

100-100

問題文

水酸基を有する医薬品Xのデータは以下の通りである。次の記述のうち正しいのはどれか。2つ選べ。

分子量：200
300 nm におけるモル吸光係数：20,000
比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ ： $-30^{\circ} \sim -33^{\circ}$

- 1. 医薬品Xの300nmにおける比吸光度 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ は1,000である。
- 2. 医薬品Xの 1.0×10^{-6} mol/L溶液の旋光度を層長100mmのセルを用いて測定すると $-3.0^{\circ} \sim -3.3^{\circ}$ となる。
- 3. 医薬品Xの赤外吸収スペクトルにおいて、水酸基の伸縮振動スペクトルの波数は、測定溶媒との水素結合形成により減少する。
- 4. 医薬品Xの結晶を作成しX線(波長1.54Å(0.154nm))を照射した。このとき、回折角 2θ が 60° の回折点由来の面間隔は0.89Åである。ただし、 $\sqrt{3}=1.73$ とする。

解答

1, 3

解説

選択肢 1 は、正しい選択肢です。
比吸光度は、100mL に、1g を溶かした時の吸光度です。一方、モル吸光係数は、1mol/L の時の吸光度です。1mol = 200g なので、200g/L の時の吸光度が、20,000 です。

比吸光度との比較を簡単にするために、モル吸光係数における「/L」の部分をも、「/100mL」にしてみると、200g/L = 20g/100mL です。この時の吸光度が 20,000 です。すると 1g/100mL の時の吸光度は、溶けている物質が1/20 なので、吸光度も1/20 です。つまり、 $20000 \times 1/20 = 1,000$ となります。

選択肢 2 は旋光度が問われていますが、問題文で比旋光度が与えられているため、比旋光度と旋光度をつなぐ、以下の式を使います。

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc}$$

$[\alpha]$ ：比旋光度、 α ：旋光度（実測） $[\circ]$ 、 l ：試料セルの長さ[mm]、 c ：溶液の濃度[g/mL]

上式に適当な値を代入して α について解けばよいのですが、単位に気をつけながら計算してください。c については、分子量 200、濃度 1.0×10^{-6} [mol/L] より、次のように計算できます。

$$\begin{aligned} c &= 200[\text{g/mol}] \times 1.0 \times 10^{-6}[\text{mol/L}] \times 10^{-3}[\text{L/mL}] \\ &= 2.0 \times 10^{-7}[\text{g/mL}] \end{aligned}$$

よって、旋光度は以下の2つの式より

$$\begin{aligned} [\alpha] &= \frac{100\alpha}{lc} \Leftrightarrow -30 = \frac{100\alpha}{100 \times 2.0 \times 10^{-7}} \Leftrightarrow \alpha = -6.0 \times 10^{-6} \\ [\alpha] &= \frac{100\alpha}{lc} \Leftrightarrow -33 = \frac{100\alpha}{100 \times 2.0 \times 10^{-7}} \Leftrightarrow \alpha = -6.6 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

となるので、旋光度は $-3.0^{\circ} \sim -3.3^{\circ}$ ではありません。よって、選択肢 2 は誤りです。

選択肢 3 は、正しい選択肢です。

測定溶媒との水素結合 \rightarrow 自由に振動していたものに水素結合というしびりがつくようなイメージなので、振動が弱くなる \rightarrow 振動のエネルギーが低くなる \rightarrow 吸収する赤外線の持つエネルギーも、低くなる \rightarrow 波数 (/cm) で言うと、低くなる。 という流れです。

選択肢 4 ですが

ブラッグの式 $2d \sin \theta = n \lambda$ より、 $d = n \lambda / 2 \sin \theta$ です。 $\theta = 30^{\circ}$ なので、 $\sin \theta = 1/2$ です。よって、 $d = n \times (1.54 \text{ \AA})$ となります。 n は、整数。従って、 0.89 \AA では、ありません。よって、選択肢 4 は誤りです。

以上より、正解は 1,3 です。