

【演習 1】 アセトン中での塩化エチルとヨウ化カリウムとからのヨウ化エチルの生成反応は、それぞれについて一次の二次反応である。それぞれを 0.1 mole/l 用いたときの 60°C での反応速度は  $5.44 \times 10^{-7} l^{-1} \cdot \text{mole} \cdot \text{sec}^{-1}$  であった。それぞれを 0.01 mole/l 用いたときの速度を求めよ。

【演習 2】 *N*-クロルアセトアニリド (A) の *p*-クロルアセトアニリドへの変化を、ヨウ化カリウム溶液を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムの標準溶液で滴定して追跡したところ、次の表の結果が得られた。ただし、ヨウ化カリウムは A のみと反応する。この反応の一次反応速度定数 ( $\text{sec}^{-1}$ ) を求めよ。

時間 (hr)	0	1	2	3	4	6	8
0.1 $NS_2O_3^{2-}$ (ml)	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

【演習 3】 ニトロ安息香酸エチルの水酸イオンによる加水分解で、両者の反応物質の初濃度を 0.05 mole/l とし、15°C で反応を追跡して次の結果を得た。

時間 (sec)	120	180	240	330	530	600
加水分解率 (%)	32.95	41.75	48.8	58.05	69.0	70.35

これより二次反応速度定数を求めよ。

ヒント) 反応速度式は、試薬濃度が変数であるが、それに比例する量を使うことができる。

【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、 $1.27 \times 10^{-5}$ 、 $5.67 \times 10^{-2} l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  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rom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、 $\sigma_p\text{-NH}_2 = -0.66$ 、 $\sigma_p\text{-NO}_2 = 0.78$ 、 $\sigma_m\text{-OCH}_3 = 0.115$ 、 $\sigma_m\text{-Br} = 0.391$  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。

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。

- 1)  $(X-C_6H_4)_3C-Cl$  のイオン解離平衡 (液体  $SO_2$ , 0°C):  $\rho = -3.974$
- 2)  $X-C_6H_4-NH_2$  のベンゾイル化速度 (ベンゼン, 25°C):  $\rho = -2.781$
- 3)  $X-C_6H_4CH_2Cl$  の加水分解速度 (50% アセトン, 60°C):  $\rho = -1.688$
- 4) *cis*- $X-C_6H_4-N=N-C_6H_4-X$  の異性化速度 (ベンゼン, 25°C):  $\rho = -0.610$
- 5)  $X-C_6H_4CO_2Et$  の酸加水分解速度 (60% エタノール, 100°C):  $\rho = 0.144$
- 7)  $X-C_6H_4COCH_3$  の側鎖の臭素化 (水, 25°C):  $\rho = 0.417$
- 8)  $X-C_6H_4-OH$  のイオン解離平衡 (水, 25°C):  $\rho = 2.113$
- 9)  $X-C_6H_4CHO$  への HCN の付加速度 (エタノール, 25°C):  $\rho = 2.329$
- 10)  $X-C_6H_4CO_2CH_3$  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。