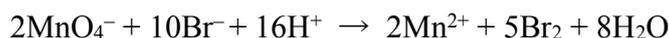


問題 10 「反応速度パズル」

以下のそれぞれの間で与えられている反応の反応機構を推理しなさい。推理した反応機構が実験的に測定された反応速度式と矛盾しないことを証明しなさい。必要ならば適切な近似を用いてもよい。

1. 酸性条件で過マンガン酸塩による臭化物イオンの酸化



- a) Br^- と H^+ の濃度が低い場合

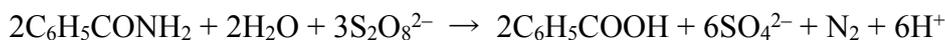
$$r = k c(\text{MnO}_4^-) c^2(\text{Br}^-) c^3(\text{H}^+)$$

- b) Br^- と H^+ の濃度が高い場合

$$r = k c(\text{MnO}_4^-) c(\text{Br}^-) c(\text{H}^+)$$

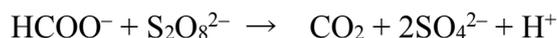
ただし、 c は反応物の全濃度を示す。両方の場合で、 $c(\text{MnO}_4^-) \ll c(\text{Br}^-), c(\text{H}^+)$ が成り立つとする。

2. 酢酸溶液中、銀イオン存在下でペルオキシ二硫酸塩によるベンズアミドの酸化反応



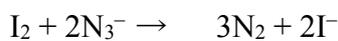
$$r = k[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

3. 水溶液中でペルオキシ二硫酸塩によるギ酸イオンの酸化反応



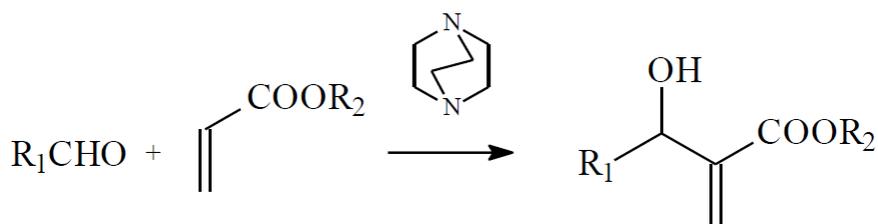
$$r = k[\text{HCOO}^-]^{1/2}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

4. 二硫化炭素中でヨウ素によるアジ化物イオンの酸化反応



$$r = k[\text{N}_3^-]$$

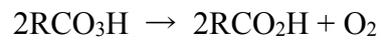
5. THF 中で DABCO 存在下アルデヒドとアクリル酸エステルの縮合反応



$$r = k[\text{aldehyde}]^2[\text{ester}][\text{DABCO}]$$

ただし THF はテトラヒドロフランの、DABCO は 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) という塩基のそれぞれ略である。

6. 水溶液中での過酸の分解反応



$$r = c^2(\text{RCO}_3\text{H}) \frac{k_1[\text{H}^+]}{(k_2 + [\text{H}^+])^2},$$

ただし $c(\text{RCO}_3\text{H})$ はペルオキシ酸の全濃度を示す。また、以下の事実も参考にしなさい。
安定同位体で構成された過酸 RCO-O-O-H と、放射性同位体で標識された過酸 $\text{RCO-}^{18}\text{O-}^{18}\text{O-H}$ の混合物を反応物として用いると、放出される酸素は主に $^{16}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ である。