

演習問題 第10章

1) 10.2節のアルデヒドの2サイトの交換運動(180度反転)による線形変化を観測したら, 280Kで交換速度が1 kHz, 300 Kで6 kHzのスペクトルを得た. 交換速度の温度依存性の式として, 化学反応の速度定数の温度変化についてアレニウスが提出した式(アレニウスの式 Arrhenius' equation)

$$k = A \exp(-E_a/kT)$$

を用いて, 交換の活性化エネルギー E_a (kcal/mol) と頻度因子 A (s^{-1}) を求めよ.

解答例)

$$E_a = 15 \text{ kcal/mol と } A = 4.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

コメント)

アレニウス式では気体定数を使った方が良かったですね. また, Kramersによる化学反応速度についての理論から pre-exponential factor $\tau_0 = 1/A$ は,

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{9} \left(\frac{2I}{E_a} \right)^{1/2}$$

ここで, I はメチル基の回転の慣性モーメント. で, 数字を入れるとだいたい $\tau_0 \sim 10^{14}$ s 程度になります. 納得.

参考文献: K. Takegoshi, et al., *J. Chem. Phys.*, 80, 1089 (1984) の Appendix(院生時代の作品: すべてがなつかしい..)

2) 10.2節で示したメチル基の回転が遅い場合と速い場合のメチル基の三つの ^1H のスペクトルを推定せよ. ただし, メチル基水素間のJ結合には弱結合を仮定して良い.

解答例)

速いときには1本の信号で, 遅いときには, A_2B のダブルットとトリプレットのスペクトルになる.

3) 問題 1 と同様に 10.3 節に図 10.6(a) で示されているベンゼン環の 180 度反転運動の活性化エネルギーを求めよ。

解答例)

図の 4 点のデータを最小自乗 (二乗) で処理して, 11 kcal/mol を得る。ちなみに, $A = 5.3 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$.

コメント)

ベンゼン環の回転はメチル基回転より慣性モーメントが大きいので, τ_0 は大きくなるってことで, A は小さくなったで合ってるのかな?

4) ^1H デカップリング強度が 60 kHz で ^{13}C の観測を行っていたときに, 300 K でデカップルと運動が干渉して線幅が極大になった。この運動の活性化エネルギー (kcal/mol) を運動の相関時間が以下のアレニウスの式

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$$

に従うとして求めよ (この式は交換速度のアレニウス式を $\tau_c = k^{-1}$ で交換時間で表現したものである)。ただし, $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-13} \text{ (s)}$ とせよ。

解答例)

$$E_a = 24 \text{ kcal}$$

コメント)

ここでも気体定数の方が良かったですね。