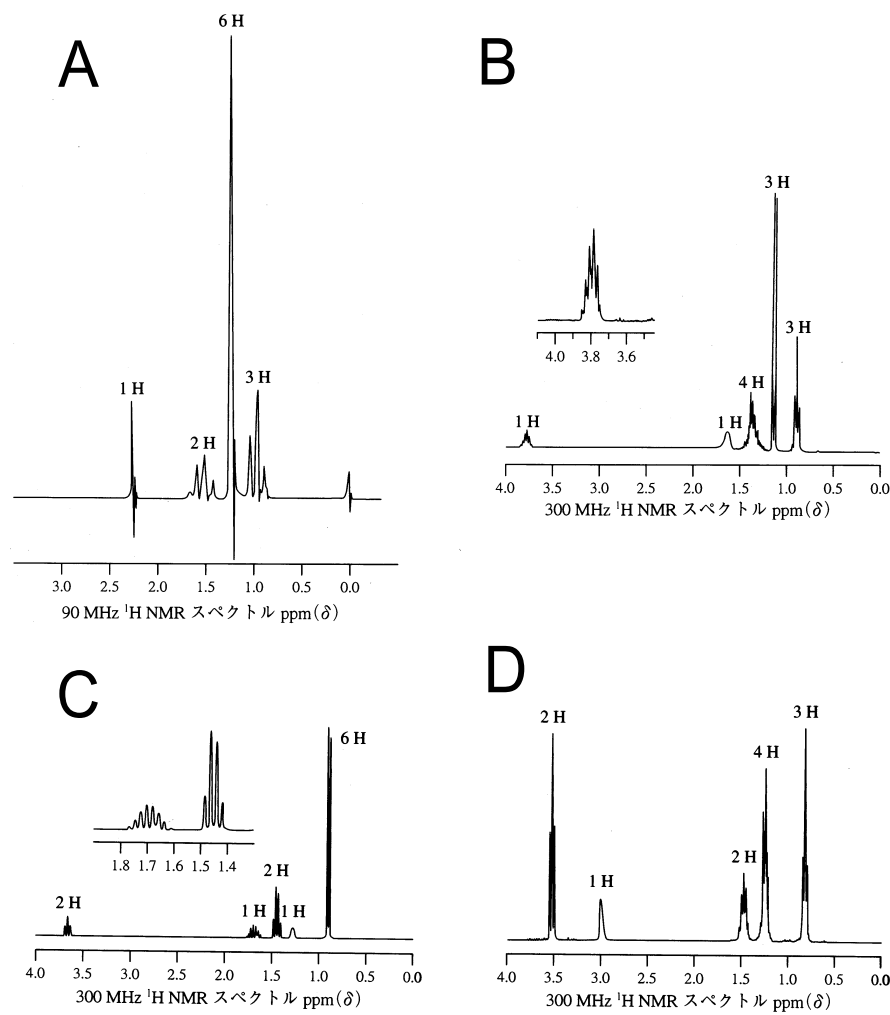


必要があれば次の原子量を用いなさい。H 1.01, Li 6.94, C 12.01, N 14.01, O 16.00, F 19.00, Na 22.99, Mg 24.31, P 30.97, S 32.07, Cl 35.45, K 39.10, Ca 40.08, Cr 52.00, Mn 54.94, Fe 55.85, Co 58.93, Ni 58.69, Cu 63.55, Zn 65.39, Pb 207.2

- 問 1. (a) Li^+ と Pb^{2+} を各 1.00 ppm 含む溶液のモル濃度を計算せよ。
 (b) 100 ppm Pb^{2+} 溶液をつくるには、1 L の水に何グラムの $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を溶かせばよいか。(10点)
- 問 2. 500 mL の 0.100 M Na_2SO_4 溶液を調製するには、何グラムの Na_2SO_4 が必要か。(10点)
- 問 3. 酸性溶液中の鉄(II)イオンを 0.0206 M KMnO_4 溶液で滴定したところ、40.2 mL を要した。この溶液中には何ミリグラムの鉄があった計算しなさい。ただし、この反応は下に示したとおりである。(10点)
 (反応式) $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 問 4. 次の溶液を調製するのに必要な各物質のグラム数を求めなさい。(10点)
 (a) 0.100 M KOH 250 mL, (b) 0.0275 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.00 L, (c) 0.0500 M CuSO_4 500 mL
- 問 5. 0.100 M 溶液 1 L を調製するのに、何ミリリットルの濃塩酸 [38% (wt/wt), 比重 1.19] が必要になるか計算しなさい。(10点)
- 問 6. 次の A~D の ^1H -NMR スペクトルはいずれも分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ のアルコールのものである。各スペクトルを解析し、各アルコールの構造を推定しなさい。(20点)



- 問 7. 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ を持つ化合物 A は、カルボニル基を持っていることが分かっている。また、化合物 A の ^1H -NMR スペクトルは次のとおりである。化合物 A の構造を推定しなさい。(20点)
 ^1H -NMR スペクトル: δ 1.15, 6H, d; 3.50, 1H, m; 7.40, 3H, m; 7.90, 2H, m

問 8. 次の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを予想しなさい。ただし、芳香族性水素は完全に分離しているものとし、そのカップリングパターンに注意して答えなさい。また、芳香族性水素の化学シフトは下表から計算しなさい。また、この化合物のメチル基の化学シフトは 2.10 ppm であるとする。(20点)

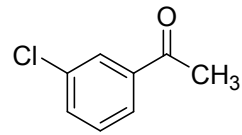
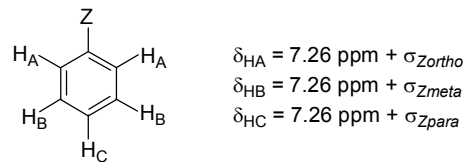


表. 芳香族水素に対する各種置換基の遮蔽定数と遮蔽定数による化学シフト値の算出法

置換基	σ_{ortho}	σ_{meta}	σ_{para}	置換基	σ_{ortho}	σ_{meta}	σ_{para}	
-H	0	0	0	-I	-0.39	-0.21	0	
-R (alkyl)	-0.15	-0.08	-0.19	-Br	0.18	-0.08	-0.04	
-CF ₃	0.32	0.14	0.20	-Cl	0.03	-0.02	-0.09	
-CH ₂ -OH	-0.07	-0.07	-0.07	-F	-0.26	0	-0.20	
-C=C	0.06	-0.03	-0.10	-NH ₂ ; -NHR	-0.78	-0.24	-0.67	
-C≡C	0.15	-0.02	-0.01	-NR ₂	-0.66	-0.18	-0.67	
-C ₆ H ₅	0.37	0.20	0.10	-N ⁺ R ₃	0.69	0.36	0.31	
-CO-NR ₂	0.61	0.10	0.17	-NH-COR	0.12	-0.07	-0.28	
-CO-OR	0.70	0.10	0.20	-N=N-C ₆ H ₅	0.67	0.20	0.20	
-CO-OH	0.85	0.18	0.27	-NO ₂	0.95	0.26	0.38	
-CO-X (X=Cl; Br)	0.82	0.22	0.37	-SH; -SR	-0.08	-0.13	-0.23	
-CO-R	0.62	0.13	0.20	-OH	-0.56	-0.12	-0.45	
-CO-H	0.56	0.22	0.29	-OR	-0.47	-0.09	-0.44	
C=N	-C≡N	0.36	0.18	0.28	-OC ₆ H ₅	-0.29	-0.05	-0.23
				-OCOR	-0.25	0.03	-0.13	

芳香族水素の化学シフトの計算法



芳香族水素の化学シフトの計算例

基準値	7.26 ppm
-Br (<i>ortho</i>)	0.18 ppm
+) -CH ₂ CH ₃ (<i>meta</i>)	-0.08 ppm
和 (計算値)	7.36 ppm
実測値	7.41 ppm

H _B の化学シフト	
基準値	7.26 ppm
-CH ₂ CH ₃ (<i>ortho</i>)	-0.15 ppm
+) -Br (<i>meta</i>)	-0.08 ppm
和 (計算値)	7.23 ppm
実測値	7.03 ppm