

測定実験問題集 第1回

<問1>

^1H ・ ^{13}C NMR 測定時には、およそ 0.5 mL の重溶媒にそれぞれ 1 mg・10 mg のサンプルを溶解させる。有機化合物の π - π^* 遷移に由来する吸光係数は 10^4 オーダーであり、吸収・発光の分光測定時には最大の吸光度を 1・0.1 付近に設定するとよいとされる。以上4つの典型的な測定条件における濃度を求めよ。簡単のため、有機化合物の分子量は 1000、最大の吸光度は $4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、吸収分光測定では 0.5 cm セル、発光では 1 cm セルを使用するとする。また、発光分光の測定時に吸収の場合よりも低く濃度を設定するのはなぜか、簡潔に答えよ。

<問2>

吸収分光の測定時には NMR で保証される 99%程度の純度があれば十分に正しいデータが得られるが、発光分光の測定時にはそれ以上の純度でなければ正確なデータが得られない場合がある。この理由について、簡潔に説明せよ。

<問3>

吸収分光の測定は、1) ビームラインを2つに分けてサンプルを通らない光の強度も測定するほか、2) サンプルを入れない場合の溶媒の光の強度をベースラインとして測定することで正確な吸光度を求める仕組みになっている。この理由について、簡潔に説明せよ。

<問4>

単純には、一次元の NMR 測定は磁場方向に偏った磁化をパルスで倒し、その緩和する過程をみる測定となっている。フリップ角 θ のパルスが当たった時点から t 秒後の縦磁化の、平衡状態に対する割合は、 $[1 - \exp(-t/T_1)]/[1 - \exp(-t/T_1)\cos\theta]$ (ここで、 T_1 : 縦緩和時間) で表される。

a) あるプロトンの縦緩和時間が 5 秒であるとして、 45° 、 90° パルス照射後に磁化が 99% 回復するのにかかる時間 (=積分値が 99%精度に達する時間) をそれぞれ求めよ。

b) このプロトンの積算効率が最も高くなるパルス繰り返し時間を、 45° 、 90° パルスを用いた場合についてそれぞれ求めよ。

<問5>

吸収分光測定における誤差は様々な要因によって起こる。サンプルの秤量と溶媒の測容にかかる誤差が 1% (10 mg を測りとして 0.1 mg の誤差) あることの他に、1) 光の強度測定における誤差、2) 光源やビームラインの分割にかかる誤差などがある。1) がサンプルを通らない光の強度に対して 0.05%の大きさで、2) が吸光度の値で 0.0005 程度生じるものと仮定すると、99%程度の正確性を有する吸光度の領域はおおよそどの範囲か答えよ。ただし、光は均等に二分割され、溶媒を入れたガラスセルの透過率は 80%であるとする。

<問6>

ある波長での吸光係数が $3.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の化合物を光学分割して単一の光学異性体を得た。吸収分光測定と CD スペクトル測定を行ったところ、吸光度と楕円率がそれぞれ 0.45, 25 mdeg であったときモル円二色性と非対称性因子の値を求めよ。