

演習問題解答

基本定数

プランク定数	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ボルツマン定数	$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
真空透磁率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$
気体定数	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

磁気回転比

	$\gamma / 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$
^1H	26.752
^{13}C	6.728
^{14}N	1.934
^{15}N	-2.713

第 1 章

演習問題 1.1

表 1.2 を見よ.

$$I=0 \Rightarrow \text{偶数のプロトンと偶数の中性子} \Rightarrow {}^{32}_{16}\text{S} \text{ と } {}^{40}_{20}\text{Ca}$$

$$I=\frac{1}{2} \Rightarrow \text{偶数 (奇数) のプロトンと奇数 (偶数) の中性子} \Rightarrow {}^{57}_{26}\text{Fe} \text{ と } {}^{119}_{50}\text{Sn}$$

$$I=1 \Rightarrow \text{奇数のプロトンと奇数の中性子} \Rightarrow {}^6_3\text{Li} \text{ と } {}^{14}_7\text{N}$$

演習問題 1.2

$$\text{スピン角運動量 (s.a.m.)} = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (\text{式 1.1})$$

$$\Rightarrow I(I+1) = \left(\frac{\text{s.a.m.}}{\hbar} \right)^2 = \left(\frac{2.042 \times 10^{-34}}{6.626 \times 10^{-34} / 2\pi} \right)^2 = 3.75 = \frac{15}{4} = \frac{3}{2} \times \frac{5}{2} \Rightarrow I = \frac{3}{2}$$

演習問題 1.3

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (\text{式 1.1 と式 1.5}), \quad \gamma = 1.934 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad I = 1 \quad (\text{表 1.1})$$

$$\mu = 1.934 \times 10^7 \times \sqrt{1 \times 2} \times 6.626 \times 10^{-34} / 2\pi = 2.884 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

演習問題 1.4

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{|\gamma|B}{2\pi} \quad (\text{式 1.10})$$

$$(a) \quad \nu_{\text{NMR}}({}^1\text{H}) = \frac{26.752 \times 10^7 \times 23.488}{2\pi} = 1000.0 \text{ MHz}$$

$$(b) \quad \nu_{\text{NMR}}({}^{13}\text{C}) = \frac{6.728 \times 10^7 \times 23.488}{2\pi} = 251.5 \text{ MHz}$$

$$(c) \quad \nu_{\text{NMR}}({}^{15}\text{N}) = \frac{2.713 \times 10^7 \times 23.488}{2\pi} = 101.4 \text{ MHz}$$

演習問題 1.5

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{|\gamma|B}{2\pi} \quad (\text{式 1.10})$$

$$\nu_{\text{NMR}}({}^1\text{H}) = \frac{26.752 \times 10^7 \times 50 \times 10^{-6}}{2\pi} = 2.129 \text{ kHz}$$

弱い磁場 $\Rightarrow$ 小さいエネルギー準位間の分裂 $\Rightarrow$ 小さい占有数の差 $\Rightarrow$ 弱い NMR 信号

演習問題 1.6

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{\hbar|B|}{2\pi} \quad (\text{式 1.10})$$

$$\Rightarrow |\gamma| = \frac{2\pi\nu_{\text{NMR}}}{B} = \frac{2\pi \times 76 \times 10^6}{17.6} = 2.713 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \Rightarrow {}^{15}\text{N}$$

演習問題 1.7

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (\text{式 1.11}) \quad \text{と} \quad p = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} \quad (\text{式 1.12})$$

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} \approx 1 - \Delta E/k_B T \quad (\text{なぜなら, } |x| \ll 1 \text{ のとき } e^x \approx 1 - x)$$

$$\Rightarrow p = \frac{1 - n_\beta/n_\alpha}{1 + n_\beta/n_\alpha} \approx \frac{1 - (1 - \Delta E/k_B T)}{1 + (1 - \Delta E/k_B T)} = \frac{\Delta E/k_B T}{2 - \Delta E/k_B T} \approx \frac{\Delta E}{2k_B T}$$

演習問題 1.8

$$p \approx \frac{\Delta E}{2k_B T} = \frac{\hbar\gamma B}{2k_B T} \quad (\text{式 1.12 と 式 1.9})$$

$$p = \frac{6.626 \times 10^{-34} / 2\pi \times 26.752 \times 10^7 \times 17.6}{2 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 300} = 5.992 \times 10^{-5}$$

演習問題 1.9

$$(a) \quad p \approx \frac{\Delta E}{2k_B T} = \frac{\hbar\nu}{2k_B T}$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{2k_B T p}{\hbar} = \frac{2 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 300 \times 0.01}{6.626 \times 10^{-34}} = 125 \text{ GHz}$$

$$(b) \quad p \approx \frac{\Delta E}{2k_B T} = \frac{\hbar\nu}{2k_B T}$$

$$\Rightarrow T = \frac{\hbar\nu}{2k_B p} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 400 \times 10^6}{2 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 0.01} = 0.96 \text{ K}$$

[注意] $\Delta E \ll k_B T$ の近似なしに式 (1.11) を用いて同じ答えが得られる。

演習問題 1.10

最初に式 (1.11) を用いて温度 4 K, 磁場 4.0 T における電子スピンの分極を決定せよ.

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp(-\Delta E/k_B T) = \exp(\hbar \gamma_e B / k_B T) = \exp\left(-\frac{6.626 \times 10^{-34} / 2\pi \times (-1.761) \times 10^{11} \times 4.0}{1.381 \times 10^{-23} \times 4}\right) = 3.837$$

$$p_e = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} = \frac{1 - n_\beta / n_\alpha}{1 + n_\beta / n_\alpha} = \frac{1 - 3.837}{1 + 3.837} = -0.5865$$

[注意] $n_\beta > n_\alpha$. また, $\gamma_e < 0$ であるので $p_e < 0$.

次に式 (1.12) を用いて 600 MHz 分光計における 300 K でのプロトンの分極を計算せよ.

$$p_H = \frac{\Delta E}{2k_B T} = \frac{h\nu}{2k_B T} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 600 \times 10^6}{2 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 300} = 4.798 \times 10^{-5}$$

$$\text{したがって, 信号増加度} = \left| \frac{p_e}{p_H} \right| = \left| \frac{-0.5865}{4.798 \times 10^{-5}} \right| = 1.22 \times 10^4$$

第 2 章

演習問題 2.1

$$\nu_{\text{benzene}} - \nu_{\text{DMSO}} = (7.3 - 2.4) \times 750 = \mathbf{3.675 \text{ kHz}} \quad \text{式 (2.8) と比較せよ.}$$

演習問題 2.2

$$\delta = 10^6 \left(\frac{\nu_0 - \nu_{0,\text{ref}}}{\nu_{0,\text{ref}}} \right) \quad (\text{式 2.6}) \quad \text{と} \quad \nu_{0,\text{ref}} = -\frac{\gamma B}{2\pi} \quad [\sigma_{\text{ref}} \ll 1 \text{ の条件下 (式 2.4)}]$$

$$\Rightarrow \nu_{0,\text{ref}} = -\frac{26.752 \times 10^7 \times 14.1}{2\pi} = \mathbf{-600.3 \text{ MHz}}$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{C}_2\text{H}_6} - \delta_{\text{C}_2\text{H}_4} &= 10^6 \left(\frac{\nu_{0,\text{C}_2\text{H}_6} - \nu_{0,\text{ref}}}{\nu_{0,\text{ref}}} \right) - 10^6 \left(\frac{\nu_{0,\text{C}_2\text{H}_4} - \nu_{0,\text{ref}}}{\nu_{0,\text{ref}}} \right) \\ &= \left(\frac{10^6 [\nu_{0,\text{C}_2\text{H}_6} - \nu_{0,\text{C}_2\text{H}_4}]}{\nu_{0,\text{ref}}} \right) = \frac{10^6 \times 3 \times 10^3}{-600.3 \times 10^6} = \mathbf{-5.0 \text{ ppm}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \delta_{\text{C}_2\text{H}_4} = \delta_{\text{C}_2\text{H}_6} - (-5.0) = 0.9 + 5.0 = \mathbf{5.9 \text{ ppm}}$$

演習問題 2.3

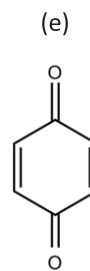
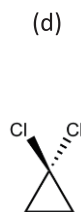
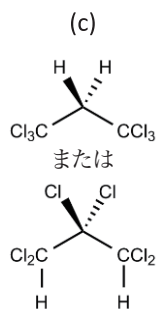
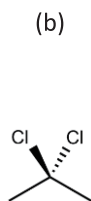
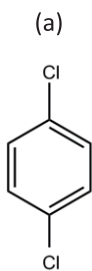
$$\delta_{\text{Co(CN)}_6^{3-}} = 0.0 \text{ ppm} \quad \delta_{\text{Co(CO)}_3^{3-}} \approx 14 \times 10^3 \text{ ppm} \quad (\text{図 2.18 より})$$

$$|\nu_{0,\text{ref}}| = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{1.637 \times 10^6 \times 9.4}{2\pi} = \mathbf{2.449 \text{ MHz}}$$

$$\Delta\nu = \Delta\delta \times |\nu_{0,\text{ref}}| = 14 \times 10^3 \text{ ppm} \times 2.449 \text{ MHz} = \mathbf{34.3 \text{ kHz}}$$

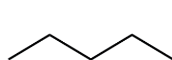
演習問題 2.4

五つの化合物はそれぞれ 1 種類の等価プロトン群をもっている.



演習問題 2.5

(a)



C1 と C5 は等価,
同様に C2 と C4 も等価である.



C2 上のメチル炭素は
等価である.

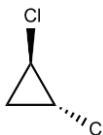


四つのメチル炭素は
すべて等価である.

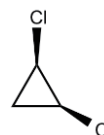
(b)



四つの ^1H はすべて
等価である.



CH_2 の二つのプロトンは等価であり,
同様に二つの CH プロトンも
等価である.

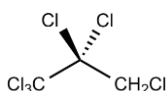


二つの CH プロトンは
等価である.

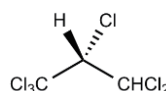
演習問題 2.6

(a)

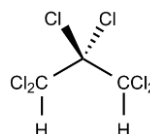
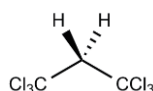
異性体 1



異性体 2



(b)



これらの化合物の対称性により, 両異性体は一つの ^1H 化学シフトと二つの ^{13}C 化学シフトをもつ.

演習問題 2.7

常磁性の寄与が支配的であると仮定すると

$$\sigma_p \propto -\frac{1}{\Delta} \left\langle \frac{1}{R^3} \right\rangle \quad (\text{式 2.10}), \quad \sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (\text{式 2.9}), \quad \delta \approx 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \quad (\text{式 2.7})$$

より小さい $\Delta \Rightarrow$ より大きい $|\sigma_p| \equiv$ より負の $\sigma_p \Rightarrow$ より小さい $\sigma \Rightarrow$ より大きい δ

$\Rightarrow$ sp^2 炭素は sp^3 炭素よりも大きな化学シフトをもつ.

演習問題 2.8

反磁性の寄与が支配的であると仮定すると

より大きな電気陰性度をもつ置換基 $\Rightarrow$ 水素原子の周りの電子密度がより低い $\Rightarrow$
より大きな反遮蔽性 $\Rightarrow$ より大きい δ

$\Rightarrow$ CHBr_3 が最高の δ 値, CH_3Br が最低の δ 値をもつ.

[訳者注: 参考 SDBS (国立研究開発法人産業技術総合研究所スペクトルデータベースシステム) のデータ]

$\text{CH}_3\text{Br}/\text{CCl}_4$ ^1H : 2.682 (300 MHz)

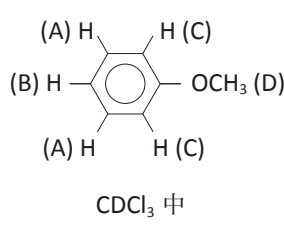
$\text{CHBr}_3/\text{CDCl}_3$ ^1H : 6.827 (300 MHz)

演習問題 2.9

OMe グループは電子供与性がある. $\Rightarrow$ 図 2.17 のアニリンと同じ.

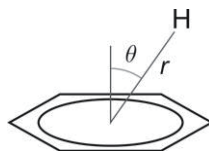
$\Rightarrow$ メタ位が最高の δ 値, オルト位が最低の δ 値をもつ.

[訳者注: 参考 SDBS (国立研究開発法人産業技術総合研究所スペクトルデータベースシステム)]

 (A) H H (C) (B) H OCH₃ (D) (A) H H (C) CDCl₃ 中	¹ H-NMR 399.65 MHz	
	対応	シフト (ppm)
	A	7.259
	B	6.919
	C	6.880
	D	3.745

演習問題 2.10

r と θ は下図のように定義される.



ベンゼン分子の中心から一つの H 原子までの距離は次のとおりである.

$$r_{\text{benzene}} = r_{\text{C-H}} + r_{\text{C-C}} = 110 + 140 = 250 \text{ pm}$$

$$\text{また, } \theta_{\text{benzene}} = 90^\circ \Rightarrow 1 - 3\cos^2 \theta_{\text{benzene}} = 1$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{benzene}} = \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{\text{benzene}})C}{r_{\text{benzene}}^3} = \frac{C}{250^3} = +2 \text{ ppm} \quad \text{ここで } C \text{ は定数.}$$

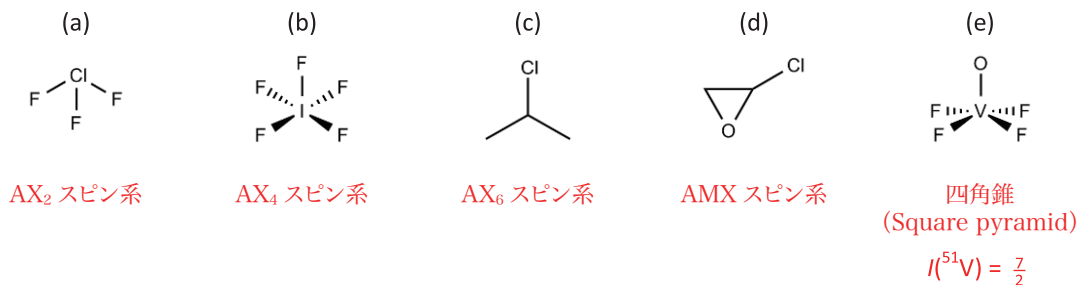
プロトンがベンゼン環の真上にある場合: $\theta_{\text{above}} = 0$ したがって $1 - 3\cos^2 \theta_{\text{above}} = -2$:

$$\Rightarrow \Delta_{\text{above}} = \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{\text{above}})C}{r_{\text{above}}^3} = \frac{-2C}{r_{\text{above}}^3} = -2 \text{ ppm}$$

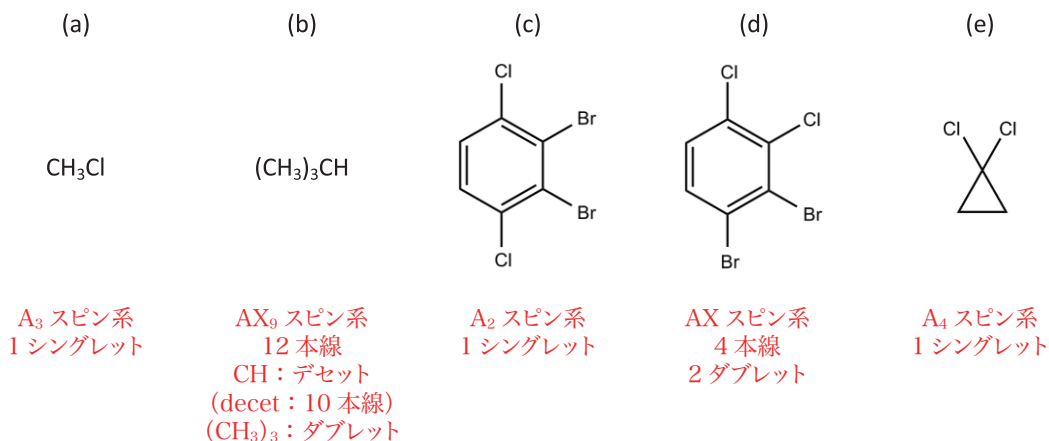
$$\frac{\Delta_{\text{benzene}}}{\Delta_{\text{above}}} = \frac{+2}{-2} = -1 = \frac{C / 250^3}{-2C / r_{\text{above}}^3} = -\frac{1}{2} \left(\frac{r_{\text{above}}}{250} \right)^3 \Rightarrow r_{\text{above}} = \sqrt[3]{2} \times 250 = 315 \text{ pm}$$

第 3 章

演習問題 3.1



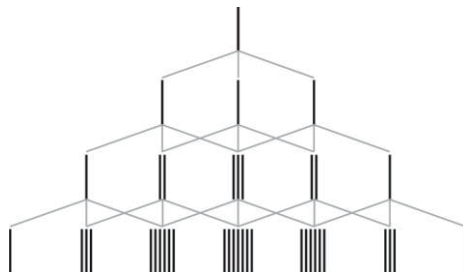
演習問題 3.2



演習問題 3.3

- (a) 相対強度は **1 : 2 : 3 : 2 : 1** である。
- (b) CHD₃ の ¹H スペクトルには **7 本**の線が存在する。
(相対強度 1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1)

樹形図を見よ。



演習問題 3.4



[訳者注: C2 は不斉炭素であり C3 上の二つのプロトンが非等価となるため, 実際には C2 と C3 のプロトンはより複雑に分裂する.]

演習問題 3.5

~3 Hz の線幅だと三結合離れたカップリング, すなわち J_{AM} と J_{AP} による分裂しか観測できない。

⇒ シングレット (X), ダブルレット (P), ダブルレット (M), トリプレット (A)

演習問題 3.6



$$\nu_1 = -600.001677 \text{ MHz} ; \nu_2 = -600.001683 \text{ MHz} ; \nu_3 = -600.004437 \text{ MHz} ; \nu_4 = -600.004443 \text{ MHz}$$

$$\nu_{\text{ref}} = -600 \text{ MHz} \quad J = \nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4 = 6 \text{ Hz}$$

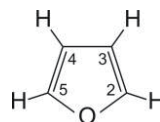
化学シフトは以下のとおり.

$$\frac{\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2) - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}} / 10^6} = 2.8 \text{ ppm} \quad \frac{\frac{1}{2}(\nu_3 + \nu_4) - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}} / 10^6} = 7.4 \text{ ppm}$$

演習問題 3.7

(a) 一つの等価なスピングループのみ $\Rightarrow$ 磁氣的等価

(b) $J_{24} \neq J_{25} \neq J_{34} \Rightarrow$ 化学的等価



(c) すべての J_{HF} カップリング定数が同じ. $\Rightarrow$ 磁氣的等価

(d) ${}^2J_{\text{CH}} \neq {}^3J_{\text{CH}} \Rightarrow$ 化学的等価

演習問題 3.8

$$\frac{I_{\text{内側}}}{I_{\text{外側}}} = \frac{1 + J/C}{1 - J/C} = \frac{C + J}{C - J} \quad (\text{表 3.3}), \quad C = \sqrt{J^2 + (\delta\nu)^2} \quad (\text{式 3.5})$$

$$\delta\nu = \text{分光計の観測周波数} \times \text{化学シフトの差} = 0.154 \nu_0 / 10^6$$

$$(a) \quad C = \sqrt{3.9^2 + (0.154 \times 600)^2} = 92.48 \text{ Hz} \Rightarrow \frac{I_{\text{内側}}}{I_{\text{外側}}} = \frac{92.48 + 3.9}{92.48 - 3.9} = 1.09$$

$$(b) \quad C = \sqrt{3.9^2 + (0.154 \times 40)^2} = 7.291 \text{ Hz} \Rightarrow \frac{I_{\text{内側}}}{I_{\text{外側}}} = \frac{7.291 + 3.9}{7.291 - 3.9} = 3.30$$

演習問題 3.9

P_t と P_g をそれぞれ二つのプロトンが互いにトランスとゴーシュの関係にある分子のモル比としよう ($P_t + P_g = 1$). 速い交換のもとで観測されるカップリングはトランスとゴーシュでのカップリング定数の加重平均であるから以下のようになる.

$$\langle J \rangle = P_t J_t + P_g J_g = P_t J_t + (1 - P_t) J_g = J_g + P_t (J_t - J_g)$$

$$\Rightarrow P_t = \frac{\langle J \rangle - J_g}{J_t - J_g} = \frac{3.46 - 2.2}{9.7 - 2.2} = 0.168 \quad \text{と} \quad P_g = 1 - P_t = 0.832$$

演習問題 3.10

$$\text{双極子分裂} = \lambda R_{\text{AX}} (3\cos^2\theta - 1) \quad \text{このとき, } R_{\text{AX}} = \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_A \gamma_X}{r^3} \right) \quad (\text{式 3.16})$$

異種核間スピンに対しては $\lambda = 1$, 同種核間スピンに対しては $\lambda = \frac{3}{2}$ である.

最大の分裂幅 = $2\lambda R_{\text{AX}}$ ($\theta=0$) のとき

$$(a) \quad {}^{13}\text{C}-{}^{13}\text{C} \text{ 間, } R_{\text{CC}} = \frac{\text{最大の分裂幅}}{2\lambda_{\text{CC}}} = \frac{6414}{2 \times \frac{3}{2}} = \frac{6414}{3} \text{ Hz}$$

$$\Rightarrow r_{\text{CC}} = \sqrt[3]{\left(\frac{\hbar}{2\pi} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{C}}^2}{R_{\text{CC}}} \right)} = \sqrt[3]{\frac{6.626 \times 10^{-34}}{4\pi^2} \times 10^{-7} \times \frac{(6.728 \times 10^7)^2}{6414/3}} = 1.526 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$(b) \quad {}^{15}\text{N}-{}^{13}\text{C} \text{ 間, } R_{\text{NC}} = \frac{\text{最大の分裂幅}}{2\lambda_{\text{NC}}} = \frac{1941}{2 \times 1} \text{ Hz}$$

$$\Rightarrow r_{\text{NC}} = \sqrt[3]{\left(\frac{\hbar}{2\pi} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{N}} \gamma_{\text{C}}}{R_{\text{NC}}} \right)} = \sqrt[3]{\frac{6.626 \times 10^{-34}}{4\pi^2} \times 10^{-7} \times \frac{2.713 \times 10^7 \times 6.728 \times 10^7}{1941/2}} = 1.467 \times 10^{-10} \text{ m}$$

第4章

演習問題 4.1

$$k_{\text{融合}} = \frac{\pi \delta \nu}{\sqrt{2}} \quad (\text{式 4.4})$$

$$\delta \nu = (6-2) \text{ ppm} \times 400 \text{ MHz} = 1600 \text{ Hz} \Rightarrow k_{\text{融合}} = \frac{\pi \times 1600}{\sqrt{2}} = 3554 \text{ s}^{-1}$$

$$(a) k = 10^2 \text{ s}^{-1} \ll k_{\text{融合}} \Rightarrow \text{遅い交換} \Rightarrow \Delta \nu = \frac{k}{\pi} = \frac{10^2}{\pi} = 31.8 \text{ Hz} \quad (\text{式 4.2})$$

$$(b) k = 10^5 \text{ s}^{-1} \gg k_{\text{融合}} \Rightarrow \text{速い交換} \Rightarrow \Delta \nu = \frac{\pi (\delta \nu)^2}{2k} = \frac{\pi (1600)^2}{2 \times 10^5} = 40.2 \text{ Hz} \quad (\text{式 4.3})$$

演習問題 4.2

$$\Delta \nu = \frac{k}{\pi} \Rightarrow k = \pi \Delta \nu \quad (\text{式 4.2})$$

$$(a) \quad 100^\circ \text{C} \text{ のとき, } k_1 = \pi \times 1.4 = 4.4 \text{ s}^{-1} \quad 120^\circ \text{C} \text{ のとき, } k_2 = \pi \times 6.0 = 18.9 \text{ s}^{-1}$$

$$(b) \quad \text{アレニウス式: } k = A \exp(-E_a / RT) \text{ 指数関数の頻度因子は温度に無関係とすると}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\exp(-E_a / RT_1)}{\exp(-E_a / RT_2)} = \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right)$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{R \ln(k_1 / k_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{8.314 \times \ln(1.4 / 6.0)}{\left(\frac{1}{393} - \frac{1}{373}\right)} = 88.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{アレニウス式から } A = k_1 \exp(E_a / RT_1) = 1.4\pi \times \exp\left(\frac{88.7 \times 10^3}{8.314 \times 373}\right) = 1.15 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

演習問題 4.3

$$k_{\text{融合}} = \frac{\pi \delta \nu}{\sqrt{2}} \quad (\text{式 4.4})$$

$$\Rightarrow k_{\text{融合}} = \frac{400\pi}{\sqrt{2}} = 10^{13} \exp\left[-\frac{9100}{T_{\text{融合}}}\right] \Rightarrow T_{\text{融合}} = \frac{9100}{\ln\left(\frac{\sqrt{2} \times 10^{13}}{400\pi}\right)} = 393 \text{ K}$$

$$(a) T = 310 \text{ K} \text{ のとき, } T < T_{\text{融合}} \Rightarrow \text{遅い交換} \Rightarrow 2 \text{ 本線}$$

$$(b) T = 393 \text{ K} \text{ のとき, } T = T_{\text{融合}} \Rightarrow 2 \text{ 本の線が幅広い 1 本の線にちょうど融合する.}$$

$$(c) T = 420 \text{ K} \text{ のとき, } T > T_{\text{融合}} \Rightarrow \text{速い交換} \Rightarrow 1 \text{ 本線}$$

演習問題 4.4

$$\delta_{av} = p_A \delta_a + p_B \delta_b \quad [\text{式 (4.7) と比較せよ。}] \quad \delta_a = 3.5 \text{ ppm}; \delta_b = 6.5 \text{ ppm}$$

$$\delta_{av} = p_A \delta_a + (1 - p_A) \delta_b = p_A (\delta_a - \delta_b) + \delta_b \Rightarrow p_A = \frac{\delta_{av} - \delta_b}{\delta_a - \delta_b}$$

$$300 \text{ K のとき: } p_A = \frac{3.86 - 6.5}{3.5 - 6.5} = 0.88; \quad p_B = 1 - p_A = 0.12$$

$$350 \text{ K のとき: } p_A = \frac{4.10 - 6.5}{3.5 - 6.5} = 0.80; \quad p_B = 1 - p_A = 0.20$$

$$A \rightleftharpoons B \text{ に対する平衡定数は } K = \frac{p_B}{p_A} \text{ である.}$$

$$300 \text{ K のとき: } K_{300} = \frac{0.12}{0.88} = 0.136 \quad 350 \text{ K のとき: } K_{350} = \frac{0.20}{0.80} = 0.250$$

$$\text{平衡定数の温度依存性に対する van't Hoff の等式は次のとおり, } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

$\Delta_r H$ が温度とは独立であるとするなら, この式を積分し, 次の式が与えられる.

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{\Delta_r H}{RT} + c \Rightarrow \ln \left(\frac{K_{350}}{K_{300}} \right) = -\frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right) \\ \Rightarrow \Delta_r H &= \frac{R \ln \left(\frac{K_{350}}{K_{300}} \right)}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{350} \right)} = \frac{8.314 \times \ln 0.25 / 0.136}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{350} \right)} = 10.6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

演習問題 4.5

$$\delta_a = 3.00 \text{ ppm}, \delta_b = 5.00 \text{ ppm}$$

$$\delta_{av} = p_A \delta_a + p_B \delta_b = (1 - p_B) \delta_a + p_B \delta_b = p_B (\delta_b - \delta_a) + \delta_a$$

$$\Rightarrow p_B = \frac{\delta_{av} - \delta_a}{\delta_b - \delta_a} = \frac{3.01 - 3.00}{5.00 - 3.00} = 0.005 \text{ および } p_A = 1 - p_B = 0.995$$

演習問題 4.6

$$K = \frac{k_A}{k_B}; \quad \Delta \nu_A = \frac{k_A}{\pi}, \quad \Delta \nu_B = \frac{k_B}{\pi}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta \nu_B}{\Delta \nu_A} = \frac{k_B}{k_A} \Rightarrow \Delta \nu_B = \frac{k_B}{k_A} \times \Delta \nu_A = \frac{\Delta \nu_A}{K} = \frac{1.0}{0.01} = 100.0 \text{ Hz}$$

演習問題 4.7

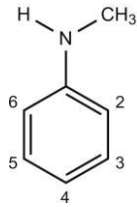
$$\Delta \nu = \frac{k_2 [\text{H}^+]}{\pi} = 3.2 \text{ Hz} \Rightarrow k_2 = \frac{\pi \Delta \nu}{[\text{H}^+]} = \frac{3.2 \times \pi}{10^{-7}} = 1.0 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

演習問題 4.8

6 個のプロトンが -2.99 ppm で 12 個のプロトンが $+9.28$ ppm である.

$$\text{加重平均した化学シフト: } \delta_{\text{av}} = \frac{6 \times (-2.99) + 12 \times 9.28}{6 + 12} = 5.19 \text{ ppm}$$

演習問題 4.9



低温では N-ベンゼン間の結合回りでの回転が遅く, 全 6 個の芳香族炭素は非等価であるので 6 本の共鳴線となる.

高温では N-ベンゼン間の結合回りでの回転が速く, C2 と C6, C3 と C5 の化学シフトが平均化される.

そのために 4 本の共鳴線, C1, C2+C6, C3+C5, C4 が観測される.

演習問題 4.10

$$\delta_{\text{av}} = p_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \delta_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + p_{\text{HPO}_4^{2-}} \delta_{\text{HPO}_4^{2-}}$$

4.61 は 3.40 と 5.82 の平均である. $\Rightarrow p_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = p_{\text{HPO}_4^{2-}}$

$$\Rightarrow K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{p_{\text{HPO}_4^{2-}}[\text{H}^+]}{p_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{p}K_a = \text{pH} = 7.21$$

第5章

演習問題 5.1

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2} \quad (\text{式 5.9})$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{1}{\pi \Delta\nu} = \frac{1}{0.1 \times \pi} = 3.18 \text{ s}$$

演習問題 5.2

$$\Delta n(t) = \Delta n_{\text{eq}} [1 - \exp(-t/T_1)] \quad (\text{式 5.1})$$

$$\frac{\Delta n(t)}{\Delta n_{\text{eq}}} = 1 - \exp(-t/T_1) = 0.99 \Rightarrow \exp(-t/T_1) = 0.01 \Rightarrow t = T_1 \ln 100 = 4.61 T_1$$

演習問題 5.3

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{式 5.3}); \quad \frac{1}{T_1} = \gamma^2 \langle B_{\text{loc}}^2 \rangle J(\omega_0) \quad (\text{式 5.4})$$

$$(a) \quad \text{最小点で, } \frac{dJ(\omega_0)}{d\tau_c} = 0$$

$$\frac{dJ(\omega_0)}{d\tau_c} = \frac{2 - 2\omega_0^2 \tau_c^2}{(1 + \omega_0^2 \tau_c^2)^2} \quad \text{は, } \omega_0 \tau_c = 1 \text{ のときゼロ.}$$

$$\Rightarrow \tau_c = \frac{1}{\omega_0} = \frac{1}{2\pi \times 500 \times 10^6} = 318 \text{ ps}$$

$$(b) \quad \omega_0 \tau_c = 1 \text{ のとき, } J(\omega_0) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} = \tau_c$$

$$\Rightarrow T_1 = \frac{1}{\gamma^2 \langle B_{\text{loc}}^2 \rangle J(\omega_0)} = \frac{1}{\gamma^2 \langle B_{\text{loc}}^2 \rangle \tau_c} = \frac{1}{4.5 \times 10^9 \times 318 \times 10^{-12}} = 0.70 \text{ s}$$

演習問題 5.4

(a) ^{13}C の緩和源は $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 双極子相互作用の変調のみであると仮定する.

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \left(\frac{\tau_c}{r^6} \right) \quad (\text{式 5.5})$$

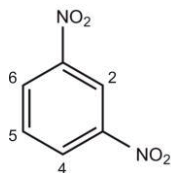
$$\begin{aligned} \Rightarrow r &= \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \tau_c T_1 \right]^{1/6} \\ &= \left[(10^{-7})^2 \times \left(\frac{6.626 \times 10^{-34}}{2\pi} \right)^2 \times (6.728 \times 10^7)^2 \times (26.752 \times 10^7)^2 \times 50 \times 10^{-12} \times 0.931 \right]^{1/6} = 1.09 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

(b) C-H と N-H 結合距離における小さな差を無視する.

$$\frac{1}{T_1(\text{CH})} \propto \gamma_C^2; \quad \frac{1}{T_1(\text{NH})} \propto \gamma_N^2 \Rightarrow \frac{T_1(\text{NH})}{T_1(\text{CH})} = \left(\frac{\gamma_C}{\gamma_N} \right)^2 = \left(\frac{6.728 \times 10^7}{2.713 \times 10^7} \right)^2 = 6.1$$

他のことは等しいとすると NH グループの ^{15}N は CH グループの ^{13}C よりもゆっくりとしたスピン格子緩和を示す.

演習問題 5.5



^1H スピン格子緩和は一番近い隣接環プロトン間の双極子相互作用によって支配される. H5 は二つの近接プロトンを持ち, H4 と H6 は一つであり H2 はない.

そのため, (a) H5 が最も速く緩和し, (b) H2 が最も遅く緩和する.

演習問題 5.6

τ_c が増加するにしたがって T_2 は減少する (図 5.11). ゆっくりとタンブリングするタンパク質はしたがってより短い T_2 をもつ. また, $\Delta\nu \propto 1/T_2$ (式 5.9) なので大きな線幅になる.

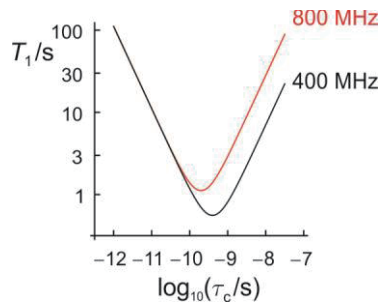
演習問題 5.7

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{式 5.3}), \quad \frac{1}{T_1} = \gamma^2 \langle B_{\text{loc}}^2 \rangle J(\omega_0) \quad (\text{式 5.4}), \quad \frac{1}{T_2} = \gamma^2 \langle B_{\text{loc}}^2 \rangle \frac{1}{2} [J(0) + J(\omega_0)] \quad (\text{式 5.11})$$

$$\Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{\frac{1}{2} [J(0) + J(\omega_0)]}{J(\omega_0)} = \frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{J(0)}{J(\omega_0)}}{1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} = 1 + \frac{1}{2} \omega_0^2 \tau_c^2 = 10$$

$$\Rightarrow \tau_c = \frac{\sqrt{18}}{\omega_0} = \frac{\sqrt{18}}{2\pi \times 600 \times 10^6} = 1.13 \text{ ns}$$

演習問題 5.8



$\omega_0 \tau_c \ll 1$ のとき, 何の変化もない.

$\omega_0 \tau_c \gg 1$ のとき, T_1 は 4 倍に増加する.

最小の T_1 は 2 倍に大きくなり, τ_c の値の半分のところに現れる.

演習問題 5.9

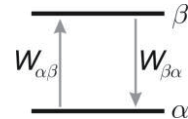
$$\frac{dn_\alpha}{dt} = -W_{\alpha\beta} n_\alpha + W_{\beta\alpha} n_\beta$$

平衡では $n_\alpha = n_\alpha^{\text{eq}}$, $n_\beta = n_\beta^{\text{eq}}$ であり, $\frac{dn_\alpha}{dt} = 0$

$$\Rightarrow \frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} = \frac{n_\alpha^{\text{eq}}}{n_\beta^{\text{eq}}}$$

ボルツマン式に従って $\frac{n_\beta^{\text{eq}}}{n_\alpha^{\text{eq}}} = \exp(-\Delta E / k_B T)$

$$\Rightarrow \frac{W_{\beta\alpha}}{W_{\alpha\beta}} = \exp(\Delta E / k_B T)$$



演習問題 5.10

$$\frac{W_2^{\text{AX}}}{W_0^{\text{AX}}} = \frac{6J(2\omega_0)}{J(0)} = \frac{6 \left(\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)}{2\tau_c} = \frac{6}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} = 1 \quad [J(\omega) \text{ に対して式 (5.3) を用いる}]$$

$$\Rightarrow 4\omega_0^2 \tau_c^2 = 5 \Rightarrow \tau_c = \frac{\sqrt{5}}{2} \frac{1}{\omega_0} = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(\frac{1}{2\pi \times 600 \times 10^6} \right) = 297 \text{ ps}$$

第 6 章

演習問題 6.1

$$\beta = \frac{\pi}{2} = -\omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p \quad (\text{式 6.3})$$

$$\Rightarrow t_p = \frac{\beta}{\gamma B_1} = \frac{\pi/2}{26.753 \times 10^7 \times 10^{-3}} = 5.87 \mu\text{s}$$

演習問題 6.2

指数緩和であると仮定すると次の式が得られる. : $\exp(-t/T_2) = 0.01 \Rightarrow t = T_2 \ln 100 = 2.30 \text{ s}$

演習問題 6.3

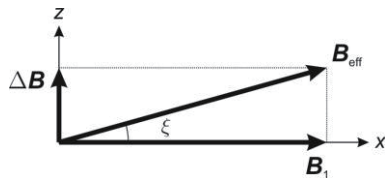
(a) 90° パルスは z 方向を向いている磁化ベクトルを xy 平面まで回す. $\Rightarrow$ 磁化の z 成分はゼロ.
 $\Rightarrow$ 基底状態と励起状態の占有数が等しい.

$$\Rightarrow n_\alpha = n_\beta = \frac{n_\alpha^{\text{eq}} + n_\beta^{\text{eq}}}{2}$$

(b) 180° パルスは z 方向を向いている磁化ベクトルを反転させる. $\Rightarrow z$ 磁化の符号が変わる.

$$\Rightarrow n_\alpha - n_\beta = n_\beta^{\text{eq}} - n_\alpha^{\text{eq}} \Rightarrow n_\alpha = n_\beta^{\text{eq}} \text{ と } n_\beta = n_\alpha^{\text{eq}}$$

演習問題 6.4



$$(a) \quad \frac{\Delta B}{B_1} = \tan \xi = \tan 10^\circ \quad (\text{図を見よ.}) \quad \Omega = \gamma \Delta B \text{ と } \beta = \gamma B_1 t_p = \frac{\pi}{2}$$

$$\Rightarrow \tan 10^\circ = \frac{\Delta B}{B_1} = \frac{\Omega / \gamma}{\pi/2 / \gamma t_p} = \frac{\Omega t_p}{\pi/2}$$

$$\Rightarrow \Omega = \left(\frac{\pi}{2}\right) \times \frac{\tan 10^\circ}{t_p} = \left(\frac{\pi}{2}\right) \times \frac{\tan 10^\circ}{10 \times 10^{-6}} = 2.77 \times 10^4 \text{ rad s}^{-1}$$

$$\Rightarrow -27,700 < \Omega < +27,700 \text{ rad s}^{-1} \text{ のとき } \xi \leq 10^\circ$$

(b) 化学シフト $\times$ 分光計の観測周波数 = オフセット周波数

$$\Rightarrow \delta = \frac{27,700}{400 \times 2\pi} = 11.0 \text{ ppm} \Rightarrow \text{化学シフト範囲} = 5.0 \pm 11.0 = +16.0 > \delta > -6.0 \text{ ppm}$$

演習問題 6.5

$$\cos(\Omega_0 t) \cos(\pi J t) = \frac{1}{2} \cos(\Omega_0 + \pi J t) + \frac{1}{2} \cos(\Omega_0 - \pi J t)$$

$\Rightarrow A \cos(\Omega_0 t) \cos(\pi J t) \exp(-t/T_2)$ をフーリエ変換することによって得られるスペクトルは **オフセット周波数** $\Omega = \Omega_0 \pm \pi J$ のところにそれぞれ強度 $\frac{1}{2}A$ の共鳴線がある。

演習問題 6.6

$$\text{シグナル対雑音比} \propto \sqrt{N} \Rightarrow N = 50^2 = 2500$$

演習問題 6.7

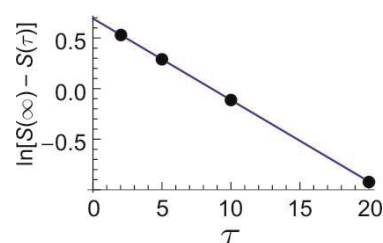
$$S(\tau) = [1 - 2\exp(-\tau/T_1)]S(\infty) \quad (\text{式 6.6}) \quad S(\tau=100\text{s}) \approx S(\infty) = 1.000$$

$$\Rightarrow S(\infty) - S(\tau) = 2\exp(-\tau/T_1)$$

$$\Rightarrow \ln[S(\infty) - S(\tau)] = \ln 2 - \tau/T_1$$

$$\tau \text{ に対して } \ln[S(\infty) - S(\tau)] \text{ を表示する. 傾き} = -\frac{1}{T_1} = -0.0806 \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow T_1 = 12.4 \text{ s}$$

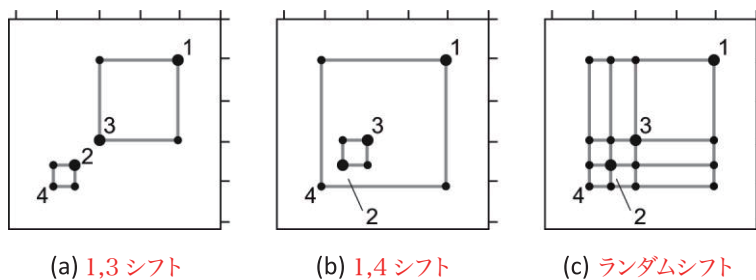


演習問題 6.8

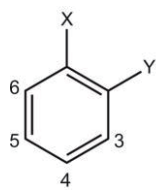
最初の遅延時間の終わりに A, B, C ベクトルは位相 $\Omega_A, \Omega_B, \Omega_C$ を蓄積する。 180°_x パルスのもとにこれらの位相は $180^\circ - \Omega_A, 180^\circ - \Omega_B, 180^\circ - \Omega_C$ となる。 2 番目の遅延時間の間にこれら三つのベクトルはさらに位相 $\Omega_A, \Omega_B, \Omega_C$ を蓄積する。 最終的な結果は三つすべてのベクトルの位相は等しく 180° となり、すなわちそれらのベクトルは **+y 軸に沿ってリフォーカスする**。

一方、図 6.13 のように 2 番目のパルスが 180°_y である場合、このパルスを与える前の位相が $\Omega_A, \Omega_B, \Omega_C$ であり、ここにパルス 180°_y を与えると $-\Omega_A, -\Omega_B, -\Omega_C$ の位相が蓄積されるので、2 番目の遅延時間の終わりには位相は 0° になる。

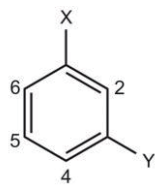
演習問題 6.9



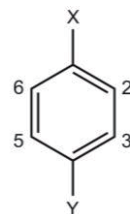
演習問題 6.10



3 クロスピーク：
34, 45, 56



2 クロスピーク：
45, 56



1 クロスピーク：
23 = 56