилось ранее. Значения стандартов приведены в приложении 2. Если в качестве стандарта был использован сигнал остаточных протонов дейтерированного растворителя, то как правило прибор уже присваивает ему правильное значение химического сдвига. Но бывают и ошибки. Поэтому всегда рекомендуется проверять, корректно ли выставлена точка отсчета. Для этого находим сигнал нашего стандарта, увеличиваем его, нажимаем кнопку «calibrate» на панели инструментов и средней кнопкой мыши выделяем интересующий нас пик. При этом появляется окно с текущим значением химического сдвига. Если оно неправильное, то вводим в него необходимое значение. **Важно:** разделительным знаком является точка «.». Все, калибровка выполнена.

Интегрирование.

Вход в режим интегрирования осуществляется через кнопку «integrate» на стандартной панели инструментов. Так же, как и в случае коррекции фазы и базовой линии появляется новая панель инструментов

Так же, как и в предыдущих случаях, верхняя строка относится к управлению спектром, а нижняя – к управлению интегралами. Для выбора диапазона интегрирования используется тот же способ управления, что и в обычном режим для увеличения спектра. То есть вначале необходимо нажать левую клавишу мыши (при этом курсор блокируется внутри рабочего экрана на линии спектра), затем нажать среднюю кнопку мыши в начале интегрируемого фрагмента (при этом курсор блокируется на определенном месте, появляется второй курсор), перетащить второй курсор к концу интегрируемого фрагмента и вновь нажать среднюю кнопку мыши. После этого поверх сигнала появляется линия интеграла, а внизу под спектром – численное значение данного интеграла. Если, после того как зафиксирован первый курсор, нажать правую кнопку мыши, отметка начала фрагмента снимается. Для того, чтобы выделить интересующий нас интеграл для последующих операций с ним, необходимо дважды кликнуть левой клавишей мыши в диапазоне, охватываемом этим интегралом. При этом на знаке интеграла появляется фиксированный курсор. Чтобы снять выделение, необходимо так же дважды кликнуть левой кнопкой мыши в любом другом месте спектра.

Теперь разберем наиболее важные кнопки панели инструментов. Всю нижнюю строку панели можно разделить на две части: одна относится к конкретному интегралу, а вторая – ко всем уже имеющимся интегралам. Разделяются они неактивными кнопками со скрытым текстом «current:» и «all:» (рис. .21.)

Рис. 21. Панель инструментов режима интегрирования.



Клавиши «slope» и «bias» необходимы для коррекции интеграла и используются достаточно редко. Эффект от них можно посмотреть, поманипулировав ими.

Кнопка «calibrate», как и следует из названия, используется для калибровки интеграла. Для этого необходимо сперва выделить интеграл, а затем нажать кнопку.

Кнопки $\times 2$, f_2 и \updownarrow используются для увеличения / уменьшения знака интеграла.

Кнопка «delete» используется для удаления интеграла.

Лишний раз стоит отметить, что если вы нажали «delete», расположенный слева и относящийся к части «current», то будет удален только выбранный интеграл, а если же вы нажали «delete», относящийся к части «all», то будут удалены все интегралы.

После того, как интегрирование выполнено, необходимо нажать кнопку «return» и в появившемся окне выбрать «Save as intrng & return».

Если спектр рассматривается повторно и интегрирование уже было ранее выполнено, то для считывания интегралов достаточно зайти в меню «File» → «Read intrng...».

Подпись сигналов.

Подпись сигналов используется для того, чтобы при дальнейшей распечатке спектра сигналам был приписан точный химический сдвиг.

Этот режим характеризуется пятью параметрами:

F1 – задает левую границу подписываемого диапазона;

F2– задает правую границу подписываемого диапазона;

MI – задает минимальное значение подписываемых сигналов (задается в сантиметрах);

MAXI – задает максимальное значение подписываемых сигналов (задается в сантиметрах);

PC – задает минимальное значение между подписываемыми сигналами (задается в герцах).

Стандартные значения этих параметров вполне подходят для большинства случаев. Исключением является параметр MI, который приходится менять в зависимости от спектра и соотношения сигнал / шум.

Все эти параметры можно поменять через командную строку, вбив в нее, например, «mi». Кроме того, изменение доступно через панель инструментов. Для того, чтобы задать F1 и F2, на панели инструментов

необходимо нажать кнопку «dpl». При этом в диалоговом окне надо будет ввести необходимые значения. Можно так же предварительно растянуть на рабочем экране интересующую область (как правило это весь спектр), нажать «dpl» и на все вопросы диалогового окна отвечать подтверждением существующих там значений («dpl» берет за основу границы экрана).

MI и MAXI задаются через кнопку «utilities». При этом появляется панель утилит, среди которых находятся и кнопки «MI» и «MAXI» (рис. 22.)

Рис. 22. Панель утилит.



Для изменения значения необходимо нажать соответствующую кнопку левой клавишей мыши и, передвигая мышь вверх / вниз, поднимать / опускать появившуюся голубую линию. Можно задавать MI вручную. Для этого кнопкой «YU» добиться, чтобы вертикальная линия отображалась в сантиметрах, определить высоту наименее интенсивного интересующего сигнала и ввести это значение (рекомендуется чуть меньшая величина) в диалоговое окно команды «MI».

Для того, чтобы посмотреть список подписанных пиков, надо использовать команду «pps» или через меню «Analysis» → «Peak picking» → «List peaks on screen».

Список сигналов всегда можно поправить вручную в упомянутом выше файле «peak.txt».

Название спектра.

Для того, чтобы дать название спектру, используется команда «setti» или раздел меню «Output» → «Setup» → «Title». При этом открывается текстовый файл, в который и вносится необходимая информация о спектре. **Важно:** не рекомендуется использовать русские буквы.

Макросы.

Программа XWinNMR поддерживает работу макросов. При этом написание их достаточно простое. Для того, чтобы посмотреть существующие макросы, можно дать команду «xmac» или зайти через меню «File» → «Execute» → «Macro command sequence». При этом появится меню со списком существующих макросов. Для того, чтобы запустить макрос, достаточно нажать на его название в этом меню или ввести его в командной строке. Для того, чтобы посмотреть, что делает тот или иной макрос, не запуская его, или создать свой собственный, используется команда «edmac». Давайте попробуем создать простой макрос. Введем в командной строке «edmac e». Появится окно редактора текстовых файлов. введем в него следующий текст:

```
tm
efp
abs
```

После этого сохраним файл. Все, теперь, если ввести в командной строке «е», то сразу над нашим спадом свободной индукции будут по очереди проведены команды «tm», «em», «ft», «pk», «abs». При этом будут использованы значения tm1, tm2, lb, установленные перед началом операции.

Режим сравнения.

Программа XWinNMR является одной из немногих программ, позволяющих сравнивать разные спектры путем наложения друг на друга в режиме обработки. Для начала необходимо задать имя спектра, с которым хотим сравнивать спектр. Для этого используется команда «edc2», доступная в меню «Process» → «Special processing» → «File algebra» → «Define 2 data sets to be added». (Рис. 23.).

Рис. 23. Меню команды «edc2»

Second and third data set		
NAME2	ABB	name of 2nd data set.
EXPNO2	4	Exp.No. for 2nd data set.
PROCNO2	1	Proc. data no. for 2nd data set.
DU2	D:/Spectra	Disk unit for 2nd data set.
USER2	eiv	Owner of 2nd data set.
NAME3	ABB	name of 3rd data set.
EXPNO3	7	Exp.No. for 3rd data set.
PROCNO3	1	Proc. data no. for 3rd data set.
DU3	D:/Spectra	Disk unit for 3rd data set.
USER3	eiv	Owner of 3rd data set.

SAVE 2-COIL **Parameter** Next CANCEL

Для правильного заполнения необходимо вспомнить файловую организацию спектров.

NAME2 – название темы объединенных экспериментов.

EXPNO2 – номер эксперимента.

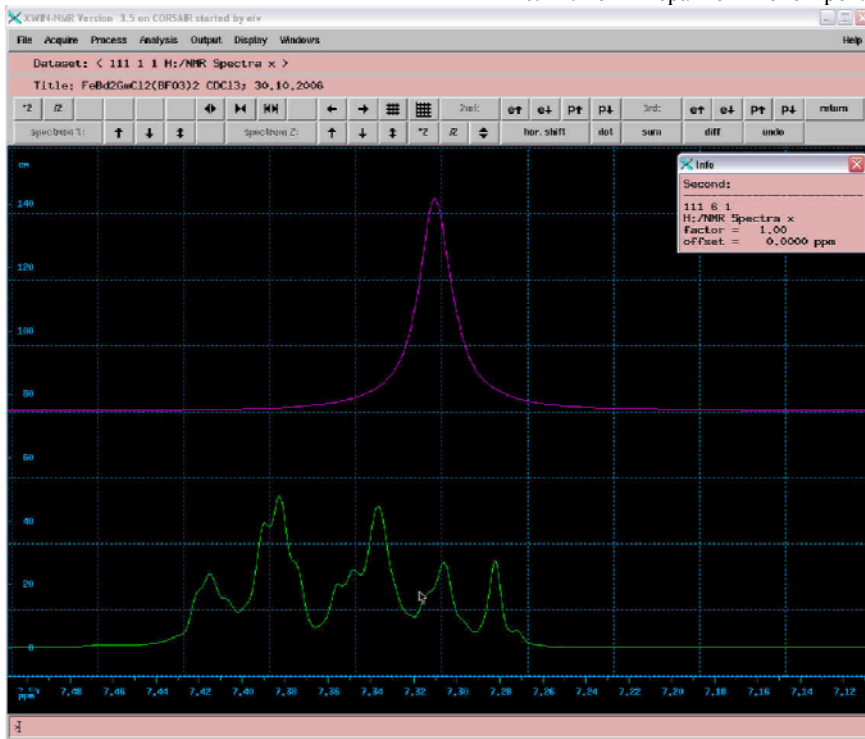
PROCNO2 – номер результатов обработки (как правило равен 1).

DU2 – место расположения файлов.

USER2 – имя оператора.

После этого необходимо нажать на кнопку «dual» на панели инструментов. Появляется следующее окно (рис. 24.):

Рис. 24. Режим сравнения спектров.



Зеленым цветом обозначен основной спектр, относительно которого проводится сравнение, а фиолетовым – второй сравниваемый спектр. В этом режиме также можно растягивать / сжимать спектры, пролистывать различные участки. Увеличение, сдвиг и прочие операции осуществляются таким же образом, как и в обычном режиме просмотра спектра.

Рассмотрим изменившуюся панель инструментов.

В верхней строке в левой части располагаются кнопки увеличения / уменьшения обоих рассматриваемых спектров. Затем, после неактивной кнопки со скрытым текстом «2nd:» идут кнопки пролистывания второго спектра: при нажатии на них фиолетовый спектр будет заменяться на другие, относящиеся к той же теме, но имеющие больший или меньший

номер эксперимента (клавиши «e») или результата обработки (клавиши «p»). После неактивной клавиши «3rd» располагаются 4 таких же кнопки, относящихся к первому, зеленому спектру.

В нижней строке, после неактивной клавиши «spectrum 1:» расположены три кнопки перемещения зеленого спектра по вертикали. Аналогичные кнопки, относящиеся к фиолетовому спектру, расположены далее после неактивной клавиши «spectrum 2:». Так же там располагаются кнопки увеличения / уменьшения второго спектра (без затрагивания первого), кнопка сдвига «hog. shift», кнопка «dot», кнопки сложения и вычитания спектров «sum» и «diff» и кнопка отмены последних операций «undo».

Рассмотрим два варианта.

Вариант 1. Есть два очень похожих спектра. Необходимо найти отличия.

Открываем в режиме сравнения оба спектра. Возможна ситуация, когда либо спектры записаны в разных растворителях, либо некорректно сделана калибровка спектра. В этом случае кнопкой сдвига подгоняем сигналы один к другому, кнопкой вертикального перемещения накладываем один спектр на другой, кнопками вертикального шкалирования подгоняем сигналы так, чтобы по интенсивности они были одинаковы. После этого нажимаем кнопку «diff». Если в обоих случаях спектр одного и того же чистого вещества одинаковой концентрации, то мы получим практически прямую линию с небольшими отклонениями на уровне шумов.

Вариант 2. Необходимо определить, как выглядит спектр смеси веществ.

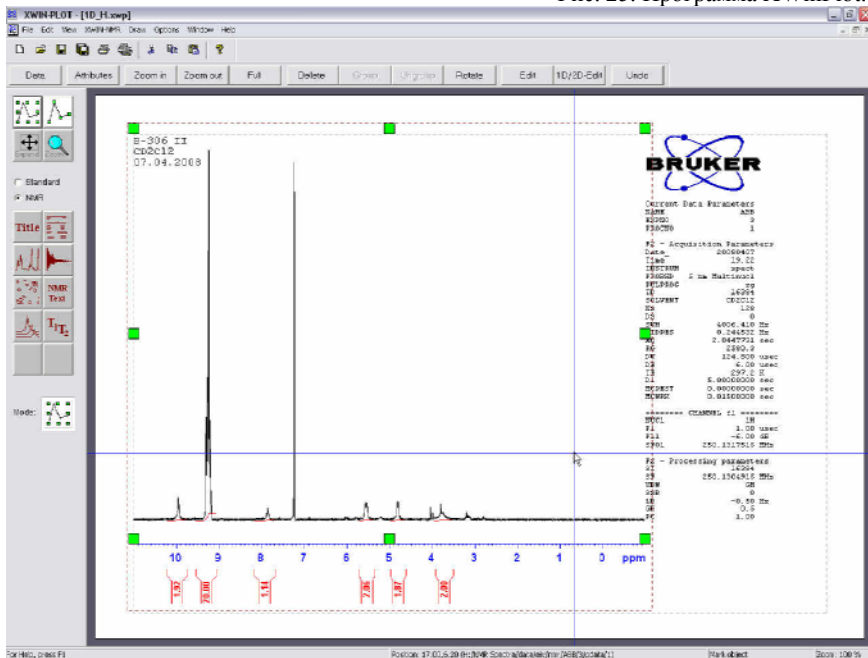
Аналогично первому варианту, открываем в режиме сравнения спектры компонентов смеси. Подгоняем спектры по горизонтали так, чтобы совпадали химические сдвиги стандарта (если требуется). Изменяем по вертикали соотношение сигналов пропорционально соотношению компонентов смеси и нажимаем кнопку «sum». В итоге на экране мы видим спектр смеси.

7. Печать спектра.

Кроме внутреннего плоттера программы XWinNMR, позволяющего распечатать спектр с рабочего экрана и обладающего достаточно ограниченным функционалитетом в одном дистрибутиве поставляется внешняя программа XWinPlot. Ввиду того, что она предоставляет гораздо больше возможностей по графическому представлению спектров, рассмотрим ее.

Программа доступна через меню «Windows» → «Plot-editor» или через команду «xwinplot». Выглядит она следующим образом (рис. 25.):

Рис. 25. Программа XWinPlot.

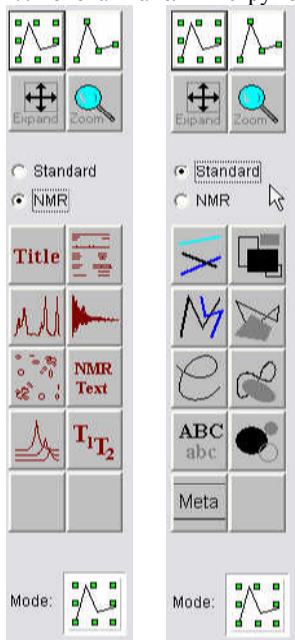


Разберем основные функции программы. Окно программы имеет характерный для Windows-приложений внешний вид: вверху окна присутствует **меню**, из которого нам для начала потребуются только разделы «File» (разделы «Print» и «Page setup») и «XWIN-NMR».

Под меню располагается **стандартная панель инструментов Windows** с доступными функциями «открыть», «сохранить», «вставить», «вырезать» и т.д. Поскольку значки этой панели общеприняты для Windows-программ, мы не будем их рассматривать. Ниже и слева идут кнопки управления XWinPlot.

В левой части программы располагается боковая панель инструментов программы, состоящая из двух режимов: «Standard» и «NMR» (рис. 27.). По умолчанию включенной является панель «NMR».

Рис. 27. Боковая панель инструментов.



Через верхние кнопки с кривыми, ограниченными зелеными точками осуществляется вход в режим выделения. Для того, чтобы выделить два или более объекта, необходимо с зажатой клавишей «Shift» выделить эти объекты. В этом же режиме осуществляется изменение размера объекта: для это необходимо выделить объект, а затем за появившиеся зеленые точки растянуть его по вертикали или по горизонтали. Так же в этом режиме возможно перемещение объектов. Осуществляется это с зажатой средней кнопкой мыши. Вообще все операции проводятся только с выделенными объектами: копирование, удаление, вставка, перемещение и т.д. В программе доступны «горячие» клавиши Windows: Ctrl+C, Ctrl+V, Ctrl+X,

Ctrl+P и т.д.

Текущий режим отображается в нижней части панели напротив надписи «Mode».

Две нижние кнопки предназначены для увеличения спектра.

В **режиме «NMR»** верхняя кнопка добавляет название спектра, ранее записанного через команду «setti» в файл «title». Соседняя справа кнопка добавляет служебную информацию о проведенном эксперименте. В нашем случае на рис. 25 эти данные размещены справа в виде текстового столбца. Следующий ряд кнопок добавляет спектр или спад свободной индукции нашего эксперимента.

В **режиме «Standard»** нам потребуется кнопка «ABC», позволяющая добавлять текст. Для того, чтобы разместить какую-либо надпись, надо нажать эту кнопку, кликнуть левой кнопкой мыши в нужное нам место и начать вбивать текст. Не рекомендуется использовать русскую раскладку клавиатуры. После того, как текст набит, необходимо еще раз нажать левую кнопку мыши. После этого можно переместить его в необходимое место, предварительно выделив его, как объект. Также в этом режиме могут пригодиться кнопки для рисования с изображениями линий. Это

может использоваться, когда вы на спектре хотите добавить комментарий к какому-либо конкретному сигналу. Тогда стоит сделать связывающую линию между текстом и сигналом.

Вверху под стандартной панелью инструментов располагается ряд кнопок, так же являющихся инструментами программы XWinPlot.

Кнопка «Data» выдает информацию об обрабатываемом спектре. В случае обработки одного спектра данная кнопка не используется. Она становится необходимой, когда возникает потребность одновременно распечатать два или более спектров. Этот случай мы разберем позднее.

Кнопка «Attributes» позволяет изменить выходные данные спектра. Нажав ее, мы увидим следующее окно (рис. 26.):

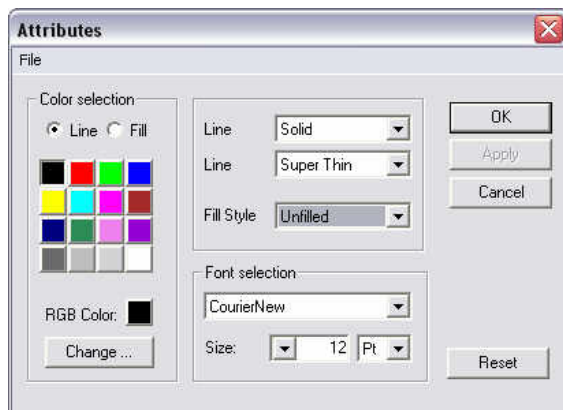
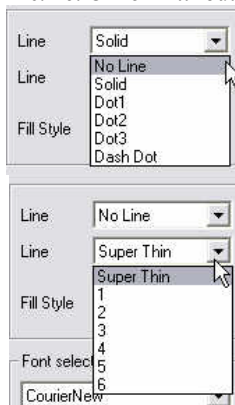


Рис. 26. Окно «Attributes»



В разделе «Color selection» можно задать цвет шрифта и линий. Так как чаще всего приходится использовать черно-белые принтеры, то разумнее всего использовать черный цвет. В меню «Line» задается тип линии (сплошная или точками) и толщина линий. Для распечатки оптимально использовать режимы «Solid» и «Super Thin». Меню «Fill Style» предлагает различные варианты заливки (закрашивания спектра). Цвет заливки определяется в разделе «Color selection» (необходимо выделить маркер «Fill»). Ниже предлагается определить тип и размер шрифта. Для распечатки оптимально использовать шрифты семейства Courier с размером «8». После того как все определено, нажимаем кнопку «Apply» и «OK».

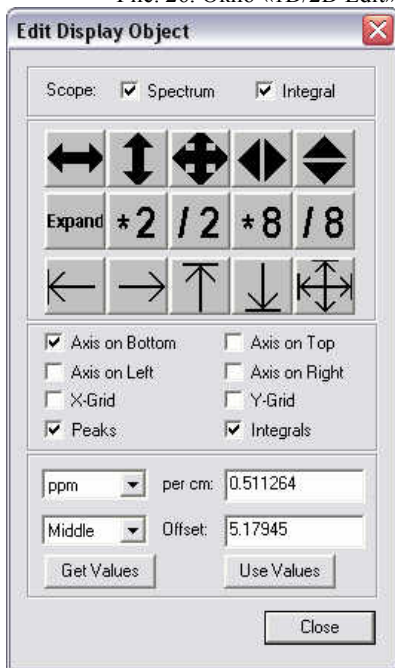
Далее в панели инструментов идут **кнопки увеличения / уменьшения**. По умолчанию та же функция доступна за счет прокрутки колеса мыши. **Кнопка «Full»** возвращает увеличенный / уменьшенный спектр в размер окна.

Кнопка «Delete» удаляет выделенный фрагмент. Скрытые по началу кнопки «Group» и «Ungroup» предназначены для объединения и отмены объединения группы выделенных объектов.

Кнопка «Rotate» позволяет вращать выделенный фрагмент на 90°.

Кнопка «Edit» позволяет изменять параметры отображения спектра, такие как границы спектра, вертикальные / горизонтальные линии

Рис. 26. Окно «1D/2D Edit»



разметки, пики и т.д. В этом меню все задается численно и точно. Для более простого редактирования мы с вами будем пользоваться следующей кнопкой «1D/2D Edit» (рис. 27.).

Это основное окно для предпечатной обработки спектра. Спектр состоит как бы из двух слоев: слоя самого спектра и слоя интегралов. Маркеры «Spectrum» и «Integral» обозначают, какие именно слои будут изменяться в настоящий момент. На приведенном рисунку изменения будут применяться сразу к обоим слоям. Сразу стоит отметить, что слой интегралов нельзя сдвинуть по горизонтали относительно спектра. Его можно только увеличить / уменьшить / сдвинуть по вертикали. Следующие две кнопки \leftrightarrow \updownarrow позволяют сдвигать спектр только по горизонтали /

вертикали. Центральная кнопка в верхнем ряду позволяет двигать спектр и по горизонтали, и по вертикали одновременно. Кнопки $\blacktriangleleft\blacktriangleright$ и $\blacktriangleup\blacktriangledown$ растягивают слои по горизонтали / вертикали. Кнопка «Expand» позволяет растягивать слой одновременно и по горизонтали, и по вертикали. Для этого необходимо нажать на нее левой кнопкой мыши и, не отпуская клавишу, перемещать мышь вверх / вниз. Так же как и в программе XWinNMR, кнопки *2, /2, *8, /8 увеличивают / уменьшают по вертикали слой в 2 и в 8 раз. Стрелки в нижней строке сдвигают спектр к соответствующему краю.

Маркеры под кнопками позволяют добавит оси внизу, вверху, слева, и справа. Так же предоставлена возможность добавить горизонтальные и вертикальные линии разметки («X-Grid» и «Y-Grid»). Нижние маркеры

позволяют включить / выключить отображение подписи пиков и интегралов.

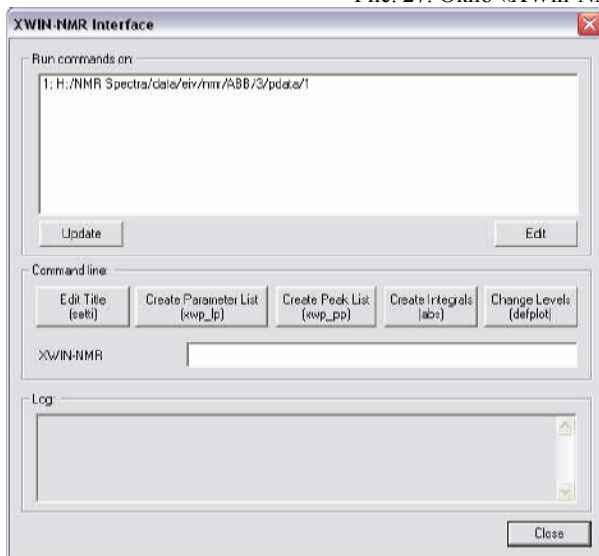
Нижняя часть меню позволяет задать точное значение расположения и степени сжатия фрагмента спектра. Степень сжатия определяется количеством м.д. или Гц на один сантиметр спектра. В данном случае на один сантиметр представленного спектра приходится 0,51264 м.д. Положение спектра можно задать через точное значение (в м.д.) центра, правого или левого края спектра. На нашем примере центр спектра располагается на 5,17945 м.д. Самые нижние кнопки «Get Value» и «Use Value» позволяют получить данные с имеющегося спектра или применить введенные нами данные к спектру.

Кнопка «Undo» отменяет последнее действие.

После того, как мы освоили основные клавиши программы, давайте попробуем рассмотреть основной алгоритм при расписывании спектра. Итак, допустим, у нас есть голый лист бумаги. На боковой панели инструментов выбираем кнопку добавления спектра и размещаем результат нашего эксперимента на бумаге. После переходим в режим выделения объектов. Рекомендуем использовать левую кнопку, т.к. она более multifunctional. Выделяем спектр, после этого кнопкой «Attributes» меняем шрифты и толщину линий, если это необходимо. Затем кнопкой «1D/2D Edit» растягиваем спектр так, как нам надо, ставим знаки интегралов, пики и пр. После этого, возможно, нам захочется более детально расписать какой-нибудь сигнал с разрешением, например, 1 м.д. на сантиметр. Для этого можно еще раз через кнопку добавления спектра поместить эксперимент и обработать его так, как надо, а можно через верхнюю панель инструментов скопировать уже обработанный спектр, вставить его, разместить так, как нам надо, растянуть и обрезать. При расписывании сигнала можно опустить значения интегралов и подписи отдельных сигналов, т.к. эта информация уже есть в спектре. После этого на свободные места добавляем название эксперимента и служебную информацию. Все, спектр готов.

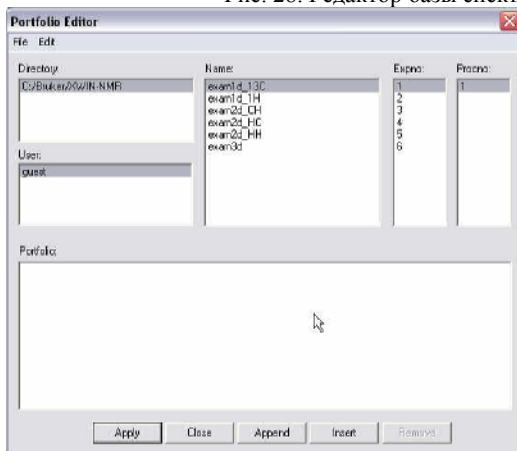
Теперь давайте разберем еще один часто востребованный вариант, когда необходимо для сравнения **расписать одновременно 2 разных эксперимента** на одной странице. Начальная процедура та же самая: размещаем спектр, обрабатываем его в соответствии с нашими потребностями. После этого копируем, вставляем, после чего вставленный спектр сдвигаем вверх или вниз. После этого нам необходимо поменять один из спектров на спектр другого эксперимента. Для этого нам необходимо обновить данные в нашем окне и добавить туда информацию о новых интересующих нас спектрах. Для этого заходим через меню «XWIN-NMR» → «XWin-NMR Interface» в режим добавления информации (Рис. 27):

Рис. 27. Окно «XWin-NMR Interface»



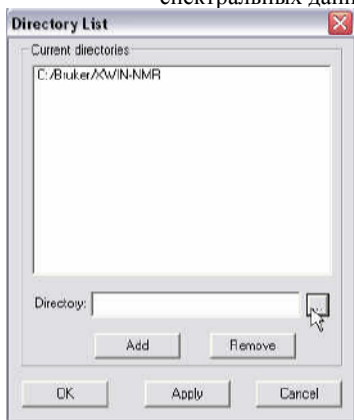
После этого нажимаем на кнопку «Edit». В появившемся меню мы видим структуру спектров, опознающуюся программой XWINPlot. По умолчанию там находится только информация о спектрах, находящихся в папке программы (Рис.28.). Для этого нам необходимо ввести местоположение наших спектров.

Рис. 28. Редактор базы спектральных данных.



Через меню «Edit» → «Edit Directory List» заходим в меню коррекции (рис. 30.).

Рис. 30. Окно добавления спектральных данных



В строке «Directory» вводим путь к папке наших спектров (в нашем случае это H:\NMR Spectra\), ли находим его через кнопку «...».

После этого нажимаем кнопки «Add» и «Apply», а затем «OK» (рис. 31.):

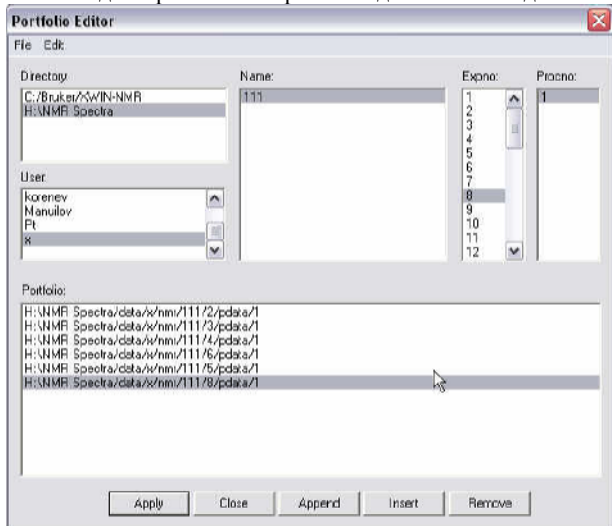
После этого в меню (рис. 28.) будет доступна директория с нашими спектрами. Выбираем необходимый нам один или несколько экспериментов и добавляем их в список данных нашего печатного листа с помощью кнопок «Append» и «Apply». **Важно:** необходимо так же обязательно внести в список и изначальный спектр, с обработки которого мы начали. В

результате окно редактора базы спектральных данных будет выглядеть следующим образом (рис. 32.):

Рис. 31. Добавление ссылки на спектральную директорию.

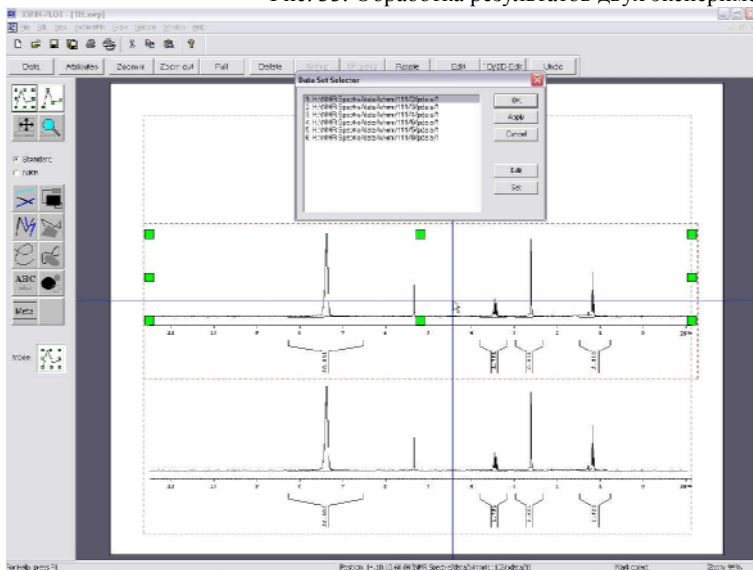


Рис. 32. Редактор базы спектральных данных после добавления спектров



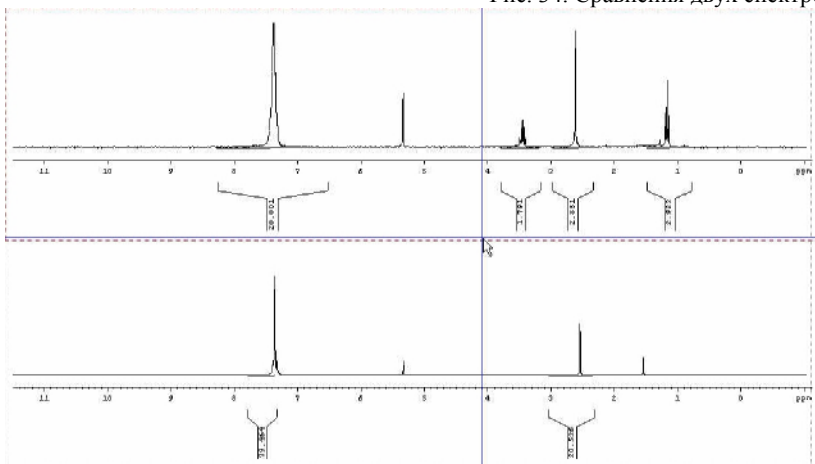
Закрываем окно и возвращаемся к нашему спектру. Выделяем необходимый нам объект или группу объектов. После этого нажимаем кнопку «Data», в появившемся меню выбираем необходимый нам эксперимент, нажимаем кнопки «Set», «Apply» и «OK» (рис. 33.) Аналогичную операцию проводим и с другими объектам.

Рис. 33. Обработка результатов двух экспериментов.



В результате мы имеем два спектра, один под другим, в одинаковой шкале и с одинаковым смещением (рис. 34.).

Рис. 34. Сравнения двух спектров.



После этого спектр можно вывести на печать через меню «File» → «Print».

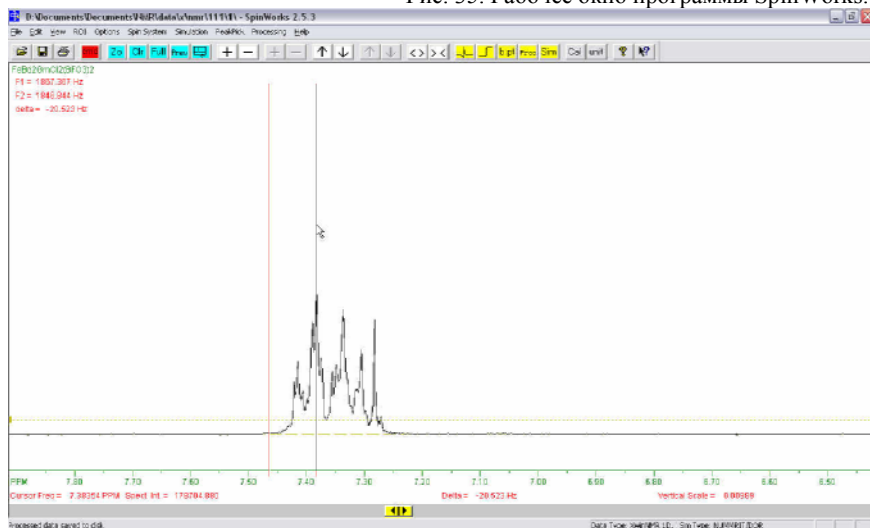
Программа SpinWorks.

1. Интерфейс.

Данная программа является достаточно популярной ввиду своей бесплатности с одной стороны и наличию всех необходимых инструментов для обработки спектра с другой. Кроме того, она не требует инсталляции. То есть, установив дистрибутив на одном компьютере, можно смело скопировать распакованную папку с программой на другой компьютер или на флеш-карту. Внешний вид программы показан на рис. 35.

Так же, как и во всех предыдущих случаях, вверху расположено меню, под ним следует панель инструментов с кнопками, упрощающими доступ к функциям программы. Ниже идет рабочее окно. В рабочем окне вверху слева и внизу отображается служебная информация о положении отметок, расстоянии между ними и степени увеличения спектра.

Рис. 35. Рабочее окно программы SpinWorks.



2. Обработка спектра.

В отличие от вышеперечисленных программ данный продукт обладает гораздо меньшей функциональностью. Поэтому ряд функций в не реализовать нельзя.

Программа поддерживает большинство распространенных форматов данных ЯМР. Для того, чтобы выбрать необходимый формат, определяемый типом используемого прибора, необходимо через меню «Options» задать тип файла (рис. 36.). После этого через меню «File» → «Open» или через


кнопку  на панели инструментов находим наши спектры. Для того, чтобы **открыть** FID, необходимо среди ли файлов выбрать файл с названием «fid» (рис. 9.). После этого на экране будет следующая картина (рис. 37.):

Рис. 36. Задание типа спектральных данных.

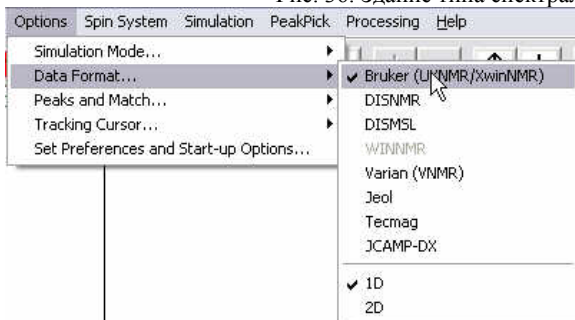
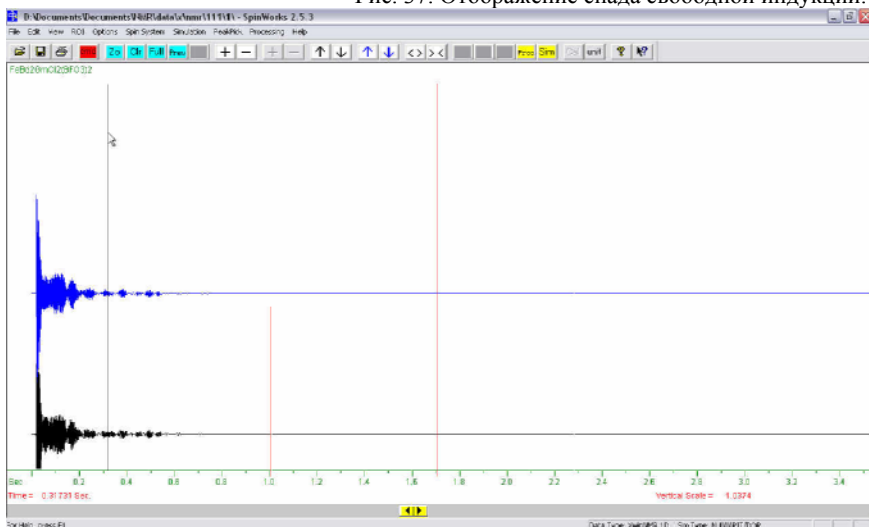


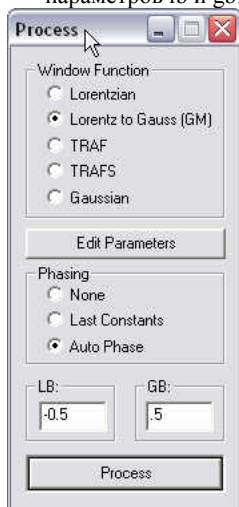
Рис. 37. Отображение спада свободной индукции.



После этого необходимо **обработать** спад свободной индукции и представить его в частотной шкале в виде спектра. Трапецидальное умножение в данной программе недоступно. Для того, чтобы провести экспоненциальное или гауссово преобразование, необходимо сперва

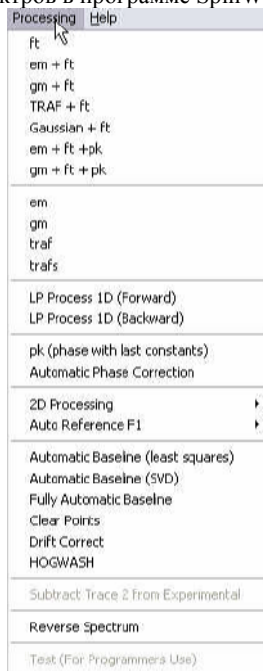
задать значения lb и gb. Это осуществляется кнопкой «Proc» Proc на панели инструментов. После этого появляется следующее меню (рис. 38.).

Рис. 38. Режим задания параметров lb и gb.



В разделе «Window Function» необходимо сразу выбрать, какую операцию мы будем совершать: em (умножение на Lorentzian) или gm (придание линиям гауссовой формы). В разделе «Phasing» выбираем **автоматическую правку фазы**: как правило, она работает достаточно корректно.

Рис. 39. Режимы обработки спектров в программе SpinWorks.



Данная

операция не обязательно: фазу можно будет поправить позднее. Затем внизу задаем значения lb и gb и нажимаем «Process». После этого сразу будет произведено выбранное преобразование с последующим разложением в ряды Фурье и автоматической правкой фазы.

То есть мы сразу получаем практически готовый спектр. Так же обработка спектра в различных режимах доступна через меню «Processing» (рис. 39.). Если посмотреть на это меню, то увидим, что в нем располагается большинство необходимых нам функций.

В этом же меню доступна **автоматическая коррекция фазы** «Automatic phase correction». Если автоматическая коррекция не удовлетворяет своим результатом, то можно


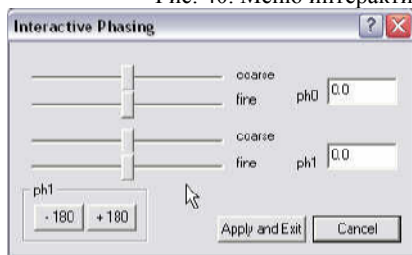




провести коррекцию вручную через панель инструментов, кнопку . При этом появляется меню интерактивной коррекции фазы (рис. 40.).


Рис. 40. Меню интерактивной коррекции фазы.





Так же, как и в предыдущих случаях, сперва проводится подбор значения $ph0$, а затем - $ph1$. Регуляторы «coarse» и «fine» позволяют делать грубую и точную подстройку. После окончания подстройки нажимаем «Apply and Exit».

Во время коррекции фазы может потребоваться растянуть тот или иной сигнал, то есть понять **алгоритм работы со спектром** в данной программе. . Для масштабирования используются кнопки  


и  , растягивающие спектр по горизонтали и по вертикали. Кроме того, этого результата можно достичь и другим путем: шкалирование по вертикали осуществляется как с клавиатуры (клавиши \uparrow и \downarrow), так и мышью (с помощью колеса прокрутки). Растяжение по горизонтали осуществляется путем выделения диапазона и использования кнопки


панели инструментов . Для этого левой кнопкой мыши отмечаем правую и левую границы рассматриваемого диапазона и нажимаем кнопку. При этом в верхнем левом углу рабочего окна появляется информация о положении первой и второй отметки, а так же о расстоянии между ними. В дальнейшем это можно использовать для определения расстояний между сигналами, например, при расчете констант спин-спинового взаимодействия. В случае, если отметки поставлены

неправильно, то выделение можно снять кнопкой . Так же выделение снимается двойным кликом левой кнопкой мыши на одном и том же месте или тройкратным нажатием левой кнопкой мыши в произвольных местах спектра. Для того, чтобы просмотреть весь спектр, необходимо нажать кнопку .

Таким образом можно растянуть один наиболее интенсивный сигнал, выправить на нем константу ph_0 , после этого вернуть весь спектр, выбрать сигнал, наиболее удаленный от предыдущего и выправить на нем константу ph_1 . Следует обратить внимание, что при этом меняется фаза и на первом сигнале. После нескольких таких манипуляций

Для того, чтобы **исправить базовую линию** также существуют два режима: автоматический и ручной. Для автоматического режима необходимо выбрать в меню «Processing» пункт «Fully automatic baseline».

В случае ручной коррекции базовой линии необходимо вначале нажать кнопку , а затем левой кнопкой мыши выставить отметки, по которым будет проводиться базовая линия. При этом при нажатии кнопки в верхнем левом углу рабочего экрана появляется дополнительное меню с заголовком «Baseline...» и кнопкой «Return». По окончании определения ключевых точек нажимаем кнопку. После этого в меню «Processing» выбираем «»Automatic baseline». В меню существуют два варианта построения базовой линии по введенным основным точкам, отличающиеся алгоритмом проведения прямой. Первый алгоритм берет за основу метод наименьших квадратов МНК, второй - разложение по сингулярным числам матрицы. Выбор варианта определяется самим спектром и предпочтением оператора. При большом количестве заданных точек (особенно в сложных местах типа широких сигналов) оба варианта дают практически одинаковый результат.

Следующий шаг – это калибровка спектра относительно стандарта. Находим реферный сигнал, увеличиваем его для того, чтобы более точно определить калибровку. После этого выделяем пик левой кнопкой мыши. Затем выбираем в меню «PeakPick» режим «Calibrate» и вводим в появившемся меню требуемое значение химического сдвига в м.д. Для этого же можно использовать и кнопку панели инструментов .

Для того, чтобы **подписать сигналы**, так же как и в XWINNmr, необходимо в первую очередь задать минимальную высоту сигнала (mi). Для этого обратим внимание на рабочее окно. По горизонтали через весь спектр внизу проходят две желто-коричневые линии. Нижняя относится к базовой линии, а верхняя, с квадратом с левой стороны, - к минимальному значению высоты химического сдвига. Для того, чтобы изменить значение mi , необходимо правой кнопкой мыши переместить данную линию за квадрат на нужный уровень. После этого левой кнопкой мыши выбираем регион, который будете подписывать, растягиваем его на рабочий экран (выделить регион кликнуть слева и справа, затем нажать кнопку «Zo»). После этого в меню «PeakPick» выбираем «Peak Picks and Append to List». После этого появляются отметки химических сдвигов сигналов.

В случае, если требуется обрабатывать спектр, содержащий отрицательные сигналы (уходящие вниз под базовую линию), что встречается в случае, например J-модулированных спектров спинового эхо, в меню «PeakPick» в разделе «Sign» можно выбрать какие сигналы подписывать: с отрицательной фазой (смотрят вниз) или с положительной.




Для того, чтобы провести **интегрирование** используется кнопка . При этом над рабочим экраном появляется окно интегрирования «Integration Dialog» (рис. 41.).


Рис. 41. Окно интегрирования.




Далее выделяем интегрируемые регионы тем же образом, что и растяжение спектра в режиме просмотра, т.е. выделяя правую и левую границу областей. После того, как обозначение всех интересующих сигналов выполнено, можно откалибровать интегралы. Для этого левой кнопкой мыши выделяем калибровочный интеграл, а затем в окне «Integration Dialog» (рис. 41.) вводим требуемое значение, после чего нажимаем кнопку «Calibrate». Кнопки /2 и *2 увеличивают знаки интегралов, отображаемые в дальнейшем при

распечатке спектра.

Коррекция названия спектра осуществляется через меню «Edit» → «Plot Title ...».

Программа SpinWorks позволяет расписать один какой-либо интересующий фрагмент спектра. Для этого необходимо сперва выделить его растянуть на рабочий экран и нажать кнопку . После это появившуюся вставку можно растянуть / уменьшить / увеличить. Если требуется убрать роспись, то это можно сделать через меню «View» → «Show Insert Box» (убрать галочку).

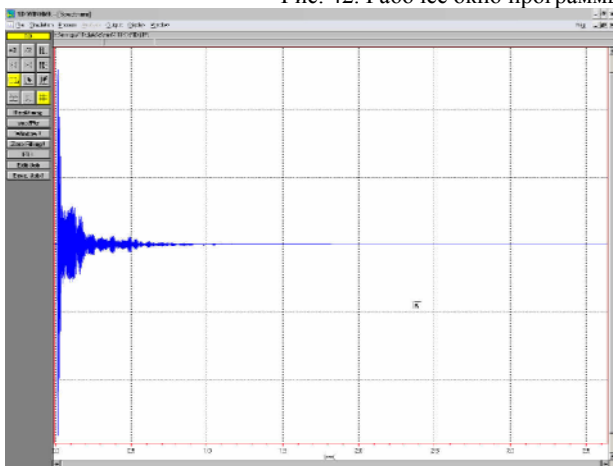
Все, спектр готов. После проделанных процедур его можно распечатать через меню «File» → «Print» или через кнопку панели инструментов .

Программа Win-NMR.

1. Интерфейс.

Так же, как и SpinWorks, данная программа не требует инсталляции. Учитывая то, что ее дистрибутив поставлялся ранее на дискетах, а сейчас найдется не так много компьютеров, снабженных дисковыми, это несомненный плюс программы. Однако, в отличие от остальных программ, Win-NMR требует для своей установки конкретного местоположения. Распакованная программа должна находиться по адресу C:\Programs\Win1D/. В противном случае запустить программу будет можно, но каких либо операций со спектрами провести уже нельзя. Запускаемый файл находится по адресу C:\Programs\WIN1D\NMR\NMRPROC.EXE. Внешний вид программы показан на рис. 42.

Рис. 42. Рабочее окно программы Win-NMR.



Так же, как и во всех предыдущих случаях, сверху расположено меню. В левой верхней части под ним следует панель инструментов с кнопками, упрощающими доступ к функциям программы. По центру располагается рабочее окно.

2. Обработка спектра.

Программа работает с файлами спектрометров фирмы Bruker, как старыми (приборы класса DisNMR, DisMSL), так и новыми, управляемыми программами XwinNMR и TopSpin. Для того, чтобы открыть файл, необходимо через меню «FILE» → «OPEN» в появившемся окне (рис. 43.) выбрать диск (меню в нижней строке) и папку с темой эксперимента

(вспоминаем файловую структуру спектров). После этого в левом окне появится список всех доступных экспериментов. Файлы с расширением «fid» относятся к спаду свободной индукции, а файл с расширением «1r» - к уже обработанным спектрам. Если до этого обработка спектра не проводилась, то последние файлы будут отсутствовать в списке. Рассмотрим ситуацию, когда спектр новый. Открываем файл с расширением «fid».

Рис. 43. Окно выбора файлов.

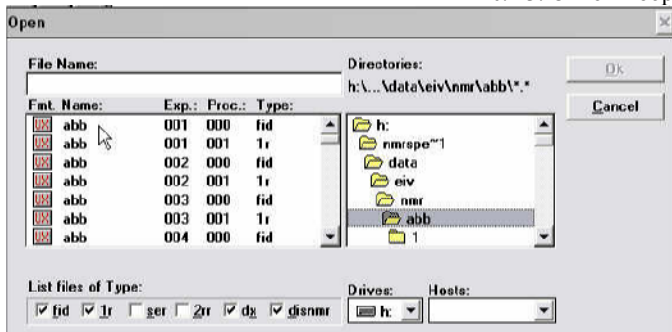







Рис. 44. Панель инструментов в режиме работы с FID.



После этого в окне отображается спад свободной индукции, как на рис. 42. Разберем теперь панель инструментов (рис. 44.).

Так же, как и ранее, кнопки *2 и /2 увеличивают / уменьшают спектр вдвое по вертикали, а кнопки <> и >< растягивают / сужают спектр по горизонтали. Кнопка «All» возвращает на экран весь спектр, кнопка «PRE» возвращает на экран предварительно увеличенный диапазон (своего рода операция «Undo»).

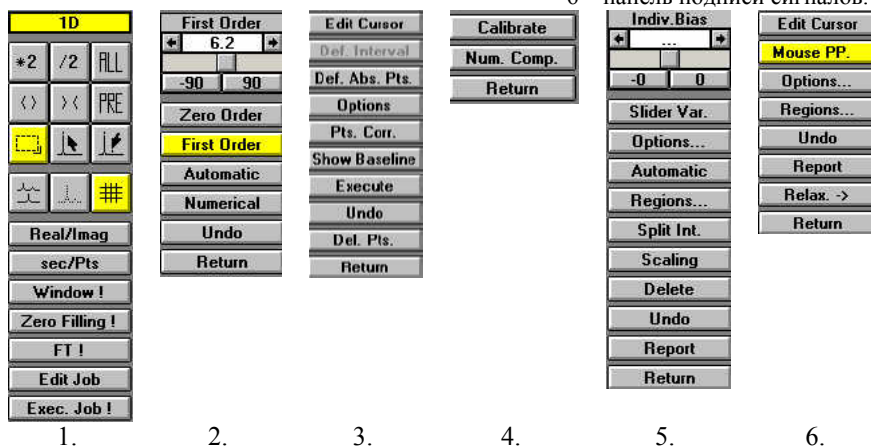
	позволяет прямоугольником.	производить	выделение
	позволяет производить выделение за счет выделения курсором, ограничивая диапазон только по горизонтали, аналогично кнопкам \diamond и \triangleright . В режиме работы со спектром левая кнопка позволяет перемещать курсор только по вершинам сигналов, а нижняя - по всем точкам спектра.		
	вводит режим двойного просмотра. При этом в нижней основной части экрана располагается рассматриваемый (увеличенный или уменьшенный фрагмент), а в верхней – весь спад или спектр с отображением того места, которое анализируется в настоящий момент.		
	меняет представление спектра в виде линий / точек.		
	добавляет или убирает сетку с рабочего экрана.		

Желтым цветом выделены кнопки, задействованные в настоящий момент.

Теперь, прежде чем идти далее по меню инструментов, давайте определим, как в программе осуществляется **управление** курсором. Если вы находитесь в режиме выделения курсором, то для того, чтобы растянуть тот или иной фрагмент, необходимо вначале диапазона кликнуть по очереди сперва левой, а затем правой кнопкой мыши. При этом появится черная вертикальная линия. После этого переместить курсор в конец диапазона и повторить ту же операцию. В результате на рабочем окне будет отображен растянутый выделенный фрагмент. В режиме выделения прямоугольником вначале левой кнопкой мыши задается верхний левый угол выделяемого диапазона, после этого растягиваем прямоугольник так, как нам требуется и вновь нажимаем левую кнопку мыши, фиксируя правый нижний угол. Выделенный диапазон можно изменять, перемещая по очереди верхний левый и правый нижний углы прямоугольника до тех пор, пока не нажата правая кнопка мыши. После того как оба угла определены и нажата правая кнопка мыши, на рабочем окне будет отображен растянутый выделенный фрагмент.

Перемещение по вертикали осуществляется ползунком с правой стороны экрана.

Рис. 45. Панель инструментов в режиме работы со спектром.
 1 – Основная панель, 2 – панель коррекции фазы, 3 – панель коррекции базовой линии, 4 – панель калибровки, 5 – панель интегрирования, 6 – панель подписи сигналов.

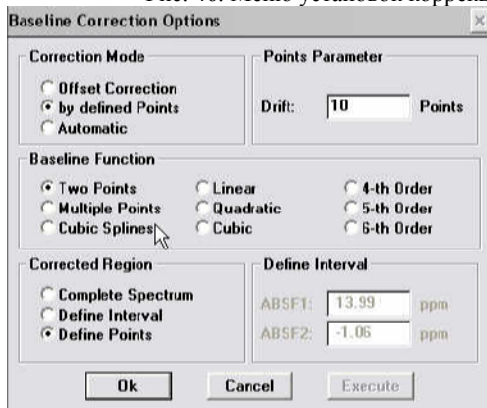


Среди идущих ниже кнопок для нас имеет значение только кнопка «FT!». Как следует из названия, она производит **преобразование Фурье** со спадом свободной индукции. Возможно, при этом будет сделано предложение провести «DC Correction», которое необходимо принять. Те же функции доступны через меню «Process». После этого у нас имеется уже спектр, который, правда, требует коррекции. Кроме этого, меняется панель инструментов (рис. 45.).

Для того, чтобы **исправить фазу**, воспользуемся меню «Process» → «Autom. phase correction», осуществляющим автоматическую коррекцию фазы. В случае необходимости дополнительной коррекции фазы в том же меню выбираем раздел «Phase correction». После этого появляется новое меню (рис. 45. 2.). Кнопкой «Zero Order» исправляем фазу наибольшего сигнала, перетаскивая ползунок вправо / влево, а кнопкой «First Order» - наиболее удаленного от наибольшего. Кнопка «Automatic» проводит автоматическую коррекцию фазы, «Numerical» - позволяет численно задать значение фазы, «Undo» - отменяет проведенные действия, «Return» - возвращает в основное окно, сохранив результаты коррекции.

Установка базовой линии так же осуществляется через меню «Process» → «Baseline correction». При этом вначале появляется меню, где можно задать режим коррекции (рис. 46.):

Рис. 46. Меню установок коррекции базовой линии.



Для начала стоит выбрать в «Correction Mode» автоматический режим и нажать кнопку «Execute». После этого мы окажемся в режиме коррекции базовой линии с соответствующим меню (рис. 45. 3.). Кнопкой «Options» можно вновь вызвать меню установок (рис. 46.). В случае необходимости ручной установки базовой линии в «Correction Mode» выбираем пункт «by defined Points», нажимаем «Ok». Далее курсором отмечаем точки, по которым необходимо провести базовую линию. Отметка производится поочередным нажатием левой и правой кнопок мыши. Кнопка «Del. Pts» на панели инструментов позволяет удалить точки в случае ошибки. После определения всех точек нажимаем кнопку «Execute» на панели инструментов и, если результат удовлетворяет, «Return».


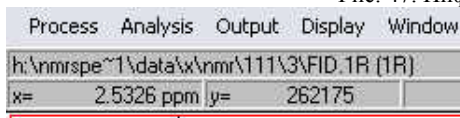
Следующая важная операция - **калибровка сдвига**. Для этого вначале необходимо вывести на экран сигнал с известным сдвигом, например сигнал расторителя, нажать на кнопку , и мышкой установить курсор на нужный сигнал. При этом на верхней рамке экрана выводится сдвиг (x) и высота сигнала (y) (рис. 47.).

Рис. 47. Информация о сигнале.



Если сдвиг сигнала отличается от нужного, выбрать в меню «Analysis» пункт «Calibration», в новой панели инструментов (рис. 45., 4) необходимо выбрать пункт «Calibration», и в появившемся окне выставить X= нужный сдвиг. После этого нажимаем по очереди «Ok», «Return».

Интегрирование доступно через меню «Analysis», пункт «Integration». Чтобы провести автоматическое интегрирование, в обновленной панели инструментов (рис. 45. 5) выбираем кнопку «Automatic». Появляется меню (рис. 48.):

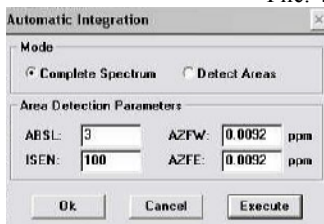


Рис. 48. Режим интегрирования.

В данном режиме пункт «Complete Spectrum» означает, что будет проинтегрирован весь спектр, «Detect Areas» - проинтегрированы отдельные сигналы на основе параметров, приведенных ниже. Нажав кнопку «Execute», мы получим набор интегралов. В случае нажатия кнопки «Ok» мы опять вернемся в ручной режим интегрирования.

Ручное интегрирование осуществляется так же, как и выделение: сперва выделяется одна граница интеграла (левая, затем правая кнопка мыши), а затем вторая. В случае ошибки все интегралы можно удалить кнопкой «Undo», а один выделенный интеграл (отмечается просто одним нажатием левой кнопки мыши) – кнопкой «Delete». Если необходимо разбить один интеграл на несколько, то для этого устанавливаем курсор на точку разрыва, а затем нажимаем кнопку «Split Int.». Для того, чтобы откалибровать интеграл, вначале выделяем его, затем нажимаем «Options...» и в появившемся окне (рис. 49.) вводим значение либо для выделенного интеграла («Selected Integral»), либо для общей суммы всех интегралов («All Integrals»). После этого нажимаем «Return».

Подпись сигналов осуществляется так же через меню «Analysis» → «Pick Peaking». Вначале появится окно с выбором параметров отметки сигналов для автоматического анализа спектра. В случае выбора кнопки «Execute» будет произведено именно автоматическое подписывание сигналов, в случае выбора «Ok» - мы перейдем в ручной режим. Рекомендуется перейти именно в него, так как вначале необходимо определить некоторые параметры, описанные нами ранее. В этом случае у нас все равно остается возможность произвести автоматический анализ и подписать сигналы.


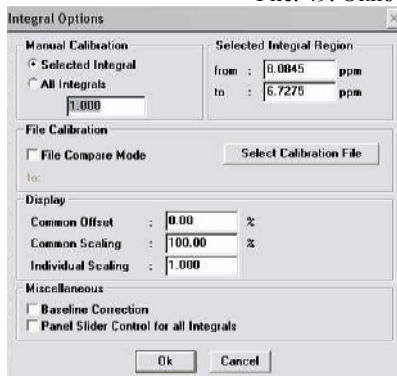
Если все таки требуется ручной режим, то для этого необходимо нажать кнопку , а затем, по очереди выбирая сигналы, подписывать их, выделяя сперва левой, а затем правой кнопкой мыши.

Рис. 49. Окно калибровки интеграла.



В новой панели инструментов (рис. 45. 6.) доступны следующие функции:

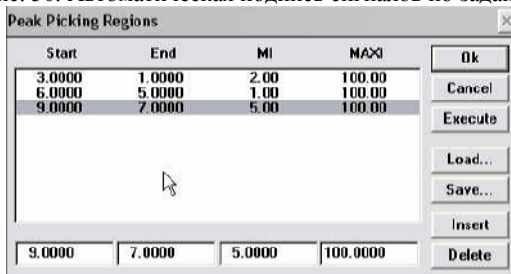
Edit Cursor – режим ручного удаления сигналов. Осуществляется так же, как и ручное подписывание.

Mouse PP – в этом режиме производится автоматическая отметка сигналов в том районе, который задается мышью через прямоугольник выделения.

Options... - задает параметры автоматической отметки сигналов. Кнопка «Return» в появившемся меню запускает автоматическую подпись сигналов во всем спектре.

Region – задает параметры максимального / минимального сигнала и диапазон анализа (рис. 50).

Рис. 50. Автоматическая подпись сигналов по заданным параметрам.



В нижней строке необходимо ввести начало и конец диапазона, минимальное и максимальное значение интенсивности. После этого нажать кнопку «Insert». Неправильно введенное и уже добавленное значение можно удалить, выделив его и нажав кнопку «Delete». После этого необходимо нажать кнопку «Execute». Сигналы в указанных областях будут автоматически подписаны. **Важно:** вначале в меню


располагается диапазон, охватывающий весь спектр со значением $MI = 0$. При такой величине MI подписаны будут все сигналы, даже шумы. Поэтому рекомендуется удалить эту строку, введя вместо нее любую другую. Обычно достаточно изменить только MI .

Undo – отменяет отметки всех сигналов.

Report – показывает информацию о подписанных сигналах в текстовом виде.

Return – возвращает в основной режим с сохранением результатов анализа.

Задать **название** спектру можно через меню «Output» → «Title».

Для того чтобы **проанализировать** спектры, необходимо войти через меню «Analysis» в пункт «Distance». В этом режиме можно измерять как расстояния между линиями, так и полуширину линий. Для последнего необходимо кнопкой  выделить интересующий сигнал, нажав на него левой кнопкой мыши. Если после этого нажать правой кнопкой, то в информационном окне (рис. 47) появятся сведения о полуширине линии в строке Line Width = .


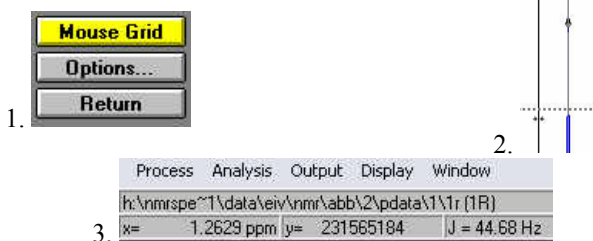
Для того, чтобы измерить расстояния между линиями, в инструментальной панели (рис. 51.1) выбираем «Options...» и устанавливаем «Distance lines» равным 2. После этого кнопкой  выделяем сигнал, нажимаем «Mouse Grid» на панели и появившийся второй курсор (рис. 51.2) доводим до второго интересующего сигнала. При этом на информационной панели отображается расстояние между ними (рис. 51.3) в строке J =.

Рис. 51. Измерение расстояний между линиями.



Для того, чтобы распечатать спектр, необходимо сперва растянуть его на рабочем окне так, как хотелось бы его видеть на листе бумаги. После этого через меню «Output» → «Preview» выходим в режим предпечатного редактирования. Здесь можно немного подредктировать спектр за счет перемещения / сжатия / растяжения и отправить его на печать через кнопку «Print !» на панели инструментов. Для того, чтобы вернуться обратно к спектру, используется меню «Windows» → «Spectrum».

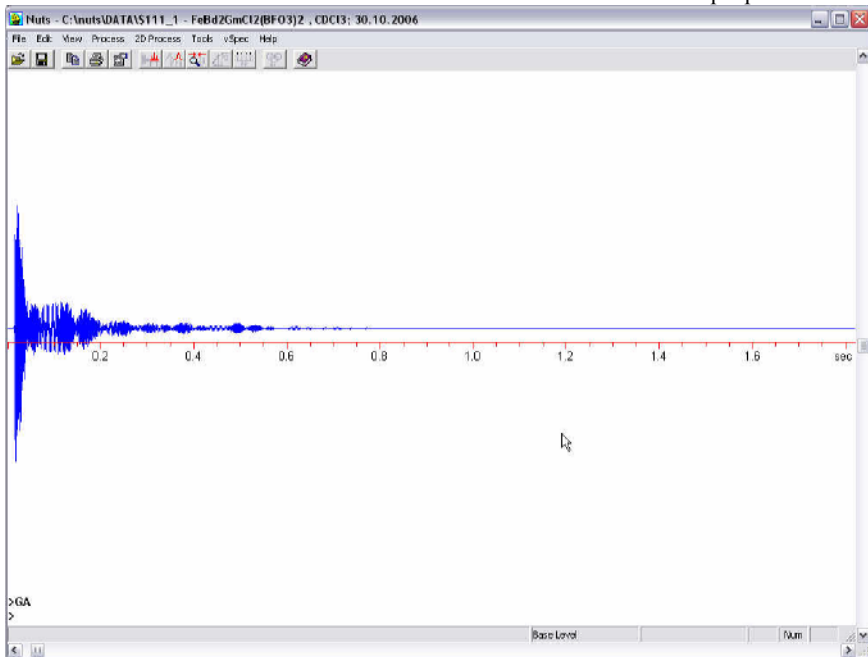
В программе есть возможность расписать несколько спектров один над другим. Допустим, мы хотим расписать 2 спектра. Обрабатываем первый спектр и выводим его в окно «Preview». После этого выбираем в меню «File» → «Save Metafile» и сохраняем метафайл в произвольном месте. Затем открываем и обрабатываем второй спектр. Так же выводим его в окно «Preview». После этого через меню «File» → «Open Metafile» открываем предварительно сохраненный первый спектр. Он оказывается поверх второго. Немного передвигая фреймы со спектрами, располагаем их так, как нам удобно и выводим на печать через кнопку «Print !». Все, спектр готов!

Программа Nuts.

1. Интерфейс.


Данная программа является одной из самых многофункциональных программ, разработанных сторонними фирмами-непроизводителями спектрометров. В связи с этим очень большое количество пользователей предпочитают использовать именно ее. Внешний вид программы показан на рис. 52. Так же, как и XWinNMR, в данной программе предусмотрена командная строка, находящаяся внизу рабочего окна (напротив знака >). Особенностью данной командной строки является то, что после ввода команды нет необходимости нажимать «Enter». Программа сама определяет вводимые буквенные сочетания и обрабатывает их. Тут необходимо отметить, что в программе в основном режиме использует двухбуквенные команды, поэтому ряд общепринятых команд (например «abs», «ark») в ней работать не будут. Так же, как и в XWinNMR, сокращенные обозначения команд приводятся в меню напротив каждого раздела. Мы не будем приводить здесь эти обозначения, а рассмотрим работу с программой через меню. При желании эти аббревиатуры легко запомнить при частой работе с программой.

Рис. 52. Программа Nuts.



2. Обработка спектра.

Для того, чтобы **открыть** файл, необходимо через меню «File» →

«Open» или через кнопку  на панели инструментов найти в папке со спектром файл с названием «fid». Программа по умолчанию работает с файлами формата CDFF. Так как этот формат не является стандартным для спектрометров фирмы Bruker (а эти спектрометры составляют в настоящее время большинство ЯМР-спектрометров в научно-исследовательских лабораториях России), то программа предложит импортировать файл. После этого на экране появится спад свободной индукции (рис. 52.).

Далее, для того, чтобы обработать спад, необходимо задать ряд параметров, рассмотренных нами в главе, посвященной XWinNMR (lb, tm1, tm2 и т.п.). Это можно сделать через меню «Process» → «Conditions...». При этом появится следующее окно (рис. 53.):

Рис. 53. Параметры обработки спада свободной индукции.

PROCESSING PARAMETERS

WINDOW FUNCTION PARAMETERS		
LB – Line Broadening	<input type="text" value="0.2"/>	<input type="text" value="0.0"/>
Used with EM, GM, LG and TF commands		
S# – Multiply Sine Shift	<input type="text" value="0.0"/>	
Lorentz/Gauss Resolution Enhancement		
GF – Gaussian Function	<input type="text" value="0.00"/>	<input type="text" value="0 to 1"/>
Applied with LG Command		
Trapezoidal Multiplication:		
T1 - Points from Start	<input type="text" value="0"/>	
T2 - Points from End	<input type="text" value="0"/>	
Applied with TM Command		

PEAK PICKING PARAMETERS	
	% of max
MH: Minimum Height	<input type="text" value="10.0000"/>
RM: Multiples of RMS	<input type="text" value="3.0000"/>

PHASING PARAMETERS		
		Total Done
PA – Phase A	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>
PB – Phase B	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>
Phase C	<input type="text" value="0.0"/>	<input type="text" value="0.0"/>
Applied with PC Command		

Если вы намерены провести гауссово преобразование со спадом, то легко можете заметить, что в программе не предусмотрена возможность введения параметра «gb». Это действительно так: программа производит это преобразование, по другой формуле, описанной в меню «Help» → «Help on Nuts», не используя этот параметр:

$$G(t) = \exp[-(PI \cdot LB \cdot time)^2 / (4 \cdot \ln(2))]]$$

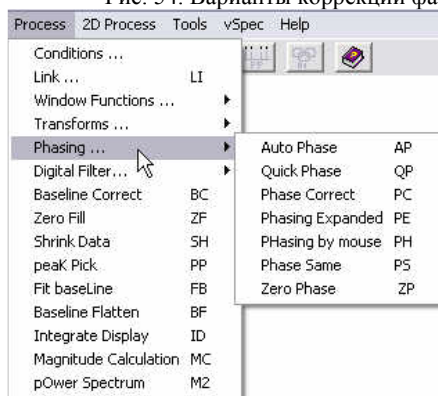
Функции обработки спада доступны в меню «Process» → «Window Functions...». Программа предоставляет возможность провести

экспоненциальное, гауссово, лоренц-гауссово (комбинация *em* и *gm*), трапециидальное преобразования, умножение на гармоническую функцию. Детально вид этих функций описан в файле помощи. Даже если вы плохо владеете английским языком, из приведенных там графиков легко можно понять, какие преобразования происходят со спадом свободной индукции.

Преобразование Фурье можно задать как через команду «ft» в командной строке, так и через меню «Process» → «Transforms...». Стоит отметить, что в некоторых случаях спектр отображается зеркально перевернутым относительно нуля. Чтобы это исправить, нужно в меню «Edit» выбрать раздел «Spectrum Reverse» или ввести команду **SR**.

В случае **коррекции фазы** программа так же предоставляет большой выбор возможностей (рис. 54.).

Рис. 54. Варианты коррекции фазы в программе Nuts.



Команды и пункты меню коррекции фазы:

AP (Auto Phase) – автоматическая коррекция фазы, включающая и нулевой, и первый порядок.

QA (Quick A Phase) – автоматическая коррекция только нулевого порядка.

QP (Quick Phase) – автоматическая коррекция фазы, включающая и нулевой, и первый порядок. Из описания программы не ясно, чем эта обработка отличается от AP.

PC (Phase Correction) – коррекция фазы на основе параметров PA и PB, введенных в меню (рис. 53.). PA и PB означают коррекцию нулевого и первого порядка соответственно, введенные в градусах.

PE (Phasing Expanded) – коррекция фазы, основанная на двух предварительно выделенных диапазонах. Подробнее о том, как ею пользоваться, будет рассмотрено ниже.

PH (Phasing by mouse) – ручная коррекция фазы с помощью мыши. левая и правая кнопки мыши соответствуют нулевому и первому порядку коррекции. Необходимо зажать соответствующую клавишу мыши и передвигать мышь по горизонтали.

PS (Phase Same) – данная команда используется при обработке серии спектров. После того, как выправлена фаза на первом спектре, полученные значения PA и PB можно применить с помощью этой команды ко всем остальным. Данная команда хорошо подойдет, когда спектры записаны на одном спектрометре в одних условиях.

ZP (Zero Phase) – обнуляет значения PA и PB.

Теперь рассмотрим детально команду **PE** и вместе с этим разберем **управление спектром** в программе Nuts.

Данная команда берет за основу значения фазы двух предварительно выделенных сигналов и применяет их в дальнейшем как комбинацию ко всему спектру. Для начала необходимо выделить два сигнала.

Для этого вначале необходимо войти в режим увеличения (Zoom):


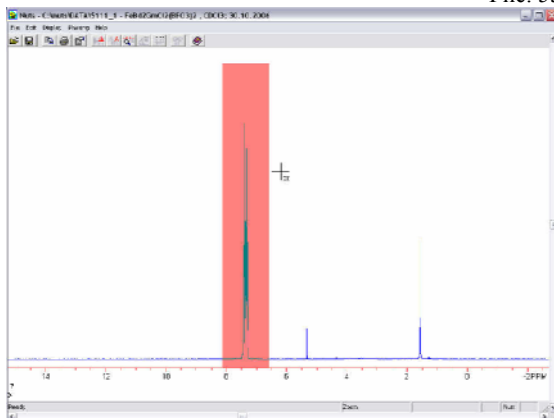
дважды нажимаем левую кнопку мыши или кнопку  на панели инструментов. После этого у нас на рабочем экране появляется курсор в виде креста с подписью «ZO». Чтобы выделить интересующий фрагмент, ставим курсор на начало диапазона, зажимаем левую кнопку мыши и ведем курсор до конца увеличиваемого диапазона. При этом этот участок будет закрашиваться розовым цветом (рис. 55.).

Рис. 55. Режим Zoom.



В меню «Phasing» выбираем «Set PE region 1» (можно просто нажать клавишу «1» на клавиатуре). Затем выделяем таким же образом второй участок спектра и в меню «Phasing» выбираем «Set PE region 2» (клавиша

«2»). Выходим из режима увеличения (меню «File» → «Exit ZO» или «Enter»). Входим в режим PE через меню «Process» → «Phasing...». При этом будет показан сразу наибольший сигнал. Нажав и удерживая левую кнопку мыши (на дисплее отображается Region 1), корректируем фазу, перемещая мышь вправо / влево. Затем аналогичную процедуру проводим с Region 2. Для этого необходимо зажать правую кнопку мыши. После того, как фаза выправлена, нажимаем «Enter» и выходим из режима коррекции фазы.

Мы уже коснулись некоторых моментов **управления в программе**, поэтому давайте разберем оставшиеся способы управления. Как входить в режим увеличения «Zoom» мы уже разобрали. Выделив интересующий диапазон (отмечается красным цветом (рис. 55.)), нажимаем правую кнопку мыши: выделенный участок будет растянут на рабочее окно.

Колесом мыши можно увеличивать / уменьшать плавно спектр по вертикали. Кроме того внизу и справа от окна программы существуют ползунки (scroll bar). Правый ползунок позволяет так же изменять высоту спектра. Нижний ползунок в режиме «Zoom» перемещает прямоугольник выделения, а в режиме просмотра спектра перемещает сам спектр, позволяя рассматривать отдельные участки. Аналогичную функцию имеют клавиши на клавиатуре ▼▲▶◀.

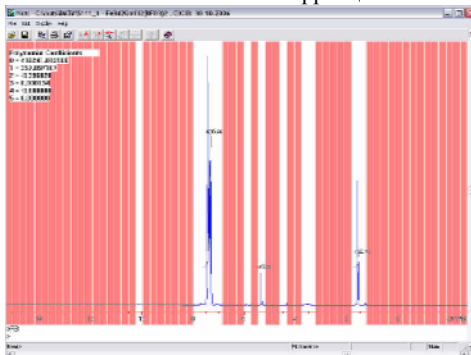
Для того, чтобы выйти из режима зуммирования, необходимо нажать «Enter» или воспользоваться меню «File» → «Exit ZO».

Для того, чтобы вернуть весь спектр на экран, необходимо в меню «View» выбрать «Show All Reals» (или нажать Ctrl + F).

После того, как фаза откорректирована, **выставляем базовую линию**. В рассматриваемой программе так же существует несколько методов для коррекции базовой линии (рис. 54.).

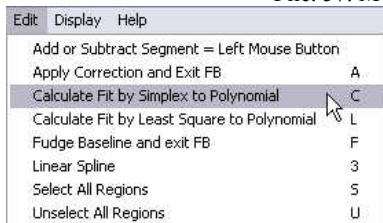
FB (Fit Baseline) – проводит базовую линию на основе полинома пятого порядка. Если войти в этот режим, то мы увидим следующую картину (рис. 56.):

Рис. 56. Режим коррекции базовой линии Fit Baseline.



Поясним немного алгоритм работы. Весь спектр разбивается на 64 фрагмента и те из них, которые содержат только шум, выделяются красным цветом. Отличие шумов от сигналов происходит на основе параметра RM, используемого так же при подписывании сигналов (меню «Process» → «Conditions...»). Пользователь может изменить его вручную. Фрагменты можно выделять или снимать выделение так же и левой кнопкой мыши. В меню (рис. 57.) так же доступны режимы «выделить все» (S) и снять выделение (U).

Рис. 57. Меню режима Fit Baseline



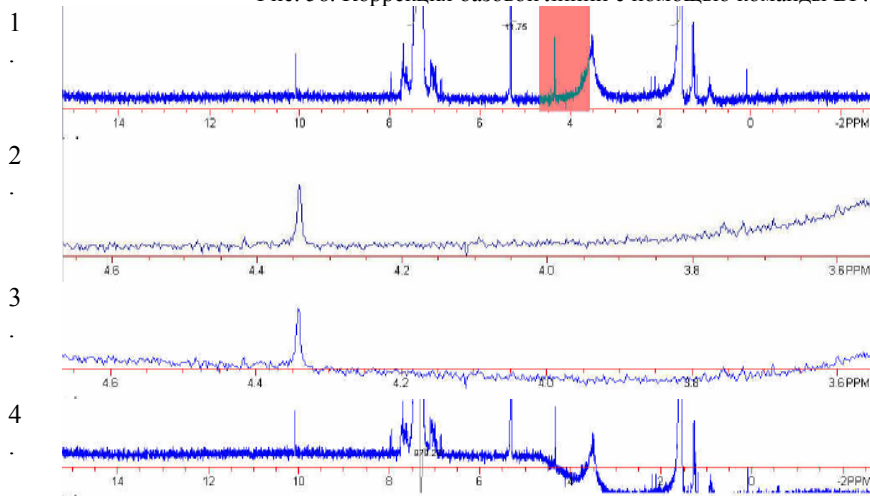
Как видно из меню, в этом режиме доступны два способа обработки базовой линии: Simplex (Calculate Fit by Simplex to Polynomial - C) и метод наименьших квадратов (Calculate Fit by Least Square to Polynomial – L). Обычно результаты обоих методов практически неразличимы (за исключением того, что МНК быстрее примерно в 10 раз), но иногда МНК выдает ошибку. Впрочем, на современных компьютерах различия в скорости обработки будут незаметны. Для того, чтобы посмотреть базовую линию, выставленную программой, рекомендуем сперва растянуть спектр по вертикали (чтобы хорошо были видны шумы и все неровности базовой линии), а затем через меню «Display» выбрать пункт «Draw Polynomial»(или нажать «P»). Если результат удовлетворяет, то в меню «Edit» выбираем «Apply Correction and Exit FB» (клавиша «A»).

QB (Quick Baseline correction) – данная команда недоступна через меню «Process», но тем не менее мы считаем необходимым упомянуть ее, т.к. это наиболее быстрый способ выставить базовую линию. Программа при этом пользуется обработкой по МНК аналогично команде FB, только не предоставляет пользователю как-то изменить обрабатываемые точки. Хорошо подходит для спектров с практически ровной базовой линией.

BC (Baseline Correction) – эта команда усредняет первый и последний из 64 фрагментов и убирает наклон. Как правило, не дает хорошего результата. Можно использовать только для прямых базовых линий, имеющих только искажения в виде наклона.

BF (Baseline Flatten) – данная команда работает приблизительно так же, как и **BC**, только в выделенном увеличенном диапазоне. Нагляднее всего это продемонстрировать на конкретном примере (рис. 58.).

Рис. 58. Коррекция базовой линии с помощью команды BF.



Берем спектр, выделяем в нем интересующий нас фрагмент (рис. 58. 1), растягиваем его на рабочий экран (рис. 58. 2), выйдя из режима зуммирования, даем команду «BF» и получаем усредненный по крайним точкам фрагмент (рис. 58. 3). Возвращаемся в режим просмотра всего спектра (рис. 58. 4). Конечно, то, что приведено на данном рисунке, является примером того, как не надо поступать с базовой линией. Но этот пример очень наглядно демонстрирует эффект рассматриваемой команды. Она зачастую необходима, когда встает вопрос о том, чтобы выправить какой-то фрагмент спектра, плохо описываемый полиномами.

Рис. 59. Калибровка химического сдвига.

OFFSET INFORMATION

Horizontal Dimension

Point

62.42

521.2

2.08

Hertz

PPM

Vertical Dimension

1

0.0

0.00

Slice

Peak Selection Method

☒ Snap to maximum
 ☒ Interpolate Points

Use Exit to change Peak Selection Method and not change offset information. To change both use OK.

Exit

Cancel

OK

Для того, чтобы задать точный **химический сдвиг** сигналу **стандарта**, необходимо сперва растянуть сигнал (чтобы точно поместить курсор), выйти из режима «Zoom», нажав левую кнопку мыши, подвести курсор к сигналу и, не отпуская мышь, нажать на клавиши «О». В результате появится диалоговое окно (рис. 59.). В выделенное на рисунке окно вводим требуемое значение и нажимаем «ОК».

Интегрирование в программе осуществляется автоматическим и ручным способом. Автоматическое интегрирование доступно через кнопку



на панели инструментов, а так же через меню «Tools» → «Automatic Integration» (команда «AI»). При этом сразу появляются знаки интегралов. После этого может потребоваться откорректировать некоторые интегралы. Для этого необходимо войти в режим ручного интегрирования.

Режим **ручного интегрирования** доступен либо через команду **ID**, либо через режим «Zoom»: входим в этот режим и в меню «File» выбираем «Transfer to Integral Routing» (команда «I» в режиме «Zoom»). После этого слева появляется шкала, ползунком на которой можно растягивать по высоте интегральную линию. Для того, чтобы выделить интегрируемый диапазон, необходимо вначале два раза нажать левую кнопку мыши вначале диапазона, а затем третий раз нажать в конце диапазона. Проинтегрировав таким образом все интересующие сигналы, можно откалибровать их по какому-либо одному. Для этого необходимо поместить курсор на этот интеграл, нажать один раз левую кнопку мыши (появится вертикальная красная линия) и нажать клавишу «V» на клавиатуре. В появившемся окне в строке «Current Relative Value» (рис. 60.) вводим требуемое значение.

Рис. 60. Калибровка интеграла.

INTEGRAL RELATIVE VALUES	
Current Relative Value	100.00
Absolute Value	5132082176.0
<div>Cancel OK</div>	

В меню «Edit» (рис. 61.) для нас могут быть полезны некоторые команды.

L (Delete Last Broken Integral) – удаляет последний введенный интеграл.

C (Clear All Broken Integrals) – удаляет все интегралы.

Z (Adjust ZeroDC Position of Integrals) – сдвигает (не растягивает) знак интеграла по вертикали. При этом слева появляется еще одна шкала, ползунок на которой перемещает знак интеграла вверх / вниз.


Рис. 61. Меню «Edit» режима интегрирования.

Edit	View	Labels	Baseline	Help
Copy Bitmap to Clipboard				Ctrl C
Copy MetaFile to Clipboard				Alt Shift C
Toggle Full/Broken Integrals				F
Type Integral List to Clipboard				T
Delete Last Broken Integral				L
Clear All Broken Integrals				C
Adjust Zero DC Position of Integrals				Z
Read Tailer Info				R

В меню «Labels» можно изменить вертикальное и горизонтальное расположение значения интеграла.

Выход из режима интегрирования осуществляется через меню «File» → «Exit ID» или клавишей «Enter».

Обозначение сигналов (Pick Peaking) так же возможно как в автоматическом, так и в ручном режиме.

Команда **PP** (меню «Process» → «peak Pick» или кнопка  на панели инструментов) автоматически подписывает все сигналы в выделенном (растянутом) диапазоне. Выбор сигналов осуществляется на основании двух критериев: **MH** (определяет минимальную высоту сигнала) и **RM** (последний используется для того, чтобы четко вычислить наивысшую точку у широкого сигнала при большом количестве шумов).

Команда **DP** (меню «Tools» → «Define Peaks») позволяет вручную откорректировать или полностью подписать спектр. Для того, чтобы подписать пик, необходимо один раз нажать на него левой кнопкой мыши. Для того, чтобы удалить метку, необходимо подвести курсор к подписанному сигналу и нажать на клавиатуре «K». В последнем случае не надо точно позиционировать курсор: команда удаляет ближайший к курсору сигнал.

Выход из режима, как и ранее, через меню «File» → «Exit DP» или клавишей «Enter».

В программе предусмотрена возможность более подробного расписывания сигналов. Для этого вначале в режиме «Zoom» выделяем интересующий фрагмент, затем через меню «Tools» → «insertTs (Inser Plots)» (команда «IS») входим в режим добавления объектов и через новое меню «Edit» → «Add Zoom Region as Insert» добавляем предварительно

выделенный участок спектра. За углы вставленного фрагмента его можно растянуть по вертикали / горизонтали, а если нажать левой кнопкой мыши внутри фрагмента, то его можно перемещать по рабочему окну. Нажатие правой кнопкой мыши выводит окно с информацией о вставленном объекте. Удалить объект можно через меню «Edit» → «Delete» или командой «D». Вернувшись обратно в режим просмотра («File» → «Exit Inserts» или клавиша «Enter»), можно выделить другой фрагмент и по той же схеме так же добавить его на рабочее окно.

Название спектра задается в меню «View» → «Spectral Parameters».

После этого можно отправлять спектр на **печать** (меню «File» → «Print» или команда **PL**).

В итоге у нас получилось достаточно большое описание программы Nuts с детальным рассмотрением большого количества функций. На самом деле для того, чтобы просто качественно посмотреть и оценить спектр и вывести его на печать, необходимо задать последовательно всего несколько команд:

ft
ap
qb
ai
pp
pl

Все, после этого можно забирать спектр из принтера. В программе осталось еще очень большое количество возможностей, начиная от обработки спектра, заканчивая симуляцией спектров и симуляцией работы на спектрометре. Эту часть программы мы предоставляем вам для самостоятельного освоения. В программе очень подробный файл помощи (на английском языке), поэтому, надеемся, у вас не будет больших проблем с освоением.

Приложение 1. Изотопы элементов, исследуемые методом ЯМР.

Изотоп		Спин	Природное содержание %	Частота ЯМР (МГц) при напряженности поля (Т)		
				2.3488	5.8719	11.7440
1	H	1/2	99.98	100.000	250.000	500.000
2	H	1	1.5×10^{-2}	15.351	38.376	76.753
3	H	1/2	0	106.663	266.658	533.317
3	He	$\frac{1}{2}$	1.3×10^{-4}	76.178	190.444	380.888
6	Li	1	7.42	14.716	36.789	73.578
7	Li	3/2	92.58	38.863	97.158	194.317
9	Be	3/2	100	14.053	35.133	70.267
10	B	3	19.58	10.746	26.866	53.732
11	B	3/2	80.42	32.084	80.209	160.419
13	C	1/2	1.108	25.144	62.860	125.721
14	N	1	99.63	7.224	18.059	36.118
15	N	1/2	0.37	10.133	25.332	50.664
17	O	5/2	3.7×10^{-2}	13.557	33.892	67.784
19	F	1/2	100	94.077	235.192	470.385
21	Ne	3/2	0.257	7.894	19.736	39.472
23	Na	3/2	100	26.451	66.128	132.256
25	Mg	5/2	10.13	6.1195	15.298	30.597
27	Al	5/2	100	26.057	66.143	130.287
29	Si	1/2	4.7	19.865	49.662	99.325
31	P	1/2	100	40.481	101.202	202.404
33	S	3/2	0.76	7.670	19.174	38.348
35	Cl	3/2	75.53	9.798	24.495	48.991
37	Cl	3/2	24.47	8.156	20.389	40.779
39	K	3/2	93.1	4.667	11.666	23.333
41	K	3/2	6.88	2.561	6.403	12.806
43	Ca	7/2	0.145	6.728	16.820	33.641
45	Sc	7/2	100	24.290	60.735	121.470
47	Ti	5/2	7.28	5.637	14.092	28.184
49	Ti	7/2	5.51	5.638	14.095	28.191
50	V	6	0.24	9.970	24.926	49.852
51	V	7/2	99.76	26.289	65.720	131.440
53	Cr	3/2	9.55	5.652	14.130	28.260
55	Mn	5/2	100	24.664	61.661	123.322
57	Fe	1/2	2.19	3.231	8.078	16.156
59	Co	7/2	100	23.614	59.035	118.071
61	Ni	3/2	1.19	8.936	22.340	44.681
63	Cu	3/2	69.09	26.505	66.262	132.525
65	Cu	3/2	30.91	28.394	70.986	141.972

67	Zn	5/2	4.11	6.254	15.635	31.271
69	Ga	3/2	60.4	24.003	60.008	120.016
71	Go	3/2	39.6	30.495	76.238	152.476
73	Ge	9/2	7.76	3.488	8.721	17.442
75	As	3/2	100	17.126	42.817	85.634
77	Se	1/2	7.58	19.067	47.669	95.338
79	Br	3/2	50.54	25.053	62.633	125.267
81	Br	3/2	49.46	27.006	67.515	135.031
83	Kr	9/2	11.55	3.847	9.619	19.238
85	Rb	5/2	72.15	9.655	24.138	48.276
87	Rb	3/2	27.85	32.721	81.803	163.606
87	Sr	9/2	7.02	4.333	10.834	21.669
89	Y	1/2	100	4.899	12.248	24.496
91	Zr	5/2	11.23	9.330	23.325	46.651
93	Nb	9/2	100	24.442	61.107	122.214
95	Mo	5/2	15.72	6.514	16.287	32.574
97	Mo	5/2	9.46	6.652	16.630	33.261
99	Ru	3/2	12.72	3.389	8.474	16.949
101	Ru	5/2	17.07	4.941	12.353	24.707
103	Rh	1/2	100	3.147	7.868	15.737
105	Pd	5/2	22.23	4.576	11.440	22.881
107	Ag	1/2	51.82	4.046	10.116	20.233
109	Ag	1/2	48.18	4.652	11.630	23.260
111	Cd	1/2	12.75	21.205	53.013	106.027
113	Cd	1/2	12.26	22.182	55.457	110.914
113	In	9/2	4.28	21.866	54.666	109.333
115	In	9/2	95.72	21.914	54.785	109.570
115	Sn	1/2	0.35	32.699	81.749	163.498
117	Sn	1/2	7.61	35.625	89.063	178.126
119	Sn	1/2	8.58	37.272	93.181	186.362
121	Sb	5/2	57.25	23.930	59.826	119.652
123	Sb	7/2	42.75	12.959	32.398	64.796
123	Te	1/2	0.87	26.207	65.519	131.039
125	Te	1/2	6.99	31.596	78.992	157.984
127	I	5/2	100	20.007	50.018	100.036
129	Xe	1/2	26.44	27.660	69.151	138.302
131	Xe	3/2	21.18	8.199	20.499	40.998
133	Cs	7/2	100	13.117	32.792	65.585
135	Ba	3/2	6.59	9.934	24.835	49.670
137	Ba	3/2	11.32	11.113	27.783	55.566
138	La	5	0.089	13.193	32.982	65.965
139	La	7/2	99.91	14.126	35.315	70.631
141	Pr	5/2	100	29.291	73.227	146.454

143	Nd	7/2	12.17	5.437	13.594	27.188
145	Nd	7/2	8.3	3.345	8.364	16.727
147	Sm	7/2	14.97	4.128	10.320	20.640
149	Sm	7/2	13.83	3.289	8.224	16.446
151	Eu	5/2	47.82	24.801	62.001	124.002
153	Eu	5/2	52.18	10.951	27.378	54.757
155	Gd	3/2	14.73	3.819	9.549	19.097
157	Gd	3/2	15.68	4.774	11.935	23.871
159	Tb	3/2	100	22.678	56.695	113.391
161	Dy	5/2	18.88	3.294	8.236	16.471
163	Dy	5/2	24.97	4.583	11.458	22.917
165	Ho	7/2	100	20.513	51.282	102.564
167	Er	7/2	22.94	2.890	7.226	14.451
169	Tm	1/2	100	8.271	20.679	41.358
171	Yd	1/2	14.31	17.613	44.032	88.065
173	Yb	5/2	16.13	4.852	12.130	24.261
175	Lu	7/2	97.41	11.407	28.518	57.036
176	Lu	7	2.59	7.928	19.822	39.644
177	Hf	7/2	18.5	3.120	7.801	15.602
179	Hf	9/2	13.75	1.869	4.674	9.349
181	Ta	7/2	99.98	11.970	29.925	59.850
183	W	1/2	14.4	4.161	10.402	20.805
185	Re	5/2	37.07	22.513	56.284	112.569
187	Re	5/2	62.93	22.744	56.861	113.722
187	Os	1/2	1.64	2.303	5.758	11.515
189	Os	3/2	16.1	7.758	19.397	38.794
191	Ir	3/2	37.3	1.718	4.296	8.593
193	Ir	3/2	62.7	1.871	4.678	9.357
195	Pt	1/2	33.8	21.499	53.747	107.495
197	Au	3/2	100	1.712	4.281	8.563
199	Hg	1/2	16.84	17.827	44.568	89.136
201	Hg	3/2	13.22	6.599	16.499	32.998
203	Tl	1/2	29.5	57.149	142.873	285.747
205	Tl	1/2	70.5	57.708	144.270	288.540
207	Pb	1/2	22.6	20.921	52.304	104.609
209	Bi	9/2	100	16.069	40.174	80.348
235	U	7/2	0.72	1.790	4.475	8.951

Приложение 2. Растворители для исследования ПМР

Растворитель	Формула	Т. кип. °С	Т. пл., °С	Сигналы остаточных протонов (относительно TMC), м. д.
Ацетон-D ₆	CD ₃ COCD ₃	56,2	-95,4	2,07
Ацетонитрил-D ₃	CD ₃ CN	81,6	-45,7	1,96
Бензол-D ₆	C ₆ D ₆	80,1	5,5	7,24
Бромбензол-D ₅	C ₆ D ₅ Br	156	-30,8	7,1-7,5
Бромоформ-D ₁	CDBr ₃	150	8,3	6,82
трет-Бутиловый спирт-D ₁₀	(CD ₃) ₃ COD	82	25,5	1,22; 1,35 ^a
Гексаметилфосфортриамид-D ₁₈	[(CD ₃) ₂ N] ₃ PO	232	40	2,64
Дейтерохлорид (38% в D ₂ O)	DCl	110	-61	8,5 ^a
Диметилсульфоксид-D ₆	CD ₃ SOC ₂ D ₃	189 (разл.)	11,8	2,50
Диметилформамид-D ₇	DCON(CD ₃) ₂	152	-35	2,79; 2,94; 7,90
<i>n</i> -Диоксан-D ₈	C ₄ D ₈ O ₂	102	-116	3,56
1,2-Дихлорэтан-D ₄	ClCD ₂ CD ₂ Cl	83,5	-89,5	3,69
Диэтиловый эфир-D ₁₀	C ₂ D ₅ OC ₂ D ₅	34,5	-97,5	1,2; 3,4
Изопропанол-D ₈	CD ₃ CDODCD ₃	82,4	-95,1	1,2; 1,6 ^a ; 4,0
Метанол-D ₄	CD ₃ OD	64,5	—126,6	3,34; 4,1 ^a
Метилхлорид-D ₂	CD ₂ Cl ₂	40	8,4	5,28
Метилциклогексан-D ₁₄	C ₆ D ₁₁ CD ₃	100,9	5,8	0,8-1,8
Муравьиная кислота-D ₂	DCOOD	10!	-28,5	8,2; 10,8 ^a
Нитробензол-D ₅	C ₆ D ₅ NO ₂	211	3,82*	7,4-8,3
Нитрометан-D ₃	CD ₃ NO ₂	101	-56,8	4,29
Окись дейтерия	D ₂ O	101,42*	—41,8	4,61
<i>n</i> -Октан-D ₁₈	CD ₃ (CD ₂) ₆ CD ₃	125,7	14,35*	0,7-1,4
Пиридин-D ₅	C ₅ D ₅ N	115,6	-65	7,0-7,8; 8,57
Серная кислота-D ₂	D ₂ SO ₄	>300	28,9	10,9 ^a
Тетрагидрофуран-D ₈	C ₄ D ₈ O	67	-1	1,6—2,0; 3,5-3,8
Тетраметилсульфон-D ₈	C ₄ D ₈ SO ₂	283	-95	2,0-2,5; 2,8-3,5
Толуол-D ₈	C ₆ D ₅ CD ₃	110,6	15,75*	2,31; 7,10
Трифторуксусная кислота-D ₁	CF ₃ COOD	72,4	-63,5	11,34
2,2,2-Трифторэтанол-D ₃	CF ₃ CD ₂ OD	73,5	6,55	6,1; 6,6 ^a
Уксусная кислота-D ₄	CD ₃ COOD	118	-120,0	2,06; 12,0 ^a
Хлороформ-D ₁	CDCl ₃	61,7	-114,5	7,25

Циклогексан-D ₁₂	C ₆ D ₁₂	80,7	1,42
Этанол-D ₆ (95% в D ₂ O)	CD ₃ CD ₂ OD в D ₂ O	78,15	1,17; 3,59; 4,1 ^a
Этанол-D ₆ (безводн.)	CD ₃ CD ₂ OD	78,3	1,17; 3,59; 4,1 ^a

^a Положения этих пиков могут значительно изменяться в зависимости от температуры и растворенного вещества

Список литературы

Дж. Попл, В. Шнайдер, Г. Бернштейн Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Изд. иностранной лит., 1962.

Э. Дероум Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.

Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М. Мир 1970г. Б.И. Ионин,

Б.А. Ершов ЯМР-спектроскопия в органической химии. Ленинград: Химия, 1967.

Д.В. Козлов, Г.А. Костин, А.П. Чупахин Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии. Новосибирск: НГУ. 2008.

К.П. Брыляков Основы импульсной ЯМР-спектроскопии. Новосибирск: НГУ. 2002.