

4C 機器分析 II 後期期末試験 No. _____ 氏名 _____

H26/2/13	8:45 - 10:15 (90分)	問題2枚, 解答6枚	友野 和哲	A5用紙・電卓
----------	--------------------	------------	-------	---------

*途中式が記載できるものは記載すること。

- 英語は日本語に、日本語は英語に訳しなさい。また、略称(ESR など)は正解としない。
 (1) Instrument (2) 核磁気共鳴スペクトル (3) Emission (4) 単結晶 X 線回折 (5) 熱分析
 (6) 質量分析 (7) クロマトグラフィー (8) サイズ排除 (9) ガラス転移 (10) 赤外線

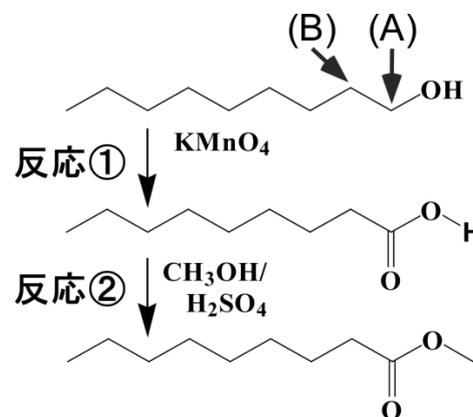
- 以下の【空欄】を埋めなさい。

機器分析は原理的に電磁波分析、電気分析、分離分析、その他分析(質量分析・熱分析)の4つに大別される。機器分析とは、機器を用いて、何が、どれだけの量、どのような状態で、存在しているかを明らかにすることと言える。これらは、【1】分析、定量分析、状態分析に対応する。一般的には、【1】分析を最初に行う。機器分析2の講義の前半では、ラジオ波による【2】の変化を計測する核磁気共鳴吸収法(NMR)とマイクロ波による電子スピンの変化を計測する電子スピン共鳴吸収法(ESR)と X 線を分光利用した X 線回折法、蛍光 X 線分析、X 線吸収分析を学び、放射化学分析を除き、すべての電磁波分析に触れた(学んだ)ことになる。機器分析の後半では、熱物性を評価する熱分析、分離精製で重要な技術である【3】、分子量などを調べることができる質量分析を学び、最後に電池などの物性評価として必須な電気分析について学んだ。講義で知りえた範囲だけで満足せずに、研究を通して実際の分析技術と知恵を身につけることを期待しています。

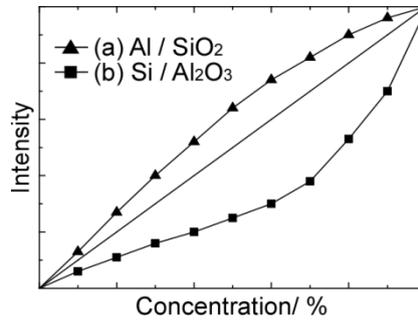
さて、右図にはノナノール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$)から目的物であるノナン酸メチル($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$)の合成経路を示した。

<反応①>ノナノールを KMnO_4 で酸化することで、ノナン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)が生成する。反応①は、次の二つの分析から追跡できる。FT-IR 分析から、 3000cm^{-1} 付近にブロードなピークが残ることと 1715cm^{-1} 付近にカルボニル基($\text{C}=\text{O}$)に由来するピークを新たに検出すること、 $^1\text{H-NMR}$ 分析から、(A)、(B)の【4】、【5】に分裂していたメチレン水素が、0重(消失)と3重(triplet)へと変化することで、アルデヒドで反応が止まることなく、カルボン酸まで酸化できたことを確認できる。この生成物は油状物質(液体)である。

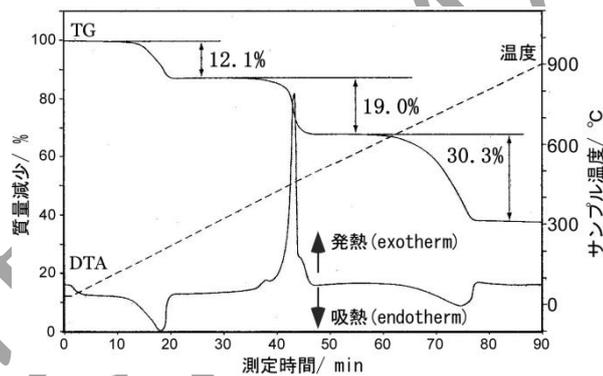
<反応②>ノナン酸を硫酸存在下でメタノールと反応させることで、ノナン酸メチルが生成する。ノナン酸メチルはノナン酸に比べて、極性が【6: 低い or 高い】ので、例えば、固定相に固体を用いる【7】クロマトグラフィーによって分離精製できると考えられる。(固定相が液体でも分離生成できます。)精製されたノナン酸メチルに対して質量分析(原子量: C 12.0, O 16.0, H 1.00)を行った。質量スペクトル上に、 $m/z = 172$ の位置に【8】ピークが検出される。また、 $m/z = 59$ と $m/z =$ 【9】にフラグメントピークが検出された。前者は α 開裂、後者は β 開裂(【10】転移)によるフラグメントと考えられる。【9】のイオンの FTIR 分析を行ったところ、 3000cm^{-1} 付近にブロードなピークを検出した。生成物であるノナン酸メチルは化粧品の香料としても使用されている。



3. マトリックス効果(吸収効果)には正の誤差((a)上に凸)と負の誤差((b)下に凸)がある。下図を例にして、誤差が生じる理由を解説しなさい。尚、(a)は SiO₂ 中の Al (Al in SiO₂), (b)は Al₂O₃ 中の Si (Si in Al₂O₃) を示している。



4. シュウ酸カルシウム一水和物(CaC₂O₄ · H₂O)の TG-DTA 測定の結果を下図に示す。TG/DTA 曲線に検出された CaC₂O₄ · H₂O の熱分解過程を定性的・定量的に解説せよ。(ヒント;熱分解過程において、炭酸カルシウム(Calcium carbonate)と極々微量の一酸化炭素(carbon monoxide)が検出)(参考までに原子量を示す : Ca 40.1, C 12.0, O 16.0, H 1.00)



5. MALDI-TOF 型質量分析の原理および利点を解説せよ。次の語句を必ず用いること。(イオン化部, レーザー, 質量分離部, $E = (1/2)mv^2$, MALDI-TOF の正式名称は)
6. 質量スペクトルには様々なピークが含まれる。そのピークの一つに同位体イオンピーク(isotope ion peak)がある。同位体による寄与は分子内に Br, Cl などを含む場合, 特にこれらを複数個含む場合には, きわめて特徴的な質量スペクトルを示す。次の①, ②に関して, 同位体イオンによるフラグメントイオンのパターンを書きなさい。尚, I.各ピークの強度比の合計は 100%にすること。II. 解答用紙の m/z の範囲で考えること。

① Cl が 1 原子 ② Si が 2 原子

表 同位体の存在比

M	存在比	M+1	存在比	M+2	存在比
³⁵ Cl	100			³⁷ Cl	32.5
²⁸ Si	100	²⁹ Si	5.10	³⁰ Si	3.35

7. 順相クロマトグラフィーと逆相クロマトグラフィーの違いを解説せよ。混合物(●, ▲, ■)を, ①順相クロマトグラフィーに流した場合, ②逆相クロマトグラフィーに流した場合, ①と②のクロマトグラフィーから溶出してくる物質の順序を答え, その理由を簡単に解説しなさい。尚, 極性を高い順番に並べると●>▲>■である。

8. 図 8-1&2 のサイクリックボルタモグラムについて, 以下の①②を答えよ。

(補足: 教 P.242 に CV 図がある。横軸の上下が逆である。上を酸化電流とするのが一般的である。)

① 図 8-1 に示す上下にピークを持つボルタモグラムが得られる理由を, 図中の “i” をスタートに時計回り(矢印方向)に, 解説せよ。尚, Red や Ox の表記は使わずに, 例えば, 次の錯イオン ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)を用いて解説すること。

② 図 8-2 のように測定サンプルの酸化ピークが観測できない理由を考えなさい。(支持電解質などの電気二重層を形成するイオンは系中に存在しています。)

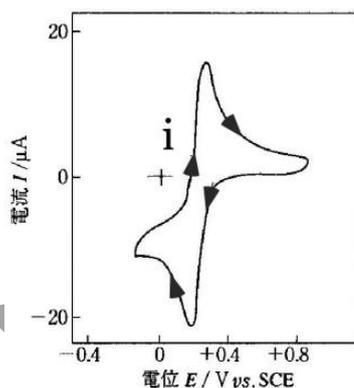


図8-1

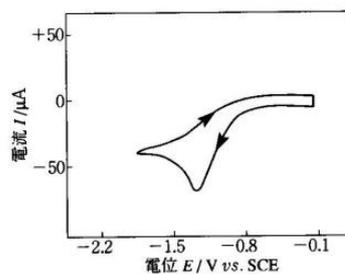


図8-2