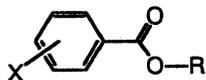


(再録) H13院試より 置換基効果

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 ₃	CH ₃	H	NO ₂
<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 ₃	CH ₃	H	NO ₂
<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NO₂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CH₃やOCH₃の場合では逆になっている。電子効果からはこれほどどのように説明できるか。

有機反応速度論入門 (稲本直樹) より 置換基数、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、 2.51×10^{-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。

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 ρ 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 SO₂, 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。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。

