

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。

核磁気回転比 γ : ^1H : 26.752×10^7 , ^{13}C : 6.728×10^7

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

(1) π 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説明せよ。

(2) UV/vis スペクトルを測定する際には飽和炭化水素溶媒がよく使用される。理由を説明せよ。

(3) 厚さ 1 mm のセルを用いて濃度未知のベンゼン (180 nm のモル吸光係数:60300)を含んだ溶液の 180 nm における吸光度を測定したところ 0.603 となった。試料中のベンゼンの濃度を求めよ。

(4) 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。

(5) NMR スペクトルにおける低磁場は右、左のどちらか答えよ。

(6) 次の核種の中で NMR 不活性なものはどれか答えよ。

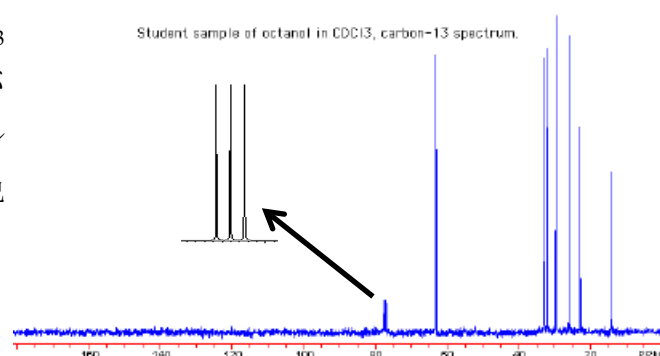
^1H , ^2H , ^6Li , ^7Li , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{32}S

(7) 400 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。

(8) 500 MHz の分光計で ^1H NMR スペクトルを測定したところ、二重線が観測され、その間隔は 0.016 ppm であった。カップリング定数を求めよ。

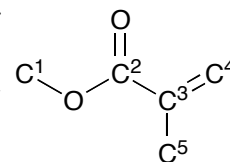
(9) 積算回数 256 回で ^{13}C NMR スペクトルを測定したが十分な S/N 比が得られなかった。現在のデータの 4 倍の S/N 比を得るためには積算回数を何回にして測定すれば良いか答えよ。

(10) 右図の ^{13}C NMR スペクトル(1-octanol の CDCl_3 溶液)において 77.0 ppm に高さの同じ三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の由来について説明せよ。



(11) ^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 A のシグナルの分裂パターンを枝分れ法を用いて示せ。

(12) 右の化合物のデカップリングしない ^{13}C NMR スペクトルを測定し、次いでブロードバンドデカップリング ^{13}C NMR を測定した。二種類のスペクトルを比較して、シグナルが増大しなかった炭素を答えよ。



(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 10000 個にする場合と 500 MHz の分光計でデータポイント数を 20000 個にする場合ではどちらのデジタル分解能が高いか？

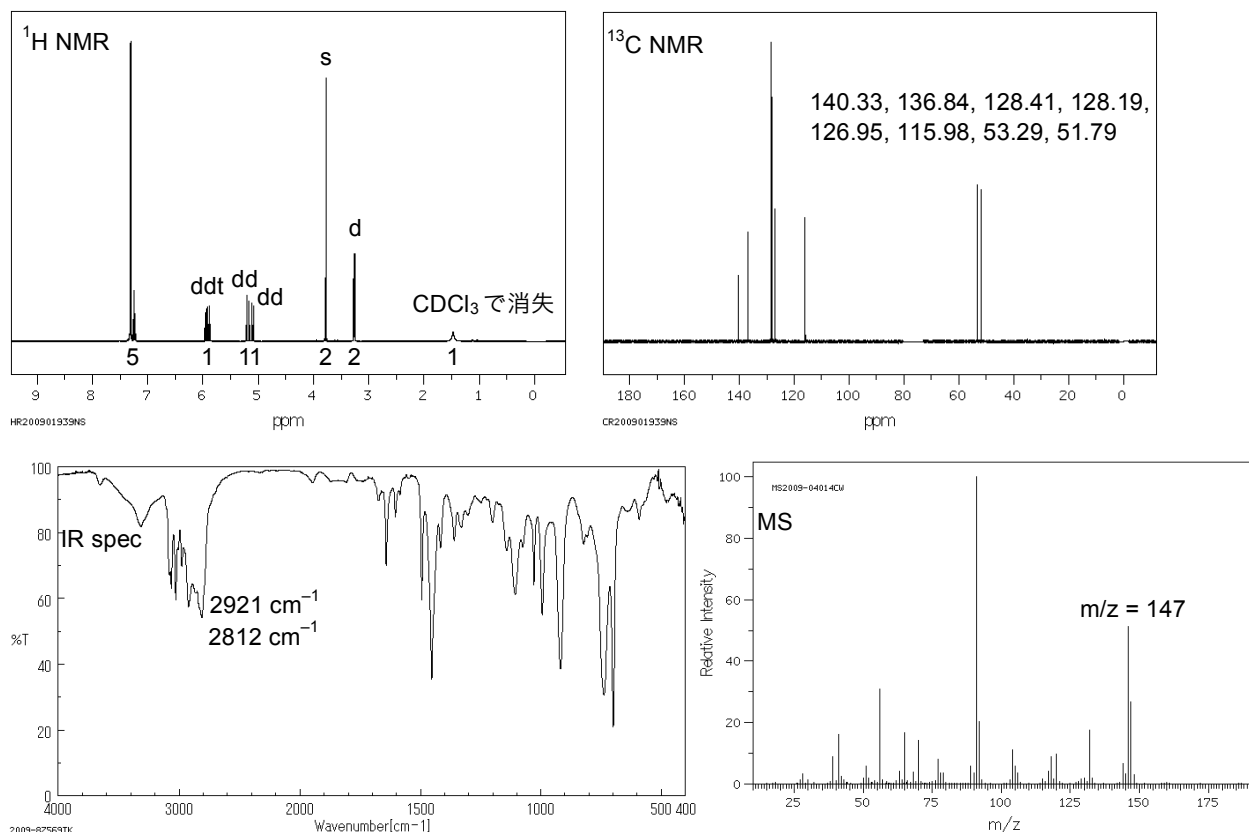
(14) 多核 NMR において ^1H と ^{19}F だけを他の核と異なる分類にすることが多い。その理由を答えよ。

(15) 安息香酸プロピル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。

(16) 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。

(17) X 線結晶構造解析で窒素とリンは区別しやすいが、酸素と窒素は区別しにくい。その理由を述べよ。

(18)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。



(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。

