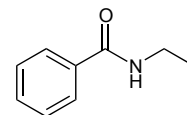


以下の問題に答えよ。ただし必要ならば以下の数値を使用せよ。

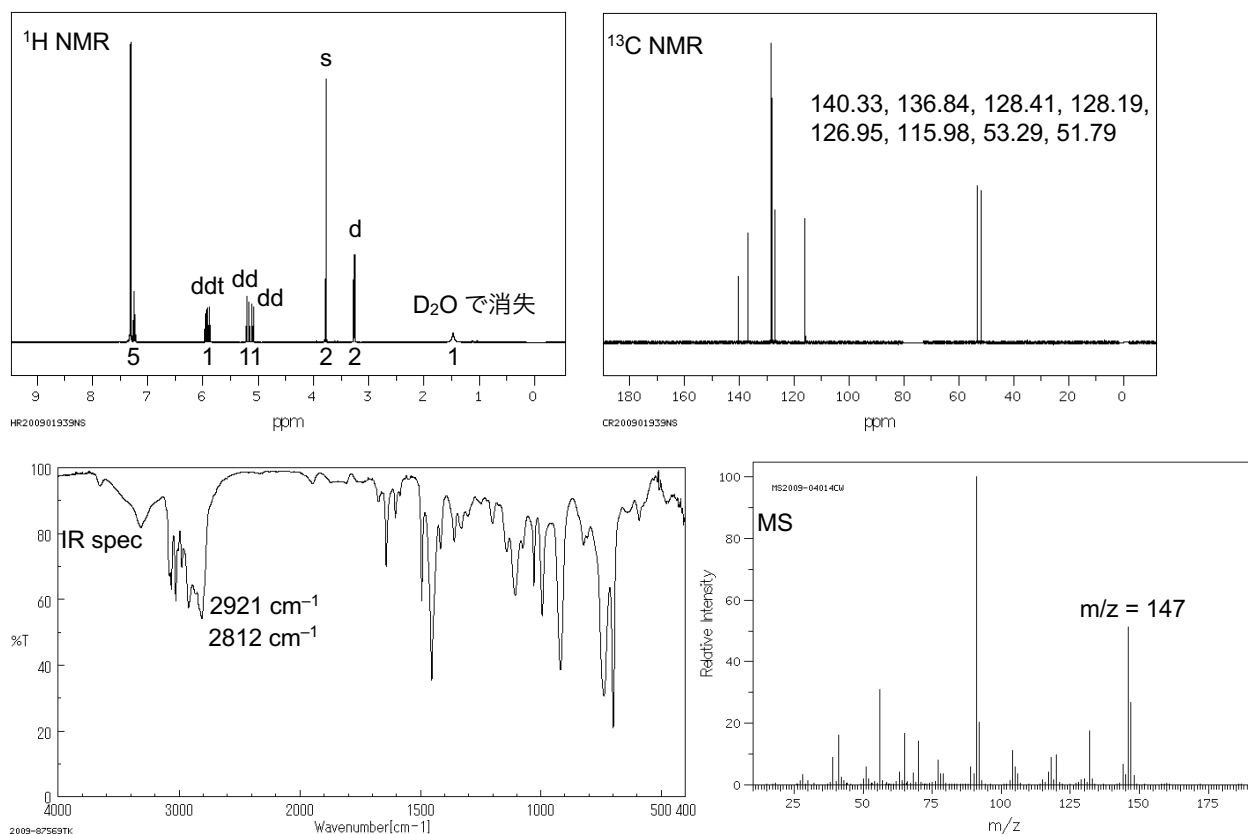
質量数： ^1H , 1.00783; ^{12}C , 12.0000; ^{14}N , 14.00307; ^{16}O , 15.9949

- (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) 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。
- (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) 次の核種の中で NMR 不活性なものはどれか答えよ。
 ^1H , ^2H , ^4He , ^6Li , ^7Li , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{29}Si , ^{32}S , ^{74}Ge , ^{77}Se , ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{125}Te , ^{195}Pt
- (7) NMR スペクトルにおいて外部磁場が強くなるとき、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) 現在手元にあるサンプルは 0~10 ppm の範囲外に芳香族アルデヒド基(10~11 ppm にシグナル)と金属ヒドリド(-40~0 ppm にシグナル)を持っているが、このサンプルの全ての ^1H NMR シグナルを同時に観測するには、測定範囲と測定中心周波数をいくつに設定すれば良いと考えられるか？また、500 MHz の装置を使うとして、 ^1H NMR スペクトルにおいて 0.1 Hz/個程度の分解能を持たせたい場合はデータポイント数を何個にすれば良いか？
- (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) 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。
- (12) 安息香酸(1-ブチル)の ^{13}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 CH_2 および末端の CH_3 の区別は容易だが、残る 2 種の 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？
- (13) 多核 NMR において ^{19}F , ^{31}P の二種の核の感度が高い理由を答えよ。
- (14) 右のアミド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た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 ^1H NMR では多重度と積分比を、 ^{13}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)

