

H27/2/18	10:35 - 12:05 (90分)	問題 4, 解答 6, 配布物 1	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。途中式がないものは減点対象とする。

1. 英語は日本語に、日本語は英語に訳しなさい。また、略称(ESR など)は正解としない。不明瞭な文字は不正解とします。

(1) Analytical instrument (2) 電磁波分析 (3) 電気分析 (4) separation analysis (5) 熱分析
(6) 質量分析 (7) 定性分析 (8) 状態分析 (9) スペクトル (10) electrical double layer

2. 以下の Q1 と Q2 の【空欄】を埋めなさい。

Q1. The formula for *n*-hexane is C₆H₁₄. The formula for cyclohexane is C₆H₁₂, the same as the formula for hexene. The presence of a ring (*R*) or double bond (*E*) resulted in a change in the ratio of carbon to hydrogen. This change is a general property and based on it the following formula is derived. The number of rings plus double bonds (also known as the index of hydrogen

【1】 or the degree of unsaturation) in a molecule of formula C_xH_yN_zO_m(Hal)_f is

$$RE = R + E = x - \frac{[2]}{2} + \frac{[3]}{2} - \frac{f}{2} + \text{【4】}$$

(; C = carbon, H = halogen, N = nitrogen, O = oxygen, and Hal = halogen)

The index of hydrogen deficiency is used to calculate the number of rings and unsaturated bonds (double and triple bonds), where (i) Rings count as 1 index of hydrogen deficiency, (ii) double bonds count as 1 index of hydrogen deficiency, (iii) triple bonds count as 【5】 indices of hydrogen deficiency.

For example, for *n*-hexane, $x = 6$, $y = 14$, so the number of RE is 0 (; zero). For cyclohexane, $x = 6$, $y = 12$, therefore $RE = 1$. For benzene, C₆H₆, $RE = \text{【6】}$, i.e., 3 double bonds and 1 ring. Acetylene, C₂H₂, contains a triple bond between the two carbon atoms. Equation RE applied to acetylene yields $RE = 2$. A triple bond is equivalent to 【7: 数字(number)】 double bonds. The equation does not tell us whether we are dealing with 1 ring or 1 double bond or 2 double bonds vs. 1 triple bond, or as in the case with benzene, a delocalized molecular orbital that can be represented for bonding purposes as 3 double bonds. We need to use the equation in conjunction with the molecular formula (and any other information we have from IR and NMR, etc.) to postulate a reasonable structure.

Q2. Activity is equal to the concentration times the activity 【8: 単語(word)】 for the species in solution. That is

$$a_{\text{ion}} = [M_{\text{ion}}] \times f_{\text{ion}}$$

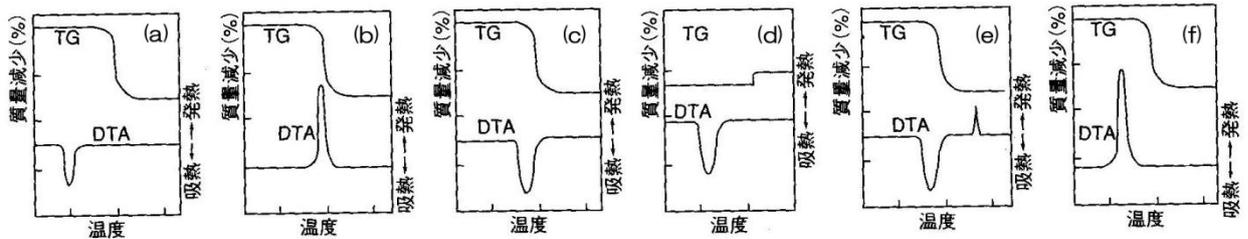
where a_{ion} is the activity of given ion in solution; $[M_{\text{ion}}]$, the molar concentration of the ion; f_{ion} , the activity 【8】 of the ion. (Ref; Undergraduate instrumental analysis, 6th ed)

3. 以下の熱分析に関する問①②に答えなさい。

- ① TG/DTA 測定により検出できる熱的現象と TG および DTA 曲線を表 1 にまとめた。空欄を埋めなさい。尚、すべての空欄を正しく埋めて正解とする。
- ② 以下の(a)~(f)の熱分析結果には、人的ミスによる測定失敗が含まれている。失敗の結果を選びなさい。尚、すべての人的ミスを選ぶことで正解とする。

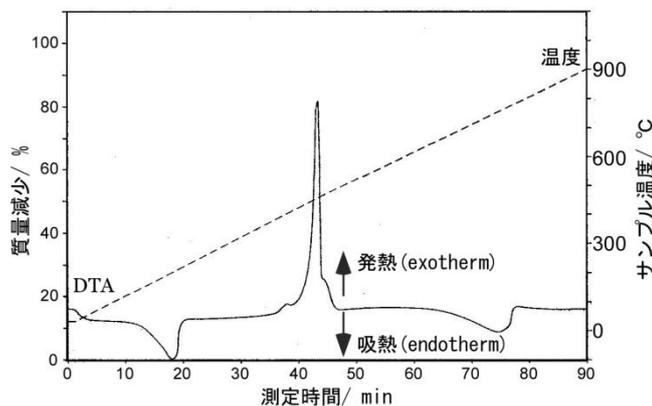
表 1. 現象と TG/DTA 曲線

熱的現象	TG	DTA
	—	┌ └
	—	∧
融解	—	
	┌ └	∨
酸化分解	┌ └	∧
酸化		
脱水	┌ └	



4. シュウ酸カルシウム 1 水和物($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の熱分解($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$)を TG-DTA 装置により測定した。測定時間 18 分, 40 分, 70 分付近に DTA ピークが観測される。それぞれの DTA ピークにおいて、質量減少が観測された。以下の問①②について答えなさい。尚、化学的な変化として、結晶水が脱離した後に、分子の結合が切れます。(参考までに原子量を示す: Ca 40.1, C 12.0, O 16.0, H 1.00; 有効数字を考慮すること。)

- ① それぞれの質量減少を算出した後、熱重量曲線を書きなさい。
- ② それぞれの DTA ピークに対応する反応式を答えなさい。



5. クロマトグラフィーに関して、以下の語句を解説しなさい。
- ① 収着(sorption)
 - ② 順相クロマトグラフィー (normal phase chromatography)
 - ③ 逆相クロマトグラフィー (reverse phase chromatography)
6. 質量分析装置は、試料導入部・イオン化部・質量分離部・検出部から構成されている。特に、イオン化部の技術発展により、100 万の分子量をもつ試料分子を測定することができる。MALDI 法はイオン化法の一つであり、島津製作所の田中先生がノーベル賞を受賞する研究である。MALDI 法のイオン化原理を説明しなさい。
7. 質量分析では、得られた質量スペクトルの分子イオンピーク(通常は、もっとも大きい m/z ピーク)から、試料分子の分子量を正確に決定することができる。さらに、フラグメントイオンピークやそのパターンから、分子構造の推定ができる。4-オクタノン(4-octanone or butylpropylketone; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)が、 α 開裂と McLafferty 転位をした場合、どのようなフラグメントが得られるか、その分子構造を答えなさい。また、その分子量も答えなさい(C: 12, H: 1, O: 16)。
8. 電気分析に関して、以下の問いに答えなさい。
- ① 次の酸化還元反応におけるネルンストの式を書きなさい。



(Ox: oxidation state, Red: reduction state)

尚、電極電位 E 、標準電極電位 E^0 、気体定数 $R(8.314\text{J/Kmol})$ 、温度 $T(\text{K})$ 、反応電子数 n 、ファラデー定数 $F(96485\text{C/mol})$ 、活量 a とする。

- ② 表 2 には、いくつかの標準電極電位を示した。 E^0 がマイナス側に大きければ、還元状態になりやすく、 E^0 がプラス側に大きければ、酸化状態になりやすい。この理由を、平衡状態($E = 0$; 電極と溶液相の電位差がない)と仮定し、ネルンストの式を用いて説明しなさい。
- ③ 鉛蓄電池は、希硫酸中に鉛(Pb)と酸化鉛(PbO_2)を電極とした二次電池($\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)のことである。放電(discharge)時のAnode および Cathode での反応式を答えなさい。また、起電力を求めさない。

表 2. 標準電極電位

Redox equation	E^0	Redox equation	E^0
$\text{Na} + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.71	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	+1.19
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.763	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.46
		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+1.96

9. ハロゲンを含まない非対称の未知化合物の MS スペクトル, FTIR スペクトル, ^{13}C -NMR スペクトル (COM 法, OFR 法), ^1H -NMR スペクトルを示した。未知化合物の構造式を答えなさい。尚, 未知化合物を同定(決定)するまでのスペクトル解析を書きなさい。

例, “FTIR スペクトルの 1700cm^{-1} 付近のピークは, ~~~であり”

