

★ 有機化学演習

(杉森彰)

**例題 8**  
 つぎの各組の化合物を塩基性の強い順に並べよ。また、そのように判断した理由を述べよ。

(1) Nc1ccccc1 (A), O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1 (B)

(2) Nc1ccccc1 (A), COc1ccc(N)cc1 (B), COc1cccc(N)c1 (C)

6.1 つぎの官能基の電子状態を考察せよ。さらに各官能基の I 効果, M 効果について電子求引性, 電子供与性に分類せよ。また, どうしてそのような効果を持つかを簡単に説明せよ。

- (1)  $-\text{OH}$ , (2)  $-\text{CHO}$ , (3)  $-\text{CONH}_2$ , (4)  $-\text{COOH}$ , (5)  $-\text{Br}$ ,  
 (6)  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , (7)  $-\text{NO}_2$

7.2 つぎの官能基の各組において, それぞれ指示する効果の大きい順に官能基を並べよ。

- (1)  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$  (I 効果電子求引の強い順)  
 (2)  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$  (M 効果電子供与の強い順)  
 (3)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{O}^\ominus$  (M 効果電子供与の強い順)  
 (4)  $-\text{NH}_2$ ,  $-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$  (I 効果電子求引の強い順)

★ 有機反応速度論入門 (稲本直樹) より 置換基定数、ハメット則

**【演習 43】** *m*-および *p*-シアノ安息香酸の水中 20°C での解離定数はそれぞれ,  $2.51 \times 10^{-4}$ ,  $2.82 \times 10^{-4}$  である。同条件での安息香酸の解離定数は  $6.76 \times 10^{-5}$  である。これから, CN のメタおよびパラの  $\sigma$  値を求めよ。

**【演習 45】** 85% エチルアルコール中, 25°C での *p*-アミノおよび *p*-ニトロ安息香酸エチルのアルカリ加水分解の二次反応速度定数は, それぞれ,  $1.27 \times 10^{-5}$ ,  $5.67 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  である。同条件下での, 安息香酸エチルおよび 3-メトキシ-5-ブロム安息香酸エチルのアルカリ加水分解の二次反応速度定数を求めよ。

置換基定数,  $\sigma_{\text{p-NH}_2} = -0.66$ ,  $\sigma_{\text{p-NO}_2} = 0.78$ ,  $\sigma_{\text{m-OCH}_3} = 0.115$ ,  $\sigma_{\text{m-Br}} = 0.391$  を使う。  
 ヒント) 題意前半から, 反応定数 (ハメットプロットの傾き) を出す。次に, このプロットから未知化合物の反応速度定数を予測する。置換基効果には加法定則が成り立つ。

★ 有機化学演習 (湊宏) より ハメット則

例題 25.3

つぎの各反応について得られた  $\rho$  値を反応機構から説明せよ。

- $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{Cl}$  のイオン解離平衡 (液体  $\text{SO}_2$ , 0°C):  $\rho = -3.974$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$  のベンゾイル化速度 (ベンゼン, 25°C):  $\rho = -2.781$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  の加水分解速度 (50% アセトン, 60°C):  $\rho = -1.688$
- cis*- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  の異性化速度 (ベンゼン, 25°C):  $\rho = -0.610$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$  の酸加水分解速度 (60% エタノール, 100°C):  $\rho = 0.144$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$  の側鎖の臭素化 (水, 25°C):  $\rho = 0.417$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$  のイオン解離平衡 (水, 25°C):  $\rho = 2.113$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  への HCN の付加速度 (エタノール, 25°C):  $\rho = 2.329$
- $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$  のけん化速度 (60% アセトン, 0°C):  $\rho = 2.460$

(ヒント) 反応機構をきちんと書け。電子求引基が加速する反応か, 減速する反応か (つまりそれぞれ  $\rho$  が正か負か) を定性的に言えるだけでよい。

自習用略解

H13年度院試

問1, 2は下の 25.3 (10), (5) とそれぞれ同等である。とにかく反応機構を正確に書け。

- (10) カルボニルの  $\text{C}=\text{O}$  性が強め油比 求核アシル置換は速い型である
- (12) 酸加水分解反応は多段階反応である。  
供電子基が速める段階もあるが求核基が速める段階もあり、両方とも考えられる。
- (13) 誘起効果よりも共鳴効果の方が強く働き、共鳴効果は  $p$ -位に顕著である。

[43]  $\sigma_{m-CN} = \log K_{m-CN} - \log K_0 = -3.60 + 4.17 = +0.57$   
 $\sigma_{p-CN} = \log K_{p-CN} - \log K_0 = -3.55 + 4.17 = +0.62$

[45]  $\sigma_{p-Me} = -0.66, \sigma_{p-NO_2} = 0.78$  と使う。

$\log \frac{k_{p-NO_2}}{k_0} = \rho \sigma_{p-NO_2}$  から  $\log \frac{k_{p-Me}}{k_0} = \rho \sigma_{p-Me}$  より

$\log \frac{k_{p-Me}}{k_{p-NO_2}} = \rho (\sigma_{p-Me} - \sigma_{p-NO_2})$

代入して  $\log \frac{5.67 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1.27 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \rho (0.78 + 0.66)$   
 $\rho = 2.53$

平均速度  $k = 7.70$

$\log \frac{5.67 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{k} = 2.53 \times 0.78, \therefore k_0 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

加成性を利用して  $\sigma_{m-ClO} = 0.115, \sigma_{m-Br} = 0.391$  と代入

$\log \frac{k}{6.0 \times 10^{-4} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 2.5 (\sigma_{m-ClO} + \sigma_{m-Br}) \therefore k = 1.1 \times 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

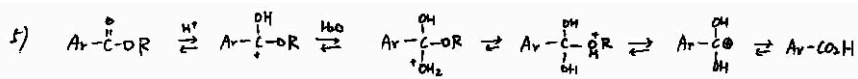
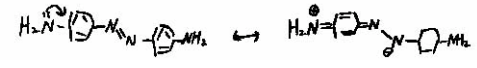
[25.3] 
$$1) \text{Ar}-\overset{\text{Ar}}{\underset{\text{Ar}}{\text{C}}}-\text{Cl} \xrightleftharpoons{K} \text{Ar}-\overset{\text{Ar}}{\underset{\text{Ar}}{\text{C}}}_+ + \text{Cl}^- \quad \left( \text{Ar} \text{ は } \text{Aryl} \text{ 基} \right)$$

これは反応速度に比例し、電子供電子基が加わると安定化するが左に傾く。  

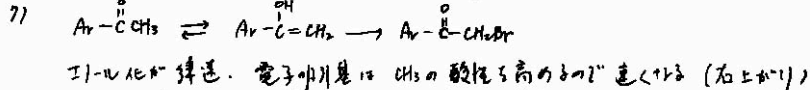
$$2) \text{Ar}-\text{NH}_2 + \text{O}_2\text{C}-\text{Ph} \rightarrow \text{Ar}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{O})-\text{Ph} \rightarrow \text{Ar}-\text{NHCOPh}$$

N上の電子密度が大きいほど速い。電子供電子基は速くするが左に傾く。  
 3) 加わると安定極で支配される SN1. (1)と同じ  
 加わると平衡濃度比が高くなるほど反応は速い。右に左に傾く。

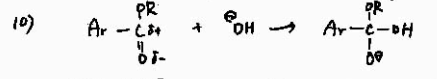
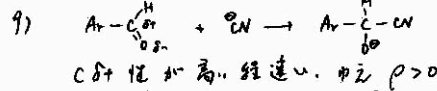
4) (これは少し不確か) 電子供電子基  $\text{N}=\text{N}$  二重結合に及ぶと二重結合性が弱められる。反結合性軌道に電子が配置されたことを考えればよい。したがって供電子基は果敢に促進する。



親水性平衡を経るため、電子供電子基が加える段階と電子吸引が加える段階とで効果は相殺されている。結果として  $\rho$  の絶対値は小さい。



8) 電子吸引基が酸性を高めるのは安息香酸の場合と同様。ゆえ正の相関。



(9)と同様。しかし (5) との違いには注意を払う必要がある。反応機構が異なる。