

『置換基効果』『酸と塩基』の演習

マクマリー

5.15, 5.16, 5.28, 10.7, 10.12, 10.39, 12.5, 10.37

『置換基定数』の演習

【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、 2.51×10^{-4} 、 2.82×10^{-4} である。同条件での安息香酸の解離定数は 6.76×10^{-5} である。これから、CN のメタおよびパラの σ 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、 1.27×10^{-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。

置換基定数として、 $\sigma_{\text{p-NH}_2} = -0.66$ 、 $\sigma_{\text{p-NO}_2} = 0.78$ 、 $\sigma_{\text{m-OCH}_3} = 0.115$ 、 $\sigma_{\text{m-Br}} = 0.391$ を使え。(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。置換基効果には加成分則が成り立つ。

例題 25・3

つぎの各反応について得られた ρ 値を反応機構から説明せよ。

- 1) $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{Cl}$ のイオン解離平衡 (液体 SO_2 , 0°C): $\rho = -3.974$
- 2) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ のベンゾイル化速度 (ベンゼン, 25°C): $\rho = -2.781$
- 3) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ の加水分解速度 (50% アセトン, 60°C): $\rho = -1.688$
- 4) *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): $\rho = -0.610$
- 5) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$ の酸加水分解速度 (60% エタノール, 100°C): $\rho = 0.144$
- 7) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ の側鎖の臭素化 (水, 25°C): $\rho = 0.417$
- 8) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ のイオン解離平衡 (水, 25°C): $\rho = 2.113$
- 9) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ への HCN の付加速度 (エタノール, 25°C): $\rho = 2.329$
- 10) $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ 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(つまりそれぞれが正か負か)を定性的に言えるだけでよい。