4C　機器分析 II　後期中間試験　No.______　氏名______________________________

H27/12/3	8:45 – 10:15（90 分）	問題 3 枚, 解答 5 枚	友野　和哲	A5 用紙･電卓･紙辞書

＊ 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.　次の単語を訳しなさい。略称は正式名称(English or Japanese)を答えなさい。

(1) 機器分析 (2) resonant frequency (3) 電気陰性度 (4) NMR (5) X 線吸収スペクトル

2.　空欄 (a)-(j)　を埋めなさい。尚，a-e は数字です。

Q1.

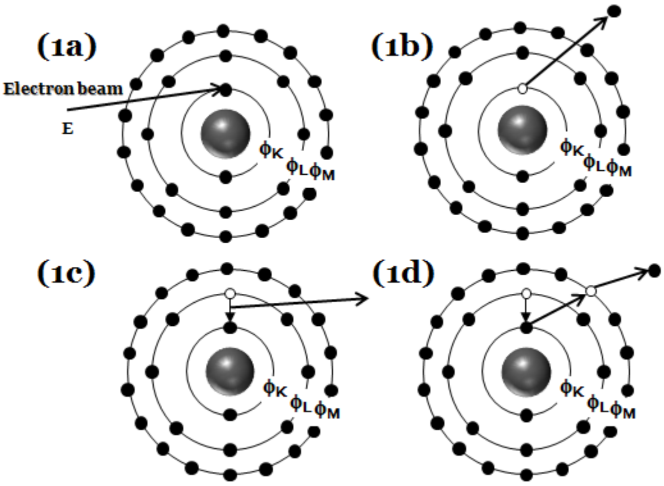
For example, ^{16}O has atomic weight 【a】 and atomic number 【b】. Hence it has 【b】 protons (atomic number = 【b】) and 【c】 neutrons. Since the mass and the number of protons are both even numbers, the result predicts that the net spin quantum number of ^{16}C is zero, denoting no spin. On the other hand, for ^{17}O, the atomic weight is 【d】, an odd numbers and the neutron number is 【e】, an odd number. So, NMR can detect $^{[d]}$O, and although $^{[d]}$O represents only 0.038 % of the total Oxygen present in an organic molecule.

Q2.

The atom is shown in Fig. 1a, with Φ_K, Φ_L, and Φ_M representing the energy of the K, L, and M shells, respectively. For example, a carbon atom contains filled K shell and 【f】 electrons in the L shell.

When a fast-moving electron (; electron beam) or an X-ray collides with an atom, its energy may be absorbed by the atom. If the electron or X-ray has sufficient energy, it knocks an 【g】 out of one of the atom's inner shell (e.g. the K shell) and the atom becomes ionized as shown in Fig. 1b. An 【g】 from a higher-energy shell (e.g. the L shell) then falls into the position vacated by the dislodged inner electron and an 【h】 is emitted as the electron drops from one energy level to the other (Fig. 1c). The wavelength of this emitted 【h】 is characteristic of the element being bombarded.

A forth process can also occur, as shown in Fig. 1d. Instead of emitting an X-ray, the energy related knocks an electron out of the 【i】 shell. This electron is called an 【j】 electron. This 【j】 process is the basis for a sensitive surface analysis technique.



＊Fig；figure abbreviation　＊Collide；　衝突する　＊emit：放射する　＊shell：殻

3.　Derive the Bragg equation using reflection from two parallel planes as the model.

4. 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，Ni 中の Fe と Cr 中の Fe の濃度に関するマトリックス効果の“正”と“負”の誤差が生じる理由について説明しなさい。
＊どちら(Fe in Ni と Fe in Cr)が正 or 負の誤差が生じるかを含めて説明しなさい。

Elements	K 吸収端(keV)	蛍光 X 線 $K\alpha$(KeV)
Cr	5.9890	5.41
Fe	7.1107	6.40
Ni	8.3315	7.47

5. **(ア)** (a) フェリシアン化カリウム；$K_3[Fe(CN)_6]$, (b)フェロシアン化カリウム 3 水和物；$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$)のうち，ESR 測定が可能な錯体名を答え，測定ができる錯体とできない錯体の理由を d 軌道の電子配置から説明しなさい。
(イ) 上記の鉄シアノ錯体の 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→3d 電子遷移に基づくピーク(A，A_1，A_2)が観察される。(a)はピークが 2 個，(b)はピークが 1 個，検出される理由を答えなさい。
(ウ) フェロシアン化カリウム 3 水和物の CN 配位子を OH 配位子に変更(例，水酸化鉄;$[Fe(OH)_4]^{2-}$)した場合，XANES スペクトル(A のピーク)はどのような変化をすると予想されるか簡単に答えなさい。＊ただし，鉄の価数は変化しないものとする。

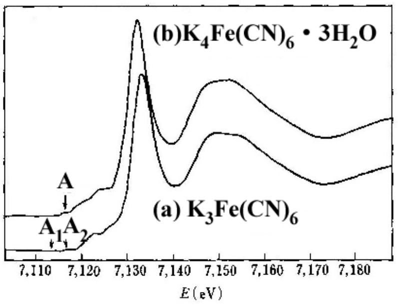


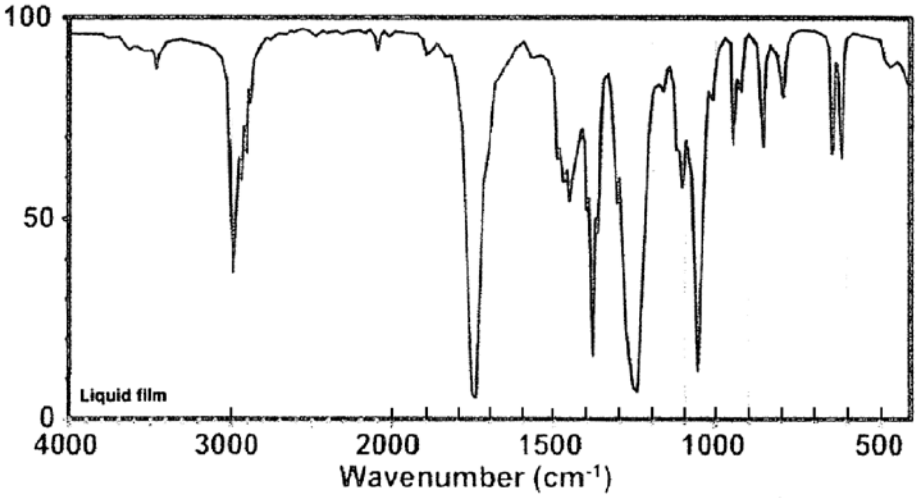
図 5-38 鉄シアノ錯体の XANES スペクトル
(N. Kosugi, T. Yokoyama and H. Kuroda, *Chem. Phys.*, **104**, 449(1986) より)

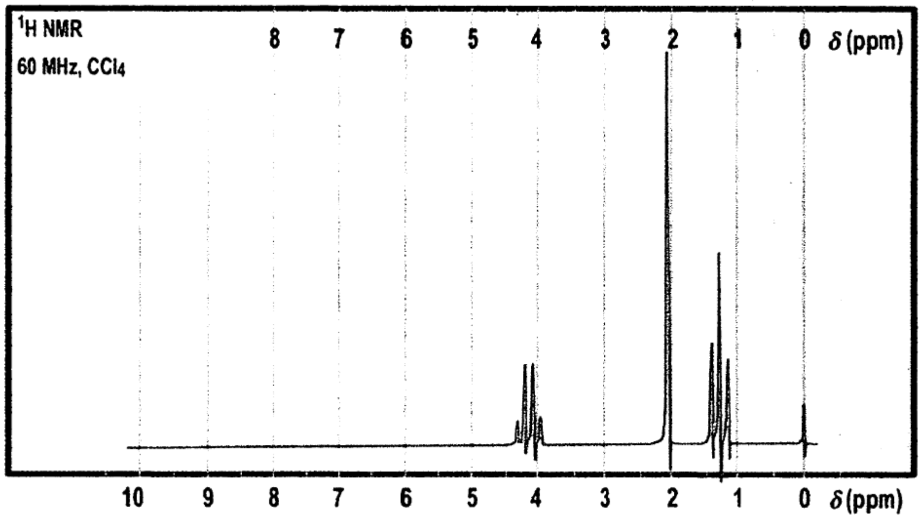
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

6. 核スピンのエネルギー差(ΔE)の式では，外部磁場と共鳴周波数は比例関係である。しかし，NMR の横軸の呼び方が反対(低周波数側を高磁場側，高周波数側を低磁場側)になる。横軸の名称が周波数と磁場で逆になる理由を説明しなさい。

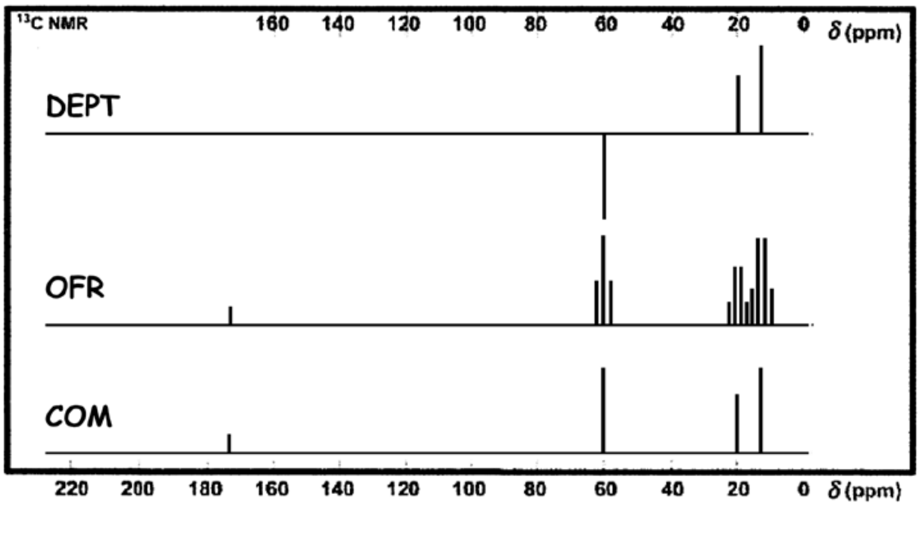
7. NMR について，以下の Q1 と Q2 について答えなさい。
Q1. イソバレルアルデヒド（；$(CH_3)_2CHCH_2CHO$）の ^{1}H-NMR の測定結果から，9.7ppm，5.0ppm，2.2ppm，0.9ppm にピークを検出した。（＊5.0ppm は実際には 2.3ppm です。）
イ）ピーク分裂及び積分比を示しなさい。
ロ）9.7ppm の低磁場シフトの理由を，図と式を用いて説明しなさい。

Q2. 次ページには，炭素(C; carbon)，水素(H; Hydrogen)，酸素(O; Oxygen)で構成される分子量(; molecular weight)８８の化合物の FTIR，^{1}H-NMR，^{13}C-NMR を示した。構造解析をせよ。





δ (integration): 4.12 (2), 2.04 (3), 1.26 (3)



δ: 171.1, 60.4, 21.0, 14.3