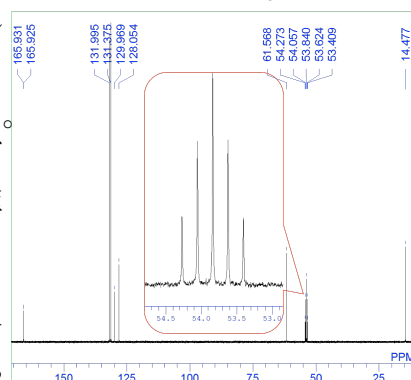


以下の問題に答えよ。ただし必要ならば以下の数値を使用せよ。

質量数： $^1\text{H}$ , 1.00783;  $^{12}\text{C}$ , 12.0000;  $^{14}\text{N}$ , 14.00307;  $^{16}\text{O}$ , 15.9949

- $\pi$ 共役系が小さな分子(A)と大きな分子(B)について、HOMO-LUMO エネルギー差と最長吸収波長の関係を定性的に説明せよ。
- 0.500 g/L のウシ血清アルブミン(分子量 66300)の希薄緩衝溶液の 280 nm における吸光度は 0.329 となった。厚さ 1 cm のセルを用いたとして有効数字 3 桁でモル吸光係数(@280 nm)を求めよ。
- IR 分光計において分散型に比べてフーリエ変換型が持つ利点とその由来を、入射光と透過光の特性に関連付けて説明せよ。
- 生体内でよく見られるジスルフィド(S-S)結合は IR およびラマン分光のどちらにおいてより活性なのかを理由と共に示せ。
- 次の核種の中で NMR 不活性なものはどれか答えよ。  
 $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^4\text{He}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{195}\text{Pt}$
- NMR スペクトルにおいて外部磁場が強くなる時、以下のパラメータはどう変化するかをそれぞれ答えよ。Zeeman エネルギー・ $^1\text{H}$  核の共鳴周波数・分解能・ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  の  $^1\text{H}$  NMR 化学シフト
- ある化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを 400 MHz の分光計で測定したところ 3.0 ppm に分裂幅 0.030 ppm の二重線を観測した。同じ化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを 500 MHz の分光計で測定した場合に観測される二重線のカップリング定数を求めよ。
- 積算回数 2048 回であるサンプルの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定したら約 2.5 時間かかり、目的のシグナルを全て観測するために十分な S/N 比が得られなかった。現在のデータの 4 倍の S/N 比が得られれば全てのシグナルを観測可能となるが、全て観測するための適切な方法を説明せよ。ただし学科共通の NMR 分光計において、平日は 22 時から 9 時までの 11 時間、土曜日および祝前日は次の月曜日または祝日翌日まで 35 時間が占有利用可能であることを考慮に入れること。
- $^1\text{H}$  NMR スペクトルの AMX 系において、カップリング定数が  $J_{\text{AM}} = 16 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{MX}} = 10 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX}} = 3 \text{ Hz}$  であるとき、核スピン M のシグナルの分裂パターンを枝分かかれ法を用いて示せ。

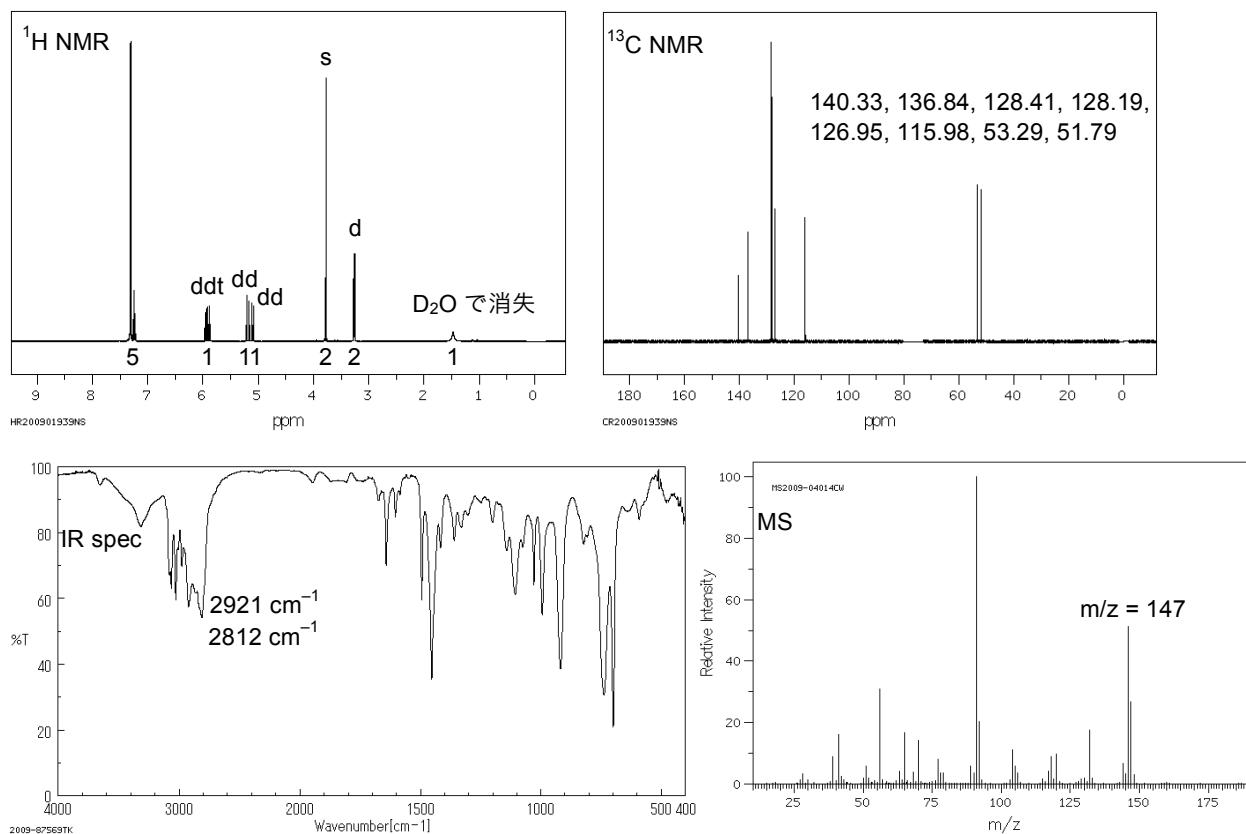
- 右図に示した ethyl 4-bromobenzoate の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液)において 53.84 ppm に五重線が観測されている。このシグナルは何のシグナルか、また高さの比はいくらかを答えよ。



- デカップリングしない  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルとブロードバンドデカップリング  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの特徴について、違いを明確にした上で後者の測定のメリットを説明せよ。
- 安息香酸(1-ブチル)の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルは脂肪族領域に 4 本のシグナルを示す。化学シフトの違いと DEPT 135 から酸素に結合した  $\text{CH}_2$  および末端の  $\text{CH}_3$  の区別は容易だが、残る 2 種の  $\text{CH}_2$  を区別するためには追加でどの測定を行うのが適切か?
- 多核 NMR において  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  の二種の核の感度が高い理由を答えよ。
- 2,4,6-trinitrotoluene の最も同位体存在比の大きなものの精密質量を小数点以下 3 位まで求めよ。
- 講義で解説した中でタンパク質の質量測定に最も適したイオン化法はどれか答えよ。
- X 線結晶構造解析において、斜方晶系に属する複合格子はいくつ存在するか答えよ。
- X 線結晶構造解析において、原子・分子・単位格子・結晶の散乱因子の関係を簡潔に説明せよ。
- $\text{C}_{53}\text{H}_{53}\text{BF}_2\text{N}_2$  の組成式を持つ化合物の X 線結晶構造解析を行ったところ、単位格子中の非対称単位の個数  $Z=4$  であり、非対称単位中には 2 分子が含まれている。単位格子の体積を概算せよ。

(19)以下のスペクトルを示す化合物の構造式を示せ。途中経過が書いてあれば解答違いでも部分点。ただし $^1\text{H}$  NMR では多重度と積分比を、 $^{13}\text{C}$  NMR では化学シフトをシグナルの上下に示してある。

(a)



(b)

