

## 測定実験問題集 第2回

### <問1>

a) 分子運動などで化学交換を起こす2つの<sup>1</sup>Hシグナルの化学シフトを $\delta_1, \delta_2$ 、積分値を $A_1, A_2$ と表す。NMR測定の時間スケールと比較して、交換が i) 速いとき、ii) 同程度のとき、iii) 遅いとき、のNMRスペクトルはどのようなようになるか、図を描いて示せ。

b) 反転障壁は ii) 同程度のときの情報をもとに算出することができる。400 MHzの装置を使用し、低温極限での2つの積分値が等しい<sup>1</sup>Hシグナルの化学シフトが $\delta_1, \delta_2$  [ppm]、半値幅が $w_1, w_2$  [Hz]であり、融合温度 (Coalescence Temperature) が $T_c$  [K]であったとする。これらの測定可能な値を変数として、速度定数 $k$  [ $s^{-1}$ ]と活性化障壁 $\Delta G^\ddagger$  [ $kJ\ mol^{-1}$ ]を表せ。なお、 $k = (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ とする。

c) 以下の実験パラメータが得られたとき、速度定数 $k$  [ $s^{-1}$ ]と緩和時間 $\tau$  [s]、活性化障壁 $\Delta G^\ddagger$  [ $kJ\ mol^{-1}$ ]を求めよ。

i) 共鳴周波数: 400 MHz、低温極限での2つの<sup>1</sup>Hシグナルの化学シフト: 3.55, 3.80 ppm、融合温度 $-40\ ^\circ C$ 。

ii) 共鳴周波数: 400 MHz、低温極限での2つの<sup>1</sup>Hシグナルの化学シフト: 3.55, 3.80 ppm、融合温度 $40\ ^\circ C$ 。

iii) 共鳴周波数: 400 MHz、低温極限での2つの<sup>1</sup>Hシグナルの化学シフト: 3.58, 3.78 ppm、融合温度 $-40\ ^\circ C$ 。

また、i) の場合に600 MHzの装置で測定を行うと、融合温度は何度になるか求めよ。ただし、 $\Delta G^\ddagger$ の温度変化は無視できるものとする。

<問2>

会合体形成などの化学平衡にある化合物の NMR スペクトルは、温度や濃度等の条件変化に伴って変化する。化学平衡が NMR 測定の時間スケールと比較して a) 遅いとき、b) 速いときに NMR ピークはどのように変化するか、それぞれ図を描いて説明せよ。