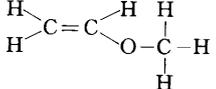
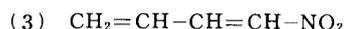
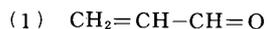


杉森彰著 演習有機化学 (サイエンス社)より

例題 5

分子  の結合の分極を、 $\sigma$ 結合、 $\pi$ 結合のそれぞれについて考察せよ。電子の偏る方向を、 $\sigma$ 結合については  $\rightarrow$  で、 $\pi$ 結合については  $\curvearrowright$  で示せ。

4.1 つぎの分子の  $\pi$  電子系について考察し、正負電荷を持つ場所を指示せよ。

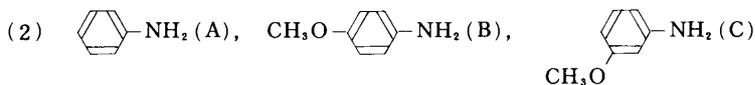
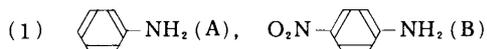


6.1 つぎの官能基の電子状態を考察せよ。さらに各官能基の I 効果、M 効果について電子求引性、電子供与性に分類せよ。また、どうしてそのような効果を持つかを簡単に説明せよ。

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

例題 8

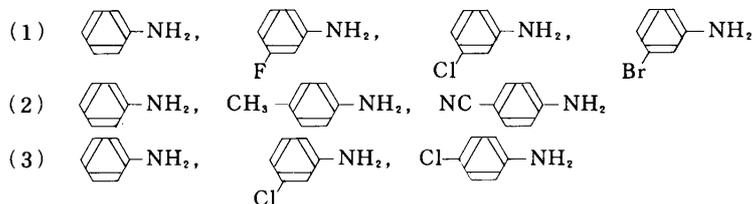
つぎの各組の化合物を塩基性の強い順に並べよ。また、そのように判断した理由を述べよ。



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。

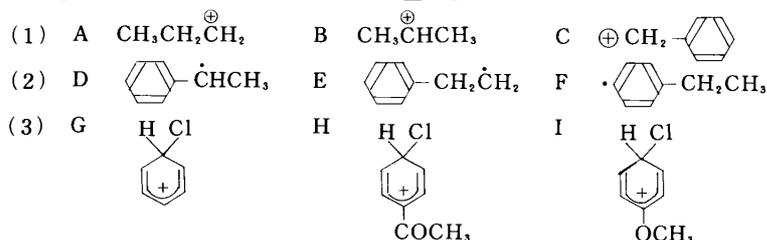
- (1)  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$  (I 効果電子求引の強い順)  
 (2)  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$  (M 効果電子供与の強い順)  
 (3)  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{O}^-$  (M 効果電子供与の強い順)  
 (4)  $-\text{NH}_2$ ,  $-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$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

8.1 つぎの各組の化合物を塩基性の強い順番に並べよ。



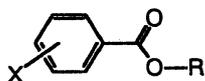
例題 3

つぎの各組の反応中間体を安定な順に並べよ。



【平成13年度院試のうちの1問】

置換安息香酸エステルのアセトン-水混合溶液中におけるアルカリ性および酸性での加水分解データの1例として次の結果がある。Xはベンゼン環上の置換基である。



置換安息香酸エステル

アルカリ加水分解（二次反応）の相対速度

X	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>
<i>p</i> -	0.235	0.403	1	85.1
<i>m</i> -	1.79	0.596	1	47.7

酸加水分解（一次反応）の相対速度

X	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>
<i>p</i> -	0.92	0.97	1	1.03
<i>m</i> -	—	0.98	1	0.99

- 問1 置換基Xがエステルの反応性に影響を及ぼすことの原因として、置換基が反応中心となる原子の求電子性あるいは求核性を変化させたり、反応の遷移状態や反応中間体の安定性を変化させることが挙げられる。*p*-置換体に対するアルカリ加水分解のデータに関して、置換基効果を反応機構と関連させて説明せよ。
- 問2 アルカリ加水分解にくらべ、酸加水分解の置換基効果は小さい。その理由はどのように考えられるか、反応機構と関連させて説明せよ。
- 問3 アルカリ加水分解において、置換基がNO<sub>2</sub>の場合には*m*-体の方が*p*-体の方より反応が遅いの、置換基がCH<sub>3</sub>やOCH<sub>3</sub>の場合では逆になっている。電子効果からはこれはどのように説明できるか。

『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、 $2.51 \times 10^{-4}$ 、 $2.82 \times 10^{-4}$  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)  $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-\text{Cl}$  のイオン解離平衡 (液体 SO<sub>2</sub>, 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。