

4C 機器分析 II 後期中間試験 No. _____ 氏名 _____

H25/12/10	10:35 - 12:05 (90分)	問題1枚, 解答4枚	友野 和哲	A5用紙・電卓
-----------	---------------------	------------	-------	---------

* 計算問題は途中式が記載できるものは記載すること。途中式がないものは減点とする。

- 英語は日本語に、日本語は英語に訳しなさい。また、略称は正式名(英語 or 日本語)で答えなさい。
(1) 機器分析 (2) 核磁気共鳴 (3) chemical environmental (4) 電気陰性度 (5) NOE
(6) external magnetic field (7) continuous X-ray (8) integral intensity (9) 定量分析 (10) XRF

- 以下の(空欄)を埋めなさい。

機器分析は原理的に【1】、電気分析、分離分析、その他分析の4つに大別される。【1】の電磁波を短波長の順に並べると、 γ 線、X線、紫外線、赤外線、マイクロ波、ラジオ波となる。

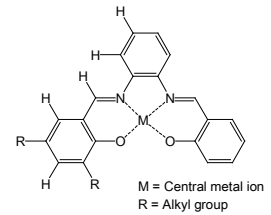
角運動とは回転運動の大きさの指標であり、電荷をもつ粒子が角運動をもつと【2】が生じる。この粒子に外部磁場を作用させると、スピン量子数に応じたいくつかのエネルギー状態に分裂(ゼーマン効果)し、状態間の遷移に伴う電磁波の共鳴吸収が観測される。核磁気共鳴吸収法(NMR)では【3】、電子スピン共鳴吸収法(ESR)では電子スピンの状態間遷移による吸収を計測する。NMRの場合、二つの状態間のエネルギー差(ΔE)は、プランク定数を h 、共鳴周波数を ν 、外部磁場の強さを H_0 、磁気回転比を γ とすると、次式で表される。

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

この式から、エネルギー差は外部磁場の強さ H_0 に比例し、また元素固有の値である【4】により異なることが分かる。この式を考慮すると、例えばエタノール分子を構成する同じ水素核は、全て同じエネルギー差を示すことになるが、実際は違う。水素核の周囲を電子が運動している。外部磁場をかけると電子にもローレンツ力が働き、外部磁場に対して逆向きの【5】が生じる。この結果、水素核の感じる磁場(有効磁場)は、加えられた外部磁場よりも電子による【5】の分だけ【6;大きく or 小さく】なる。この磁場を弱める反磁性効果(磁場の遮へい)のために、核磁気共鳴吸収が起こる周波数が、原子核の化学的環境(分子構造)により、変化(化学シフト)するので、構造解析に利用できる。 ^1H -NMR用の最適な基準物質は、【7】であり、このメチルプロトンシグナルの δ 値を0(ゼロ)とする。 ^1H -NMRの場合、①化学シフトから官能基の種類、②【8】から水素の数が分かる。また、相互に影響しあう水素が近くにあると、シグナルは多重線に分裂する。これを③【9】という。このピーク分裂から、【10】に存在する水素数を知ることができる。①~③を考慮したエタノールの ^1H -NMRスペクトルを書くと図【11】となる($\delta=1, 3, 4$ ppmにピークを検出した)。

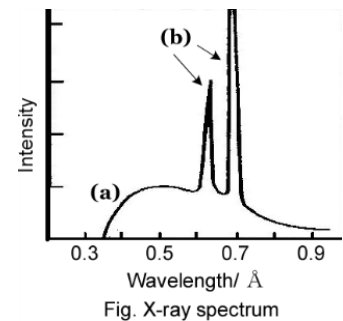
- 共鳴周波数 500 MHz 中、 ^1H (磁気回転比 $\gamma = 2.675 \times 10^4 \text{ radian} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$)の外部磁場の強度(gauss)を算出なさい。(＊有効数字を考慮すること。)
- ^{13}C -NMRではCOM(Complete proton decoupling)による測定が一般的である。その理由を答えなさい。

5. 不飽和結合を有する炭素原子に結合している水素は、低磁場側に化学シフトされて観察される。ベンゼン環を含む化合物(例えば、右図; Ni(salphen)錯体)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルが濃度によって著しく変化することが見出された。①ベンゼン環の H が低磁場側に化学シフトする理由と②濃度が高くなると化学シフトが高磁場側にシフトする理由を答えなさい。



6. 遷移金属の d 軌道は配位子により、その等価なエネルギー準位が分裂する。正八面体六配位の場合、より安定な軌道を t_{2g} 、より不安定な軌道を e_g と呼ぶ。この配位子場分裂の大きさは、分光化学系列 ($\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) に関係する。様々な Fe^{2+} 錯体の中で、常磁性の $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と反磁性の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ がある。それぞれの Fe^{2+} の d 軌道の電子配置を説明し、どちらが ESR 測定に不向きか答えなさい。
7. 以下の(空欄)を埋めなさい。

X 線はレントゲンが 1985 年に陰極線の本質を研究する中で発見したものであり、数学の未知数を意味する「X」をつけた。1912 年にラウエによって硫化亜鉛結晶による X 線の回折現象が見出され、X 線の本質が電磁波(波動性)であることが明らかとなった。高速度の電子を重金属製の対陰極に衝突させると電子の運動エネルギーの大部分は【1】になるが、同時に X 線(一次 X 線)が発生する。発生した X 線スペクトルを右図に示す。このスペクトルは(a)の【2】と(b)の【3】からなる。この発生した X 線を分光利用した分析手法に X 線回折法、【4】法、【5】法がある。



上記の X 線分析法では、物質の同定や定量は【6】法が主体であり、【7】法が使われる機会はあまりない。近年、円形加速器による強力な X 線源とフーリエ変換法などのデータ解析法の進歩により、【5】スペクトルの微細構造から長距離秩序をもたない物質の構造などの情報が得られることが分かり、注目を浴びている。EXAFS は、内殻準位(始状態)から連続準位(終状態)に放出(遷移)された光電子の波と、その波動がある程度の秩序をもった周囲の原子に散乱されて、もとの原子に戻ってくる波の【8】効果による遷移確率の増減現象を利用した構造解析の手法である。この EXAFS のピークは、X 線吸収スペクトルの【9】付近に観察される。また、さらに【9】に近い領域には、結合の電子状態に関する情報が含まれ、EXAFS と区別して【10】と呼ぶ。

8. 蛍光 X 線分析による定量分析には、スペクトル強度が用いられる。通常、測定試料と組成や表面状態が類似する標準試料(濃度即値の試料)を用いて、目的元素の濃度と X 線強度から検量線を作成し、未知試料の濃度を決定する手順をとる。しかし、必ずしも検量線が直線になるとは限らない。これをマトリックス効果(別名、吸収効果)という。右図には、(a) SiO_2 中の Al と (b) Al_2O_3 中の Si の検量線の結果を示す。(a)は上に凸の曲線、(b)は下に凸の曲線となり、いずれにしても直線から外れる。(b)の場合、検出される Si の $K\alpha$ 線は、大量にある Al_2O_3 に吸収されるため、その分析値は下に凸となる。(a)の場合、Al が多く検出されている。蛍光 X 線の測定原理を踏まえ、その理由を答えなさい。

