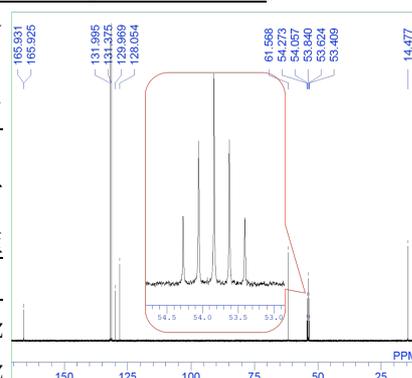


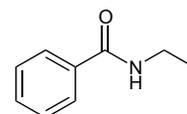
以下の問題に答えよ。ただし必要ならば以下の数値を使用せよ。

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

- (1) 有機化合物への UV/vis 吸収において π 電子が深く関わる理由を定性的に説明せよ。
- (2) 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。
- (3) IR スペクトルにおいて 1600 cm^{-1} 以下は指紋領域と呼ばれるが、その由来を答えよ。
- (4) CH_2Cl_2 分子における二つの C-H 結合の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の振動モードを図示し、それぞれが IR およびラマン分光のどちらにおいて活性なのかを理由と共に示せ。
- (5) 500 MHz の分光計を用いた際の ^{13}C 核の共鳴周波数を有効数字 3 桁で求めよ。
- (6) ^1H NMR スペクトルにおいて重水素化溶媒を使用する理由を 2 点挙げよ。
- (7) 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・ ^1H 核の共鳴周波数・分解能・ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の ^1H NMR 化学シフト・カップリング定数(Hz 単位)
- (8) ある化合物の ^1H NMR スペクトルを 400 MHz の分光計で測定したところ化学シフト 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 ^1H 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化学シフトと分裂幅(ppm 単位・Hz ではない)を求めよ。
- (9) 積算回数 2048 回であるサンプルの ^{13}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方法を適切な数値と共に説明せよ。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。
- (10) ^1H NMR スペクトルの AMX 系において、カップリング定数が $J_{\text{AM}} = 18\text{ Hz}$, $J_{\text{MX}} = 7\text{ Hz}$, $J_{\text{AX}} = 3\text{ Hz}$ 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れ法を用いて示せ。
- (11) 右図に示した ethyl 4-bromobenzoate の ^{13}C NMR スペクトル (CD_2Cl_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、またそのシグナルの形状および高さの由来について枝分かれ法を用いて説明せよ。
- (12) デカップリングしない ^{13}C NMR スペクトルとブロードバンドデカップリング ^{13}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となる現象 2 種類を説明せよ。
- (13) ^1H NMR スペクトルを $-2.5\sim 12.5\text{ ppm}$ で測定する際に、400 MHz の分光計でデータポイント数を 25000 個にする場合と 500 MHz の分光計でデータポイント数を 30000 個にする場合ではどちらのデジタル分解能が高いか？



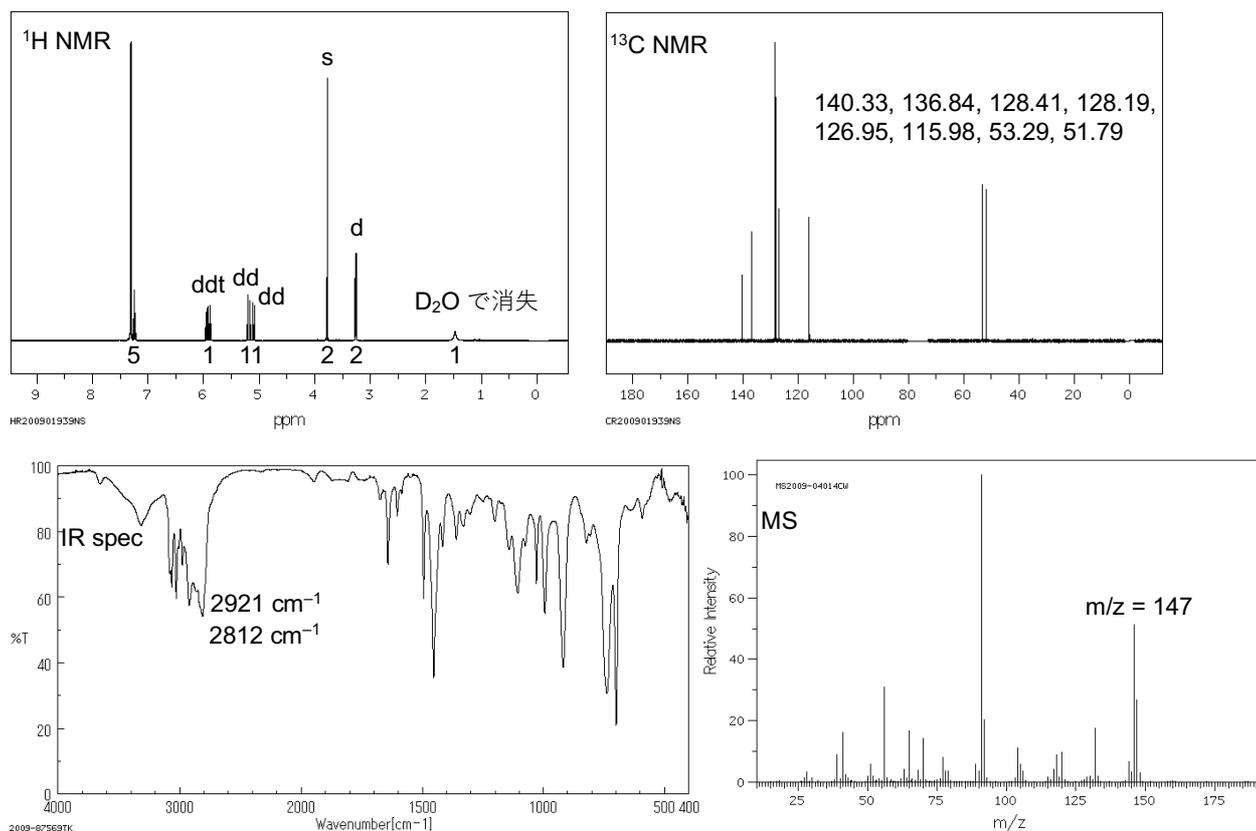
- (14) 右の化合物の計算精密質量を小数点以下 3 位まで求めよ。
- (15) 講義で解説した中でタンパク質の質量測定に最も適したイオン化法はどれか 答えよ。



- (16) X 線結晶構造解析で N と P は区別しやすいが、O と N は区別しにくい。その理由を述べよ。
- (17) 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。
- (18) $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{BF}_2\text{N}_2$ 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 が 4 だと見積もられた。この化合物 1 分子が非対称単位となっているとした場合の単位格子の体積を概算で答えよ。また、この化合物 1 分子に対して結晶溶媒としての THF が 1 分子入っている場合の体積も合わせて概算せよ。

(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)

