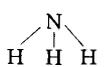
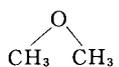
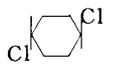
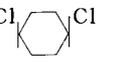
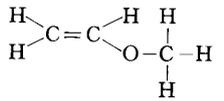


演習有機化学(杉森彰)より

置換基効果

- 4.2 つぎの分子は分子全体としてどのような向きに双極子モーメントを持つか。
- (1)  (2)  (3) 立体配座が *trans*-形をとっている  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
- (4) 立体配座が *gauche* 形をとっている  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$
- (5)  (6) 

例題 5

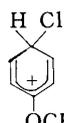
分子  の結合の分極を,  $\sigma$  結合,  $\pi$  結合のそれぞれについて考察せよ. 電子の偏る方向を,  $\sigma$  結合については  $\rightarrow$  で,  $\pi$  結合については  $\curvearrowright$  で示せ.

- 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.

- (1)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  (2)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- (3)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$

例題 3

つぎの各組の反応中間体を安定な順に並べよ.

- (1) A  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$  B  $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$  C  $\text{CH}_2^+$ -
- (2) D - $\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  E - $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  F  $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -- $\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (3) G  H  I 

有機反応速度論入門(稲本直樹)より演習

【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  $0.1 \text{ mole/l}$  用いたときの  $60^\circ\text{C}$  での反応速度は  $5.44 \times 10^{-7} \text{ l}^{-1} \cdot \text{mole} \cdot \text{sec}^{-1}$  であった. それぞれを  $0.01 \text{ mole/l}$  用いたときの速度を求めよ.

【演習 2】 *N*-クロルアセトアニド (A) の *p*-クロルアセトアニドへの変化を, 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   |
| $0.1 \text{ N S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{ml})$ | 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  $0.05 \text{ mole/l}$  とし,  $15^\circ\text{C}$  で反応を追跡して次の結果を得た.

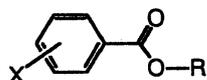
|           |       |       |      |       |      |       |
|-----------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| 時間 (sec)  | 120   | 180   | 240  | 330   | 530  | 600   |
| 加水分解率 (%) | 32.95 | 41.75 | 48.8 | 58.05 | 69.0 | 70.35 |

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.

## H 1 3 院試より 置換基効果

置換安息香酸エステルのアセトン-水混合溶媒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に、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。

## データ解析のポイント

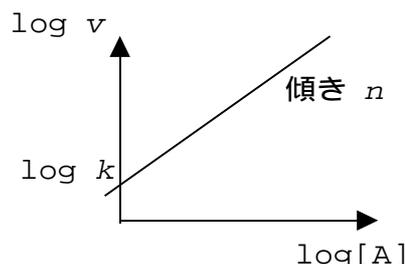
- 【1】 どのプロットが最も有効か考えて選ぶ。

対数とったり、逆数とったり、、、

例：反応次数が未知で、これを知りたいとき、

$$v = k[A]^n$$

$$\log v = \log k + n \log [A]$$



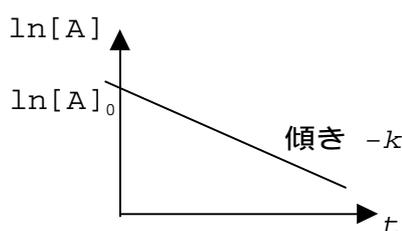
- 【2】 傾きや*y*切片などから、意味を読みとる。

例1：一次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A] \text{ を解くと、}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

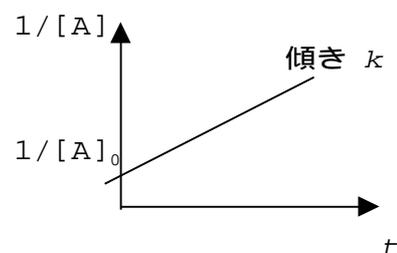
ただし、[A]<sub>0</sub> は初期濃度。



例2：二次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A]^2 \text{ を解くと、}$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$



直線で表せるとして最小二乗法解析するのは、関数電卓上で行える。

[A]の代わりに、それに比例する量、例えば滴定値や吸光度、を使うことができる。

裏ページの【演習2】には、ここの【2】例1を適用、【演習3】は、ここの【2】例2を適用してみよ。