

H26/12/4	8:45 - 10:15 (90分)	問題3枚, 解答5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。

1. 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。不明瞭な文字は不正解とします。

(1) 機器分析 (2) 遷移 (3) 電気陰性度 (4) quantitative analysis (5) X線吸収分光法

2. 以下の【空欄(a)~(j)】を埋めなさい。

Q1. For example, ^{12}C has atomic weight (a) and atomic number (b). Hence it has (b) protons (atomic number = (b)) and (c) neutrons. Since the mass and the number of protons are both even numbers, the result predicts that the net spin quantum number of ^{12}C is zero, denoting no spin. On the other hand, for ^{13}C , the atomic weight is (d), an odd numbers and the neutron number is (e), an odd number. So, NMR can detect ^{13}C , and although ^{13}C represents only 1.1 % of the total C present in an organic molecule, ^{13}C NMR spectra are very valuable in elucidating the structure of organic molecules.

Q2. Crystals consist of atoms, ions or molecules arranged in a regular, repeating 3D pattern, called a crystal lattice. This knowledge came from the pioneering work of German physicist M. L. Laue and the British physicist, W. H. Bragg and W. L. Bragg.

As shown in Figure 1, X-ray waves I and II are parallel. The extra distance traveled by wave II in traveling through the crystal is AB + (f). For diffraction to occur it is necessary that this distance be a whole number of wavelengths, n ; that is,

$$\text{the extra distance } AB + \text{(f)} = n\lambda$$

(where λ is the wavelength of X-ray.)

$$\text{But, } AB + \text{(f)} = 2AB$$

$$\text{and } AB = \text{DB(g)}\theta$$

where θ is the angle of the incident of the X-ray beam with the crystal: therefore

$$AB = \text{(h)(g)}\theta$$

where (h) is the distance between the crystal planes, called the interplanar distance.

$$\text{Therefore, } AB + BC = \text{(i)AB} = \text{(i)(h)(g)}\theta$$

$$\text{or } n\lambda = \text{(i)(h)(g)}\theta$$

The equation $n\lambda = \text{(i)(h)(g)}\theta$ is known as the (j) equation. The important result of the this equation is that at any particular angle of incidence θ , only X-rays of a particular wavelength fulfill the requirement of staying in phase and being reinforced, and are therefore diffracted by the crystal. Diffraction of X-rays by crystals forms the basis of XRD for crystal structure determination and is also the reason XRF spectrometry is possible.

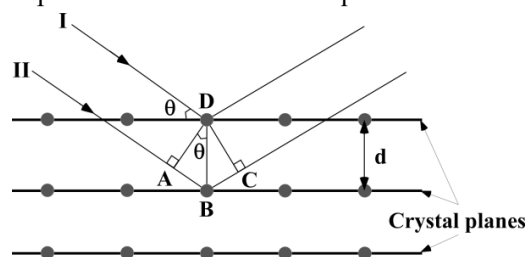


Figure 1. Diffraction of X-rays by crystal planes

3. X線(1次X線), 光電子, 蛍光X線, オージェ電子の発生原理を“図を用いて”説明しなさい。
4. 鉄シアノ錯体((a) $K_3Fe(CN)_5$, (b) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$)のXANESスペクトル(教科書P129 図5-38からの抜粋)を右図に示した。この鉄シアノ錯体の鉄イオンのK吸収端付近には, $1s \rightarrow 3d$ 電子遷移に基づくピーク(A, A_1 , A_2)が観察される。以下の問いに答えなさい。

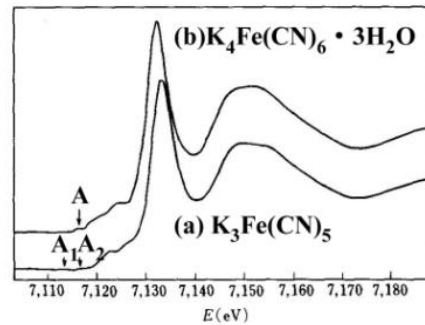
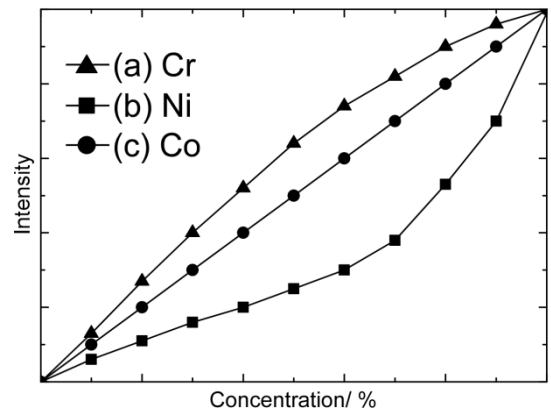


図 5-38 鉄シアノ錯体の XANES スペクトル
(N. Kosugi, T. Yokoyama and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **104**, 449(1986) より)

(ア) 両錯体(a及びb)のFeの3d軌道の電子配置を説明しなさい。尚, XANES測定前の電子配置であること。

(イ) どちらの錯体がESR測定に対して測定可能かを答え, その理由を説明しなさい。

5. 蛍光X線分析による定量分析には, 検量線法が用いられる。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らないことがある。これをXRFのマトリックス効果(別名, 吸収効果)という。右図には, 鉄(Fe)を主成分とするステンレス鋼(SUS)の構成元素(Cr, Co, Ni)を蛍光X線分析により測定した結果を示す。(a) SUS(Fe)中のCrは上に凸の曲線(正の誤差), (b) SUS(Fe)中のNiは下に凸の曲線(負の誤差)となり, 直線から外れた。蛍光X線の測定原理(例えば, K吸収端とK線の関係)を踏まえ,



(ア) (a)の理由を説明しなさい。

(イ) (b)の理由を説明しなさい。

6. 共鳴周波数 600 MHz 中, ^{13}C (磁気回転比 $\gamma = 6.72 \times 10^3 \text{ radian} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$)の外部磁場の強度(gauss)を算出しなさい。二つのエネルギー差(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。(＊有効数字を考慮すること)

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

7. 次のアルドール反応(Aldol Reaction)について以下の問いに答えなさい。尚、省略できる水素は省略しています。

イ) A に結合している水素(^1H)は、スピン-スピнкаップリングによって、4重(quartet)に分裂する。4重に分裂する理由を説明しなさい。(語句： α , β -スピン)

ロ) B に結合している水素(^1H)は、スピン-スピнкаップリングによって、何重に分裂するか答えなさい。

ハ) A および B の炭素(^{13}C)は、スピン-スピнкаップリング(Spin-Spin Coupling)法によって、何重に分裂する可能性があるかを述べなさい。

ニ) ^{13}C -NMR では、スピン-スピнкаップリング法を行わない COM(Complete proton decoupling)による測定が一般的である。その理由(2つ以上)を説明しなさい。

ホ) 以下には、3-hydroxybutanal の D_2O 溶媒中での COM 法による ^1H -NMR と ^{13}C -NMR を示した。 ^1H -NMR はスピン-スピнкаップリング法に変更した場合のスペクトル、 ^{13}C -NMR は OFR 法に変更した場合のそれぞれのスペクトルを図示(解答用紙 5 枚目)しなさい。

