る。この変化を考慮した、いわゆる isodielectric rate constant ($k_{[D]}$)⁷⁾ を求める必要がある。このような速度定数を求めることができれば、Arrhenius プロットから、いわゆる isodielectric energy of activation ($E_{[D]}$) を求めることができる。このようにして求めた $k_{[D]}$ および $E_{[D]}$ を表 2 のデータとともに示したのが表 4 である。比較のため前報のデータ※も併記した。表 4 の結果より $E_{[D]}$ は、実験誤差以内で一定であるとみることができ。反応の遷移状態はいずれのアルコール中でも同一であることを示している。アルコールにより見かけの活性化エネルギー (E) が僅かながら相違しているのは、誘電率の温度変化がアルコールによって異なるために生じたものであろう。 $E_{[D]}$ を用いて活性化エントロピーを再計算した結果を表 5 に示す。 ΔS^* の値は、表 3 に示した Long らの各種エポキシドの加水分解のときの値に近い。この値は、酸接触加溶媒分解反応における 1 分子反応 (A-1 反応、遷移状態で溶媒分子を含まない) と 2 分子反応 (A-2 反応、遷移状態で溶媒分子を含む) の活性化エントロピーの値の中間にある。 ΔS^* が反応機構の評価として有用なことは、既知の事柄である⁸⁾。Parker ら⁹⁾および石井⁹⁾の総説によれば、エポキシドの開環反応は元来 $S_N 2$ であるが、その内容にはかなり $S_N 1$ 的要素が含まれている。遷移状態でエポキシドの炭素と親核試薬との間の結合

表 5 活性化エントロピー (20°C)

溶 媒	ΔS^*
メタノール*	-6.33
エタノール*	-7.30
イソプロパノール*	-8.61
n-ブタノール	-9.11
n-プロパノール	-6.92

* 前報※のデータを利用して算出した。

生成と、この炭素と酸素との間の結合開裂との相対的重要性により、

なる機構の移行が考えられる。Swain ら¹⁰⁾ は、エチレンオキシドの加水分解 (酸接触) で次のような遷移状態モデルを考え、そのとき生ずる Z , Z'' , Z' なる部分正電荷の割合を計算し、 $Z=0 \sim 0.36$ なることを示している。この結果は遷移状態で、水と C^1 水との間の結合は、それほど発達しておらず、A-1 機構を支持していることになる。彼自身は上の結果に対し、遷移状態は、水分子とエポキシオニウムイオンを含み、これがカルボニウムイオンを経ることなく直接グリコールの双極イオン (dipolar ion) 的な互変異性体をあたえるものとし、A-2 機構をとっているが、まだ断定的な結論を得るに至っていない。Long ら⁹⁾は、 ΔS^* の値から機構は $S_N 2$ と $S_N 1$ との中間に位ずるとしているが、遷移状態では結合生成よりはむしろ結合開裂が重要な役割を演じているとして $S_N 1$ 機構 (すなわち A-1 機構) の立場をとっている。前報※ならびに、本報の結果は、 ΔS^* が Long らの結果よりやや小さいことを示しており、やはり中間の機構をとるものと考えられるが、遷移状態では、結合生成よりも結合開裂が重要な役割を占めているものと考えられ、A-1 機構の要素が多いと思われる。このことは 3・3 に述べたように、モル比の変化によっても k_a の値が変わらないことから支持されるであろう。

(本研究の一部は昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

- 10) C.G. Swain, E.R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3890 (1961).

1,1,2,2-テトラクロロエタンと 1,2-ジクロロエタンとの共熱分解†

(昭和 39 年 7 月 13 日 受理)

小 野 打 喬*

1,1,2,2-テトラクロロエタンと 1,2-ジクロロエタンとの同一反応系内での熱分解を、400~480°C にて流通法で検討した。

その結果、共熱分解におけるテトラクロロエタンとジクロロエタンとの速度係数の比は、 $0.48 \exp\{-(1200 \pm 500)/RT\}$ となり、両者の塩素化反応における速度係数の比、 $0.51 \exp\{-1100/RT\}$ と実験誤差の範囲内で一致したので、分解速度の差は、クロラジカルによる水素引き抜き速度の差に基づくものと結論した。また、本反応の連鎖開始と考えられるテトラクロロエタンの脱塩素反応の速度係数を、トルエンを添加したテトラクロロエタンの熱分解反応により求め、 $k_1 = 10^{8.2} \exp(-34 \times 10^3/RT) (\text{sec}^{-1})$ なる値を得た。

1 緒 言

1,1,2,2-テトラクロロエタンと 1,2-ジクロロエタンとを同一反応系内で熱分解すると、400°C 以上で容易に脱塩化水素し、ト

リクロロエチレン、塩化ビニルを生成する。この際の分解速度はジクロロエタンの方が速いが、単独で熱分解した場合はテトラクロロエタンの方が速いことに興味を持ち、この 2 成分系の熱分解反応について検討を行ない、脱塩化水素反応に関して若干の知見を得たので報告する。なお、テトラクロロエタンの熱分解については Barton¹⁾ らの報告があるが、生成物の分析などにつき不十

† 本報告を「有機塩素化合物の熱分解に関する研究 (第 4 報)」とする。

* Takashi ONOUCHI 昭和電工株式会社 中央研究所：東京都大田区原町。

1) D.H.R. Barton, K.E. Howlett, *J. Chem. Soc.* 1951, 2033,

分な点もあるので、合わせて報告する。

2 実験方法

実験は前報²⁾と同様、定圧流通型反応器により既定混合原料を熱分解し、生成物をアルカリ滴定、あるいはガスクロマトグラフにより分析した。ガスクロマトグラフの条件は、流動パラフィンケイソウ土 20% 2.1 m, 温度 90°C, ガス流速 100 ml/min である。ガスクロマトグラフの内部標準物質としては、共熱分解の場合、クロルベンゼン、トリクロルエタンを用い、テトラクロルエタンの分解では、ジクロルエタンを用いた。

原料のテトラクロルエタンは、市販 1 級品を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、水洗後、活性アルミナで乾燥し、つぎに、シグルターンを充填した蒸留塔で、窒素気流中減圧蒸留したものを使用した。ジクロルエタンについても同様な処理を行なった。

3 実験結果

3.1 テトラクロルエタンの熱分解

主な分解生成物はトリクロルエチレンであるが、その他にジクロルエチレン、テトラクロルエチレンが副生した。反応温度 400~450°C, 時間因子 (V_R/F , V_R 有効反応器体積, F 原料供給速度) 4.86 l·min/mol で行なった実験結果を表 1 に示す。

表 1 テトラクロルエタンの熱分解生成物*

反応温度(°C)	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
400	0.017	0.237	0.024
420	0.018	0.335	0.023
425	0.021	0.358	0.018
440	0.025	0.417	0.026
450	0.039	0.457	0.039

* 各生成量は原料 1 mol を分解して得られるモル数で表わしてある。

原料にトルエンを添加して分解した場合は、反応が著しく抑制され、トリクロルエチレンの生成はほとんど認められず、ジクロルエチレンが増加した。このことは、分解反応がラジカル連鎖機構であり、連鎖開始がテトラクロルエタンより塩素の脱離する反応であると推定される。表 2 は、トルエンをモル濃度で 11% 添加し、時間因子 4.93 l·min/mol で分解した場合の結果を示してある。

表 2 トルエンにより反応を阻害した場合の生成物

反応温度(°C)	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ HCl ₃
455	0.040	0.008
450	0.033	0.007
438	0.025	0.005
430	0.018	0.003
400	0.006	0.002

3.2 テトラクロルエタンとジクロルエタンとの共熱分解

分解生成物としては、塩化ビニル、トリクロルエチレンの外に、シスおよびトランス-ジクロルエチレンと微量のテトラクロルエチレンが副生した。表 3 は、ジクロルエタンのモル分率 0.50 の原料を使用し、時間因子 4.34 l·min/mol で分解して生成した塩化水素に基づき求めた全反応の分解率を示す。また表 4 は、生成物、未反応原料をガスクロマトグラフにより測定して得た結果であり、全体の分解率としては、表 3 の値よりも多少低くなっている。

なお、共熱分解の場合も、トルエンによる反応の阻害作用が認

表 3 ジクロルエタン 50 mol % 混合原料における分解率*

反応温度(°C)	分解率	反応温度(°C)	分解率
502	0.865	445	0.504
480	0.753	440	0.450
475	0.733	436	0.411
464	0.635	425	0.330
460	0.604	420	0.296
456	0.571	418	0.287
455	0.551	417	0.283

* 分解率=(生成した塩化水素モル数)/(使用した混合原料モル数)

表 4 ジクロルエタン 50 mol % 混合原料における生成物および未反応原料*

反応温度(°C)	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ HCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	C ₂ H ₄ Cl ₂
481	0.061	0.211	0.255	0.024
464	0.048	0.253	0.373	0.071
460	0.036	0.133	0.347	0.077
455	0.037	0.118	0.364	0.123
431	0.019	0.068	0.423	0.219
423	0.017	0.056	0.427	0.263
420	0.015	0.051	0.442	0.282
415	0.008	0.037	0.459	0.314

* 生成物、未反応原料は、混合原料 1 mol を分解した場合のモル数で表わしてある。C₂H₃Cl については、定量が困難であった。時間因子は 4.34 l·min/mol である。

められ、その際、ジクロルエチレンの生成量は、著しく増大した。

4 検討および考察

4.1 テトラクロルエタンの熱分解

本反応は、Barton¹⁾ らにより検討されているが、連鎖開始反応および停止反応については明確にされていない。著者らは、分解生成物中に、ジクロルエチレン、テトラクロルエチレンが認められ、しかも、トルエンを添加して連鎖を阻害した場合に、ジクロルエチレンが主生成物となり、テトラクロルエチレンは検出されないことより、連鎖開始反応として、テトラクロルエタンの脱塩素反応、連鎖停止として、テトラクロルエチレンの生成反応を考えた。したがって、分解機構は次のようになる。

* 反応 (R-1) の速度係数を k_1 とする。

分解速度は、Barton¹⁾ らにより、テトラクロルエタンに対して 1 次であると結論されているが、上記の機構を基にして求めた形式上の反応次数も 1 次となる^{※1)}。1 次反応の流通型反応速度式²⁾により、表 1 の値を基にして全反応の速度係数を求めると図 1 のようになり、これより式 (1) を得た。

$$k = 10^{5.36} \exp(-20.2 \times 10^3/RT) \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (1)$$

また、トルエンを添加して反応を十分に阻害した場合、トリクロルエチレンの生成量は微量であるので、表 2 のジクロルエチレン生成量に基づいて、連鎖開始となる脱塩素反応の速度係数 k_1 を、1 次反応を仮定して求め、常法により式 (2) を得た (図 2

※1 $k_2 \gg k_4$ とすれば、

$$-\frac{d(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)}{dt} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2} \cdot (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)$$

図 1 テトラクロロエタンの分解速度係数と反応温度との関係

図 2 十分に阻害した場合のテトラクロロエタンの分解速度係数

参照)。

$$k_1 = 10^{8.2} \exp(-34 \times 10^3/RT) \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

4.2 テトラクロロエタンとジクロロエタンとの共熱分解

共熱分解と単独熱分解とを比較すると、分解速度の面で著しい差が認められる。たとえば、時間因子 $4.34 \text{ l} \cdot \text{min/mol}$ 、温度 430°C では、ジクロロエタンの分解率は約 0.13 であるに対して、ジクロロエタンにテトラクロロエタン 50 mol % 添加した場合は、全反応の分解率 0.36、ジクロロエタンについては 0.56 と上昇している。しかし、テトラクロロエタンについては、分解率 0.16 で、単独の場合の分解率 0.44 よりも著しく低下している。

このような現象の起こる理由として、第 1 に、テトラクロロエタンの方が塩素ラジカルを出しやすいこと。第 2 に、塩素ラジカルによる水素引き抜きは、ジクロロエタンの方が容易であることが考えられる。したがって、共熱分解では、ジクロロエタンの場合よりも低い温度で、テトラクロロエタンにより反応が開始され、分解が開始されれば、水素引き抜きの容易なジクロロエタンの方が速く分解するものと理解される。

分解機構は、単独熱分解の場合の機構を基にして、次のように考えることができる。

連鎖停止としては、(R-4)、(R-7) が考えられるが、ジクロロエタン濃度の相対的に低い場合以外では、主として (R-7) で停止すると推定される※2。この分解機構が正しいものとして、連鎖停止が (R-7) である場合の反応速度式を、定常状態法により求めると、次のようになる※3。ただし連鎖が長いと考えて $k_1 \ll k_6$ 。

$$-\frac{d(\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2)}{dt} = k_A (\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2)^{3/2} \cdot (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})^{-1/2} \quad (3)$$

$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})}{dt} = k_E (\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2)^{1/2} \cdot (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})^{1/2} \quad (4)$$

$$k_A = k_2 \left(\frac{k_1 k_6}{k_5 k_7} \right)^{1/2}, \quad k_E = \left(\frac{k_1 k_6 k_6}{k_7} \right)^{1/2}$$

また、式 (3)、(4) より

$$\frac{d(\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2)/dt}{d(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})/dt} = \frac{k_A (\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2)}{k_E (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})} = \frac{k_2 (\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2)}{k_5 (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl})}$$

したがって、テトラクロロエタンとジクロロエタンとの初期濃度を n_{A0} 、 n_{E0} 、反応系にある時の濃度を n_A 、 n_E とすれば、式 (5) が成立する。

$$\frac{\ln n_{A0} - \ln n_A}{\ln n_{E0} - \ln n_E} = \frac{k_A}{k_E} = \frac{k_2}{k_5} \quad (5)$$

表 4 の値を基にして、式 (5) により、水素引き抜きの速度係数の比 k_2/k_5 を求めると、図 3 のようになる。この場合の活性化エネルギーの差は約 1.2 kcal/mol となった。

図 3 水素引き抜き反応の速度係数の比と反応温度との関係

$$\frac{k_2}{k_5} = 0.48 \exp \left\{ -\frac{1.2 \times 10^3 \pm 500}{RT} \right\} \quad (6)$$

式 (6) の結果を検討するために、同一原料を紫外線照射下に塩素化して、水素引き抜きの活性化エネルギーの差を求めた。すなわち、ジクロロエタンを塩素化すると、トリクロロエタンとなり、テトラクロロエタンからはペンタクロロエタンが生成し、この場合の機構は次のように考えられる。

※2 実験的にジクロロエチレンの生成量が増加し、テトラクロロエチレンはテトラクロロエタンの原料中濃度が相対的に高い場合しか検出されない。また、ラジカル濃度、クロルラジカルとの反応性も、ジクロロエチルラジカルの方が大きいと考えられる。

※3 $k_1(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4) \ll k_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$ とすれば、 $(\dot{\text{Cl}}) \approx \left(\frac{k_1 k_6 (\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)}{k_5 k_7 (\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)} \right)^{1/2}$

これより容易に式 (3)、(4) を得る。

したがって、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ の濃度が相対的に低い場合には、これらの式は成立しない。

水素引き抜き反応の速度係数の比, k_9/k_{10} について, 式(5)と同様な関係が成立し, その値は k_2/k_5 に等しくなることが予想される³⁾。

温度 0~70°C で k_9/k_{10} の値を実測すると, 次の関係式を得る。

$$\frac{k_9}{k_{10}} = 0.51 \exp\left\{-\frac{1.1 \times 10^4}{RT}\right\} \quad (7)$$

k_2/k_5 は高温の反応で求めた値であり, ジクロロエチレンの副生に基づく誤差※4も含まれるので, 実験誤差を考慮すれば, k_2/k_5 と k_9/k_{10} は一致したものとみなせる。従って, 式(6)の結果は妥当なものであり, 分解量の比率は, 水素引き抜きの速度係数によって決定されると結論した。

次に, 式(3), (4)を基にして, 流通型定圧反応式を導いてみる⁴⁾。全反応の速度を r , ジクロロエタン, テトラクロロエタンについての分圧を P_E , P_A , 圧力単位の数係数を k_E , k_A , 全体のモル数を n_t とすると,

$$r = k_A P_A^{3/2} P_E^{-1/2} + k_E P_A^{1/2} P_E^{1/2} \\ = \left\{ k_A \frac{n_A^{3/2} n_E^{-1/2}}{n_t} + k_E \frac{n_A^{1/2} n_E^{1/2}}{n_t} \right\} \cdot P$$

また, 式(5)より, $n_{A_0}/n_A = (n_{E_0}/n_E)^{k_2/k_5}$ であるから, $h = k_2/k_5 = k_A/k_E$, $A = n_{A_0}/n_{E_0}^h$ とすれば,

$$r = k_E P_A^{1/2} P_E^{1/2(h+1)} \cdot \{1 + h A n_E^{(h-1)}\} \quad (8)$$

有効反応器体積 V_R , 原料供給速度 F , 全反応の分解率 z とすれば,

$$\frac{V_R}{F} = \int_0^z \frac{dz}{r} = -\frac{1}{k_E P_A^{1/2} \cdot P} \int_{n_{E_0}}^{n_E} \frac{n_t}{n_E^{1/2(1+h)}} dn_E \\ n_t = 2 - (A n_E^h + n_E) \text{ として積分すれば,} \\ \frac{V_R}{F} = \frac{-2}{k_E P_A^{1/2} \cdot P} \left[\frac{2}{1-h} \{n_E^{1/2(1-h)} - n_{E_0}^{1/2(1-h)}\} - \frac{A}{1+h} \right. \\ \left. \times \{n_E^{1/2(1+h)} - n_{E_0}^{1/2(1+h)}\} - \frac{1}{3-h} \{n_E^{1/2(3-h)} - n_{E_0}^{1/2(3-h)}\} \right] \quad (9)$$

式(9)は, 全反応の速度を表わす式であり, 分解率 z は, 次式により表わされる。

$$z = 1 - (A n_E^{h-1} + 1) n_E \quad (10)$$

表3の値に基づき, 式(9)により, k_E の値を求めると図4の様になる。 k_E は k_E を濃度単位として表わした値で, 1次反応の速度係数となる。常法により活性化エネルギーを求めると, 28.2 kcal/mol となり, k_E について次の式を得る。

$$k_E = 10^{8.07} \exp(-28.2 \times 10^3/RT) \text{ (sec}^{-1}\text{)} \quad (11)$$

また, k_A は $k_E \cdot k_2/k_5$ として式(6), 式(11)より求めることができる。

ここで, k_E に対応する活性化エネルギーを ΔE_0 とすれば,

3) J. H. Knox, R. L. Nelson, *Trans. Faraday. Soc.* 55, 937 (1959).

※4 式(5)は, 酸化, ハロゲン化などの競争反応において一般に成立する関係である。したがって熱分解反応の場合, 連鎖開始や, 連鎖停止のために原料が消費されると, 誤差を生ずることになる。

4) J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, Mc Graw-Hill Book. Co., New York. (1956) p. 130

図4 テトラクロロエタンとジクロロエタンとの共熱分解における速度係数と反応温度との関係
 ΔE_0 は式(4)により各素反応の活性化エネルギーで表わし得る。

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} (\Delta E_1 + \Delta E_5 + \Delta E_6 - \Delta E_7) \quad (13)$$

ΔE_1 は式(2)の値を用いられるが, ΔE_5 , ΔE_6 , ΔE_7 については実測値がないため, Barton⁵⁾ らの求めた推定値を用いて, ΔE_0 の値を求めると次のようになる。

$$\Delta E_0 = (34 + 5 + 22 - 3)/2 = 29 \text{ (kcal/mol)}$$

したがって式(11)の活性化エネルギーは, 一応妥当な値であると考えられる。

原料中のジクロロエタン含量を変化させた場合の分解率も, 式(9)により, 求めることができる。温度 430°C, 原料供給速度 1.53 ml/min, 反応器体積 70.8 ml の場合について, 分解率を求め, 実測値と比較すると, 図5のようになる。原料混合比の差の大きいところを除けば, 両者は, 比較的良好一致するといえる。このことは, 前述の反応機構が妥当であり, 共熱分解が, 式(9)により, 相当良く表現できることを示している。

図5 原料組成の変化と分解率との関係

○: ジクロロエタンの分解率; $1 - n_E/n_{E_0}$
●: テトラクロロエタンの分解率; $1 - n_A/n_{A_0}$
⊙: 全反応の分解率; $1 - (n_E + n_A)/(n_{E_0} + n_{A_0})$
実線は式(9)により算出したもの。

(昭和38年4月, 日本化学会第16年会一部発表)

終りに, 発表を許可された昭和電工株式会社に, 深く感謝致します。

5) D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.* 1949, 148.
K. E. Howlett, *Trans. Faraday Soc.* 48, 25 (1955).