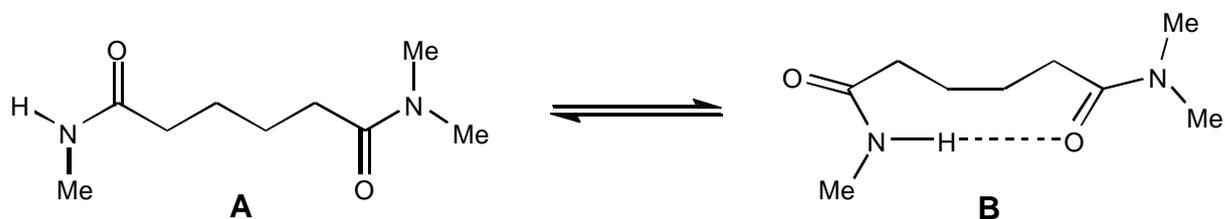


問題 17 水素結合力の測定



B分子の分子内水素結合力を測定する実験では、アミド基に含まれる水素原子の化学シフト (δ_{obs}) を異なる温度条件で測定した。

T / K	δ_{obs} / ppm
220	6.67
240	6.50
260	6.37
280	6.27
300	6.19

測定されたアミド基の化学シフト (δ_{obs}) は、十分に水素結合した状態でのアミド基の化学シフト (δ_{h}) と水素結合の影響がないフリーの状態でのアミド基の化学シフト (δ_{f}) の加重平均である。

- a) アミド基の水素原子 (N-H) の化学シフト実測値 (δ_{obs}) を算出する式を示せ。
- b) 反応 $A \rightleftharpoons B$ の平衡定数 K を、 δ_{obs} , δ_{h} , δ_{f} を用いて表せ。

- c) アミド基の化学シフトを $\delta_h = 8.4 \text{ ppm}$ および $\delta_f = 5.7 \text{ ppm}$ と仮定した場合、各温度における閉環反応 ($A \rightleftharpoons B$) の平衡定数を算出せよ。
- d) 適当なグラフを作図し、それに基づき閉環反応 ($A \rightarrow B$) の 300K における標準エンタルピー変化および標準エントロピー変化を算出せよ。
- e) 以上の考察より、解答 (b) の意義について議論せよ。