クロロアルカンの化学

篠田 清 徳*

Chemistry of Chloroalkanes

Kiyonori SHINODA*

It has recently been spoken that the exposure to vinyl chloride may cause both genetic damage and birth defect as well as increase in liver cancer. The destruction of the earth's protective ozone layer by chlorofluorocarbons has become a heated topic in scientific and political circles.

This review is designed primarily to obtain the information on the reactions of chloroalkanes which are somewhat troublesome as mentioned before. In order to understand better the effect of structure on reactivity and properties of chloroalkanes, the chemistry of chloroalkanes subdivided into chlorination, chlorine-sensitized photooxidation, dehydrochlorination and nucleophilic substitution.

The reactivity of chloroalkane towards various reagents is affected by the electronic character of the attacking reagent and the substituent effect of substrate. The following reactions are facilitated by the electron-releasing substituent: chlorination, chlorine-sensitized photooxidation, catalytic dehydrochlorination on solid acid, solvolysis, Menschutkin reaction and pyrolysis in the gas phase. On the other hand, the rates of dehydrochlorination with alkali, co-pyrolysis with alcohols and reduction of chlorine atom with hydrosilanes or organotin hydrides are increased by the electron-withdrawing inductive effect of substituent.

1. はじめに

塩素化炭化水素類については BHC, DDT や PCB などの芳香族塩素化炭化水素の蓄積による環境汚染問題はもちろんのこと、他の工業用溶剤とともに多量に用いられているトリクロロエチレンの使用規制¹⁾、成層圏に移動したクロロフルオロカーボンが太陽光線で分解して生ずる塩素原子によるオゾンの分解に伴う天候異変や皮膚ガンの発生率の増加²⁾、塩化ビニル³⁾、塩化ビニリデン⁴⁾やクロロプレン⁵⁾などの脂肪族高分子単量体やベンゾトリクロリド⁶⁾による発ガン性の懸念が提起されている。

この時点でこれらの問題の多いクロロアルカン類の反応についての規則性や化学構造との関係を考察し、その帰納する結果が、塩素化炭化水素類の分解や類似化学反応を考える上での手段になることを期待し、特に直線自

由エネルギー関係を中心とし、新しいものを含めてクロロアルカン類の反応について紹介する。

2. 塩素化反応

Hass, McBee ら⁷⁻⁹⁾ はいろいろな反応条件での脂肪族飽和炭化水素の塩素化反応で生成する塩化物の位置異性体の選択性について一般則を提出している。また、Ewell¹⁰⁾ は既存塩素の誘起効果について経験則を発表している。これらを裏付ける実験結果については Walling¹¹⁾, Pryor¹²⁾, 小方¹³⁾ や小杉ら¹⁴⁾ の成書や総説にまとめられている。塩素化反応の選択性を左右する大きな因子として、他に塩素化剤¹⁵⁾、溶媒¹⁶⁾および触媒¹⁷⁾がある。

ここでは塩素を含めた既存置換基を有する基質の化学構造とその反応性との関係について述べる。

塩素化エタン類の液相および気相光塩素化反応に Taft の式が適用されたのに続いて、プロパン類、ブタン類、ニトリル基を有する化合物、アルキルクロシラン類の塩素、塩化スルフリル、次亜塩素酸 t-ブチルによる塩

* 富山工業高等専門学校 ()

* Toyama Technical College ()

素化が試みられている。

表1に脂肪族炭化水素類の各種反応試薬による塩素化反応の条件と Taft の反応定数(ρ^* 値)を示した。 ρ^* 値ははいずれも負であり、メチル、クロロメチル、ジクロロ

Table 1 Reaction constants for the chlorination of aliphatic hydrocarbons

Reagent	Substrate	Reaction condition	Reaction site	Reaction constant	Lit.
Cl ₂	Chloroethanes	Vapor, 125°C Light	CH ₃ -	-1.0	19)
Cl ₂	Chloroethanes	Liquid, 20°C Light	CH ₃ - CH ₂ Cl- CHCl ₂ -	-1.25 -0.83 -0.49	18)
Cl ₂	Chloroalkanes	Liquid, 40°C Light	CH ₃ - CH ₂ -Me CH ₂ Cl- CHCl ₂ -	-0.95 -0.59 -0.69 -0.45	14)
Cl ₂	Aliphatic Nitriles	Liquid (CCl ₄) 40°C, Light	CH ₃ -	-0.85	23)
SO ₂ Cl ₂	Chloroalkanes		CH ₃ CH ₂ -	-0.32	24)
t-BuOCl	Chloroalkanes	Liquid, 40°C Light	CH ₃ -	-0.69	25)

メチルと塩素数の増加とともに相対反応性の σ^* 定数に対する依存性の減少傾向が観察される。

2.1. 塩素による光塩素化

2.1.1. 塩素化エタン類 右田ら¹⁸⁾は20°Cで、塩素化エタンと2,2-ジクロロプロパンの競争的光塩素化反応を行ない、メチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル $k_2/k_1 = [R_2Cl]/[R_1Cl] \times [R_1H]_0/[R_2H]_0 \dots\dots\dots [1]$ 基の反応性とこれらの基に結合する置換基の Taft の極性置換基定数 σ^* との間に良好な直線関係を報告している。

数ヶ月後、反応位置に対し β 位にある塩素置換基の電子吸引性誘起効果によって反応性が低下するこの現象は Mack¹⁹⁾ によって125°C、気相光塩素化反応についても確認されている。

2.1.2. 脂肪族炭化水素類¹⁴⁾ 右田らは反応基質を $(CH_3)_{n+1}CCl_{3-n}$ ²⁰⁾, $(CH_3)_{n+1}C(CH_2Cl)Cl_{2-n}$ ²¹⁾, 1-置換プロパン類^{20, 22)} および 1-置換ブタン類¹⁴⁾ に拡張し、40°Cでの各位置の相対的反応性を求め、塩素化エタン類の実験¹⁸⁾を含めて結果を総括し、CH₃-X 型化合物のメチル、Me-CH₂-X 型化合物のメチレン、CH₂Cl-X 型化合物のクロロメチル、CHCl₂-X 型化合物のジクロロメチルのそれぞれの C-H 結合の相対反応性の対数と σ^* 値の間に 図1 に示すごとく直線関係が存在することを明らかにしている。

Fig. 1 Relative reactivities of chloroalkanes towards chlorine atom vs. the σ^* constants (40°C)
●: CH₃-X, ○: CH₂Cl-X, ◐: CHCl₂-X.
○: CH₂($\frac{X}{Me}$)-X

反応性は置換基の誘起効果に支配されるほか、求電子的な塩素原子の攻撃に対して反応位置の塩素はその電子吸引性誘起効果のため反応位置を非活性化し、塩素数の増加とともに極性依存性は減少傾向を示している。

2.1.3. 脂肪族ニトリル類²³⁾ -CN, -CH₂CN, -CH₂CH₂CN, -CMe₂CN などの脂肪族ニトリル類についても2,2-ジクロロプロパンとの競争的光塩素化が行われており、Taft の直線関係が確認されている。

ニトリル基はその誘起効果によって β -または γ -CH 結合の反応性はもちろんのこと、 α -CH 結合の活性においてもこの相関関係が保たれることは注目すべきことである。

2.1.4. アルキルククロシラン類²¹⁾ 脂肪族炭化水素類と同様にアルキルククロシラン類も光塩素化することができる。しかしながら、炭素化合物に相当するケイ素化合物についての Taft の σ^* 値はほとんど知られていないため、永井らは ¹³C-H カップリング定数と相対的反応性との関係を調べ、良好な直線関係を認め、引抜かれる原子のまわりの電子密度によって反応性が支配されることを示している。

脂肪族化合物の塩素原子による光塩素化反応におよぼす置換基の影響は σ^* 値、NMR プロトンシフト、NMR ¹³C-H カップリング定数などのパラメータを用いた自由エネルギーの関係から、誘起効果と共鳴効果とに分離し

て考えることができ、つぎの結論が導かれている¹⁴⁾。

1) $\text{CH}_3\text{-X}$ (X: 置換メチル基) の反応性におよぼXの影響はほとんど誘起効果のみによる。

2) 置換メチル基Xは超共役効果をおよぼす。その程度はXの構造によらずほぼ同等である。

3) 反応位置に直結する塩素置換基の誘起効果は置換メチル基の超共役効果よりはるかに大きい。

2.2. 塩化スルフィリルによる塩素化²⁴⁾ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ のメチル基の相対反応性と Taft の σ^* との間にも Y の極性効果によって支配される直線関係が見出されている。

2.3. 次亜塩素酸 *t*-ブチルによる塩素化²⁵⁾ ジ-*t*-ブチルペルオキシドを開始剤とする次亜塩素酸 *t*-ブチルによるクロロアルカン類の塩素化反応の連鎖担体は塩素原子が関与する可能性は少なく、*t*-ブトキシ遊離基である。また、メチル基の水素引き抜き反応の反応定数 ρ^* 値は -0.69 で、塩素原子による水素引き抜き反応で得られた -0.95 に比較して絶対値は小さい (図 2)。

Fig. 2 Correlation of $\log k_{rel}$ for chlorination of chloroalkanes with *t*-butyl hypochlorite vs. σ^* (40°C)

α -塩素置換基の効果は塩素原子による水素引き抜きの場合と異って、つねに反応性を増大させるように働き、電子供与的共役効果は塩素原子による反応の場合とくらべて反応を支配するかなり重要な因子である。

3. 塩素増感光酸化反応

トリクロロエチレン²⁶⁾、テトラクロロエチレン²⁷⁾およびペンタクロロエタン²⁸⁾の塩素増感光酸化反応によって酸化塩化物を生成することは古くから知られており、動力学的研究も行われている^{29~31)}。

また、塩化ビニル³²⁾および塩化エチレン³³⁾からともに塩化クロロアセチルが生成する。

二つの反応の中間体は 1,2-ジクロロエチルラジカルである。前者は塩素原子の付加により、後者では塩素原子による水素の引き抜きによって生成する。このラジカルと酸素との反応によって塩化クロロアセチルが生成する機構を想定した。この推論からすれば非対称クロロエタンである 1,1,2-トリクロロエタンからは二つの酸化物が得られるはずである。

実験結果は、塩素に対する酸素の供給比を増加すると [5] 式の割合はいちじるしく増大した³⁴⁾。

塩素は反応活性であるため、酸化反応と競争的に塩素化反応が進行する。塩素化エタンや塩素化エチレンの種類を多くして塩素増感光酸化反応を試みた。塩素化反応は塩素の置換数が多いほど酸化反応に対し相対的に遅くなり、置換基の極性がその相対速度に大きく影響したことから³⁵⁾、50°C でそれぞれの化合物の競争的光酸化反応を行ない、化合物の構造との相関関係を検討した³⁶⁾。

酸化反応には誘導期が存在し、個々の化合物によってその長短が認められたことから、塩化物の生成濃度の経時変化直線の勾配比より反応速度の相対値を求めた。図 3 に示すごとく、塩素化エタン類のクロメチル基およ

Fig. 3 Hammett plots for chlorine-sensitized photooxidation of chloroethanes (50°C)
○: $\text{CH}_2\text{Cl-X}$, ●: $\text{CHCl}_2\text{-X}$

びジクロロメチル基の相対速度定数の対数と Taft の置換基定数 σ^* との間には満足すべき直線関係が成立し、 ρ^* 値としてそれぞれ -0.99 および -0.72 を得た。

この関係は、右田ら¹⁸⁾が示した光塩素化反応より置換基の極性依存性は大きい、同一傾向を示し、塩素原子による水素の引抜きが反応の律速過程であることを示していると考えられた。

塩素化エチレン類については、塩素原子の付加によって生成するクロロエチラジカルの置換基の極性に左右される結果、塩素化エタン類の場合と同じように塩素原子数が減少すると酸化速度が大きくなることを確認することができた。テトラクロロエチレンの加圧酸化反応はすみやかに進行し、酸化反応速度定数は 1,1,2-トリクロロエタンの場合³⁴⁾と異なり、酸素圧に比例するきわめて敏感な反応であることを知った³⁷⁾。

しかしながら、塩素化エタン類の気相塩素増感酸化反応では塩素の少ない誘導体は不活性であり、テトラクロロエタンとペンタクロロエタンが酸化される。その反応性は各反応に含まれるクロロエチラジカルの解離の吸熱性に依存すると説明されている³⁸⁾。

4. 塩化水素脱離反応

アルカリ類のほか、塩化アルミニウムなどのルイス酸触媒による液相反応、高温熱分解、活性アルミナをはじめ多くの固体酸や固体塩基を用いる接触熱分解、活性アルミナ上でのメタノールとの共熱分解が行われている。

4.1. 液相反応

4.1.1. ルイス酸触媒³⁹⁾ 無水塩化アルミニウムもしくは無水塩化鉄(III)を触媒として塩素化エタン類を直接脱塩化水素を行うと触媒の劣化は著しい。しかし、塩素化すると脱塩化水素-塩素付加型反応がおこり、脱塩化水素反応の過程が律速であることから二種類の塩素化エタンを競争塩素化して、組成の経時変化から脱塩化水素の反応性が求められ、次の順に反応性が低下することが確認されている。

塩素が脱離する側は塩素が多いほど、水素が脱離する側は水素が多いほど脱離しやすいことがわかる。

4.1.2. アルカリとの反応

4.1.2.1. 塩素化エタン類⁴⁰⁾ 塩素化エタン類のエタノール性水酸化ナトリウムによる脱塩化水素反応はその種類によって反応速度に著しい相違があることから、反応速度の小さい化合物については活性化エネルギーを求めて外挿し、反応のすみやかな誘導体の相対反応性と比

較した。反応温度 -70°C での ρ^* 値としてメチル基、クロロメチル基およびジクロロメチル基に対して、それぞれ $+3.87$, $+1.67$ および $+2.16$ が得られた(図4)。

Fig. 4 Hammett plots for dehydrochlorination of chloroethanes with alcoholic sodium hydroxide (-70°C)

●: X-CH_3 , ○: $\text{X-CH}_2\text{Cl}$, ◐: X-CHCl_2

被攻撃位置の水素が水酸化物アニオンの親核的攻撃を受けて生成するカルボアニオンを経由する2分子脱離(E2cB), または同じ水素原子が攻撃を受けると同時に塩素がアニオンとして離れる一段階反応(E2)で進行すると考えられ、置換基(β 位)の塩素原子数が増加するほどその電子吸引性のため反応は加速された。

この反応性の順序は、水素が脱離する側は水素が少いものほど脱離しやすく、塩素のとれる側の塩素が多いほど増大する水またはエタノールを溶媒とする水酸化カルシウムによるスラリー状での塩素化エタン類の脱塩化水素反応の定性的結果との一致がみられる³⁹⁾。

4.1.2.2. DDT 誘導体⁴¹⁾ 2,2-ジアリールクロロエタン類のエタノール性水酸化ナトリウムによる脱塩化水素反応について動力学的研究が行われている。

α 位の塩素数が増加すると反応性は増加し、 30°C における Hammett の ρ 値も $\text{Ar}_2\text{CHCHCl}_2 + 2.46$, $\text{Ar}_2\text{CHCCl}_3 + 2.73$ と幾分増大するとされている。

4.2. 気相反応

4.2.1. 熱分解 クロロアルカン類の熱分解、特に塩化エチレンの熱分解による塩化ビニルの合成は、多塩素化エタンの熱分解や熱塩素化分解によるトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの製造⁴²⁾とともに工業的に

はきわめて重要な反応の一つになっている。

また、数多くの研究や四員環型の脱離反応機構などについての理論的考察がなされており、すぐれた総説もある^{43,44)}。

熱分解はラジカル連鎖または一分子脱離機構のいずれかで進行するが、Barton ら⁴⁵⁾はその一般の原理を“クロロ化合物およびその熱分解反応生成物がともに連鎖の禁止剤でない場合熱分解はラジカル連鎖機構で進行する”と述べている。そしてラジカルの安定性や高級生成オレフィン類のラジカル禁止効果に基づいて予言がなされており、実験結果との見事な一致が確認されている。

Maccoll⁴³⁾ はいろいろな人々の熱分解実験の結果を基にして次の反応速度の順序を示している。

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CX} \gg (\text{CH}_3)_2\text{CHX} \gg \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$
X = Cl, Br, I
- (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CCR}_2\text{X} > (\text{CH}_3)_2\text{CHCR}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CR}_2\text{X}$
 $\text{CH}_2\text{CR}_1\text{R}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{CR}_1\text{R}_2\text{X}$ X = Cl, Br
- (3) $\text{CH}_3\text{CX}_3 > \text{CH}_3\text{CHX}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} > \text{CH}_2\text{XCH}_2\text{X}$
X = Cl, Cr
- (4) $\text{CH}_3\text{CHClCH}=\text{CH}_2 \approx \text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$
- (5) $(\text{CH}_3)_2\text{CHX} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CHXCH}_3 < (\text{CH}_3)_3\text{CX}$
X = Cl, Br
- (6) $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHClCH}_3 > p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{CHClCH}_3 >$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3 > p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CHClCH}_3 > p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{CHClCH}_3 >$
 $p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{CHClCH}_3$
- (7) $\text{ROCHClCH}_3 \gg \text{CH}_2\text{ClCH}_3$ R = CH₃, C₂H₅
- (8) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1-x}\text{D}_x\text{X} < \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$
- (9) $\text{RCHClCOCH}_3 < \text{RCHClCH}_3$ R = CH₃, C₂H₅
 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{CHClCH}_3$
- (10) $c\text{-C}_5\text{H}_9\text{X} > c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{X} > \text{CH}_3\text{CHXCH}_2\text{CH}_3$
X = Cl, Br
- (11) $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$

(1)-(3)(CH₂XCH₂X を除く) と (5)-(6)(*p*-Me および *p*-F) は電子供与性基の効果を持つのにに対し、(3)(CH₂XCH₂X), (6)(*p*-Cl, *p*-Br, *p*-CN) と (9) は電子吸引性基である。前者は反応を促進し、後者は遅延させる。この結果は極性溶媒中での不均等開裂ときわめて良い類似性がみられる。

炭素数が増加すると脱塩化水素の反応速度は確実に増加する⁴⁶⁾。

4.2.2. 接触熱分解 Hammett-Taft の関係は固体酸触媒上でのカルボン酸とアルコールの反応をはじめ、いろいろな不均一触媒反応に適用されている^{47,48)}。篠田⁴⁹⁾は塩素化エタン類の塩化水素脱離反応に Taft の式の適用を試みた。持田ら⁵⁰⁾は塩素置換エタンの固体酸、固体塩基による気相脱塩化水素反応をパルス法で行ない、量子化学的な検討を加えている。

4.2.2.1. 活性アルミナ上の熱分解⁴⁰⁾ 塩素化エタン類の活性アルミナ上の接触熱分解は一次反応で進行し、 ρ^* 定数に対して相対速度定数をプロットすると図 5 が得られる。

Fig. 5 Hammett plots for pyrolysis of chloroethanes on activated alumina (282.6°C)

●: CH₂Cl-X, ◐: CHCl₂-X, ○: CCl₃-X

置換基の塩素原子の数が增加するほど反応は遅くなり、 ρ^* 値はマイナスを示した。アルミナの酸点による塩素引き抜きにはじまるカルボニウムイオンの生成と、引続いておこるプロトンまたは塩素カチオンの放出による E1 機構で反応は進行すると考えられる。

4.2.2.2. アルカリ土類金属酸化物触媒による脱塩化水素⁵⁰⁾ 固体塩基である酸化カルシウムおよび酸化ストロンチウムを触媒とする塩素化エタン類の脱塩化水素をイオン反応と考え、反応性指数 Delocalizability $D_F^N(\text{H})$ と関連させて検討されている。

図 6 に示すごとく、 $D_F^N(\text{H})$ と反応速度との間に直線関係が成立し、アルカリ土類金属酸化物による反応は塩素置換エタンの水素原子がプロトンとしてとれ、カルボアニオンの生成を経由する二分子脱離反応機構 (E2

Fig. 6 Correlations between the rate constants of the elimination reaction on solid bases and the delocalizabilities of the reactants

●: SrO, ○: CaO

*The rate constant of the reactant divided by the symmetry number (w)

cB) であると推論している。

4.2.2.3. 活性アルミナ上でのアルコール類との共熱分解 Andrussov⁵¹⁾ はアルミナ上で 1,1,2,2-テトラクロロエタンとメタノールとの共熱分解反応が

にしたがって進行し、塩化メチルとともにトリクロロエチレンが生成すると述べている。

この型の反応を非対称クロロエタンである 1,1,2-トリクロロエタンに適用した結果、工業的にもきわめて重要である塩化ビニリデンが高収率で得られたことから⁵²⁾ その反応条件について検討した⁵³⁾。

単なる熱分解に比較して、反応温度は低く、塩化水素が塩化メチルとして回収されるためきわめてユニークな反応である。触媒であるアルミナの固体塩基濃度の増加で転化率および塩化ビニリデンの生成率は増大したが、触媒の焼成温度が高くなると漸次塩基濃度は低下し、転化率は減少した。いろいろ反応条件をかえても 1,2-ジクロロエチレンに対する塩化ビニリデンの比や、*cis*-1,2-ジクロロエチレンに対する *trans*-1,2-ジクロロエチレンの比は大幅にかえることはできなかった。

この反応の共熱分解の対象にアルコールおよびエーテルの種類をかえて 280°C で実験した結果⁵⁴⁾、反応性は

の順で低下した。

アルコール類やエーテル類の炭素数が増加すると電子供与性が增大する結果、酸素原子上の電子密度が増加し、その求核性がたかまり、1,1,2-トリクロロエタンの β 位の水素への攻撃が速くなる結果、転化率が增大すると考えられた。しかしながら、炭素数がさらに増加すると立体障害をともない、また、分枝状のアルコールやエーテルでは立体障害のほか、脱水反応が優先し、反応速度は低下した。

基質の構造と反応性を検討する目的で塩素化エタン類のメタノールとの共熱分解を行った⁴⁹⁾。

相対反応性の対数に対する σ^* 値の関係は直線性を示し、メチル基、クロロメチル基およびジクロロメチル基に対する反応定数 ρ^* としてそれぞれ +0.24, +0.45 および +0.70 が得られた。水酸基の水素原子による水素結合によってアルミナの塩基性点上に吸着したアルコールはアルコキシドアニオンを生成しやすいことから、塩素化エタンの β 水素がこのアニオンの求核的攻撃を受けて、引抜かれ、同時に α 位の塩素原子が除去される E2 機構を想定した。例に 1,1,2-トリクロロエタンをとればつぎのスキームに従うと考えられる。

1,1,2-トリクロロエタンとエチルエーテルとの共熱分解

解の反応機構は塩素化オレフィン(塩化ビニリデン)または塩化エチルの脱着段階が反応の律速過程であることを確認することができた^{55,56)}。

いろいろなクロロアルカン類の塩化水素脱離反応についての Hammett-Taft の関係から得られている反応定数を表 2 にまとめて示した。

5. 脱離反応と求核置換反応の競合

加溶媒分解によるカルボニウムイオン中間体を經由する塩化水素の脱離と塩素の求核置換とが競合しておる $\text{S}_{\text{N}}1$ および E1 反応と、アルカリや酢酸ナトリウムに

Table 2 Reaction constants for the dehydrochlorination of chlorohydrocarbons

Substrate	Reagent, Reaction condition	Reaction site	Reaction constant	Lit.
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}^\dagger$	CH_3OH , Solvolysis, 66.5°C	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-1.15	(59)
Chloroethanes	$\text{NaOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Liquid, -70°C	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{CHCl}_2$	$\rho^* = +3.87$ +1.67 +2.16	(40)
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHClCHCH}_3^\dagger$	$\text{KOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Liquid, 70°C 60°C	$-\text{CHClCH}_3$	+0.0156 +0.0164	(60)
2,2-Diarylchloroethanes	$\text{NaOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Liquid, 30°C	$>\text{CHCHCl}_2$ $>\text{CHCCl}_3$	+2.46 +2.73	(41)
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHClCH}_3$	335°C, Pyrolysis	$-\text{CHClCH}_3$	$\rho^* = -1.36$	(63)
Chloroethanes	283°C, Pyrolysis on Al_2O_3	$-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{CHCl}_2$ $-\text{CCl}_3$	$\rho^* = -0.94$ -1.09 -0.77	(40)
Chloroethanes	230°C, Co-pyrolysis with methanol on Al_2O_3	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{CHCl}_2$	$\rho^* = +0.24$ +0.45 +0.70	(49)

† The substitution takes place partly with the elimination

よる $\text{S}_\text{N}2$ と $\text{E}2$ 反応がある。

5.1. 加溶媒分解 Brown ら⁵⁷⁾は 25°C にて 80% エタノール中で *t*-クロロアルカン類を加水分解し、置換反応と脱離反応の関係について報告している。

生成するオレフィンの%は $k_{\text{E}}/(k_{\text{E}}+k_{\text{S}})$ と一致し、アルキル基の集合による立体的ひずみ (*B*-strain) のため、律速段階でひずみの小さいカルボニウムイオンが生成したのち、ひずみの小さいオレフィンを与える。*t*-BuCl では $\text{E}1$ の割合がわずか 16% に対し、*t*-BuC(Et)₂Cl ではその割合が 90% と非常に大きくなるように、ひずみが大きくなれば $\text{S}_\text{N}1$ より $\text{E}1$ が優先的におこる。

また、同じ反応条件で 1-メチルクロロシクロアルカン類の加水分解を行ない、飽和環の炭素原子数によって small ring (3, 4), common ring (5, 6, 7) および medium ring (8~12) に分類し、内部ひずみ (*I*-strain) の概念と相関させて説明している⁵⁸⁾。三員環や四員環ではこのひずみのため反応性は小さい。六員環の $\text{S}_\text{N}1$ 反応

性はシクロヘキサン環の椅子型構造が安定で遷移状態に近づくにつれて不安定なひずみのある構造になるために小さいが、シクロペンタンとシクロヘプタンの場合は *I*-ひずみは重要でなく、反応性は増すと考えられている。

環が大きくなるにつれてひずみについて考える必要はなくなり、脂肪族化合物の反応性とかわらなくなる。加水分解によって生成するオレフィンはい他のハロゲン化シクロアルカン類 (49%) や通常のアルカン類 (16~41%) に比較して反応の遅いシクロヘキサン環誘導体では多い (72%)。

Blackwell ら⁵⁹⁾は α, α -ジメチルフェネチルクロリドの加溶媒分解および加溶媒分解とナトリウムメトキシドでの脱離の同時反応の速度を 66.5°C で測定し、加溶媒分解速度定数の対数と σ 値が相関することを示し、 $\rho = -1.15$ を得ている。

置換基がかわっても生成物分布はエーテル~50%、共役二重結合を持つオレフィン~30%、オレフィン~20% とほぼ一定値を示す。遷移状態で C-X 結合の切断が優先的におこる $\text{E}1$ 機構が考えられ、 $\text{E}2$ 機構と一致しないと述べている。

5.2. アルカリ分解⁶⁰⁾ エタノール水系 (2:1) で塩化フェネチル類はカセイカリと反応し、置換と脱離反応が同時に進行する。生成オレフィンと遊離塩素イオンを定量した結果、 $\text{S}_\text{N}2 + \text{E}2$ 機構と一致した二次反応速度定数と σ 値の間に Hammett の関係が成立することが認められ、60°C および 70°C の ρ 値として 0.0164 おお

0.0156 が求められている。

5.3. 酢酸ナトリウムとの反応⁶¹⁾ 岡本らは 120°C 50% アセトン水溶液中でクロロアルカン類および ω -塩化アルキルベンゼン類の酢酸ナトリウムとの反応を行ない。

置換反応 (S_N2) と脱離反応 ($E2$) の比を決定している。

$$k_2 = k_{SN2} + k_{E2} \cdots [14]$$

$$(k_{E2}/k_{SN2}) = (\text{Olefin})/(\text{Acetate}) \cdots [15]$$

炭素数が増加すると ω -クロロアルキルベンゼンでは S_N2 反応速度は立体障害にもとずく交互に大小するジグザグ現象がみられるのに対し、 n -クロロアルカンでは S_N2 反応および $E2$ 反応はともに減少する。両反応の割合 $100 k_{E2}/(k_{E2} + k_{SN2})$ はほぼ 50% である。脱離反応は Hofmann 則にしたがって進行する。

6. 求核置換反応

塩化フェネチルや t -塩化クミル類の加溶媒分解のほか、アジ化物イオンと溶媒が競争的に反応する S_N1 反応と Menschutkin 反応や Finkelstein 反応に代表される S_N2 反応がある。

6.1. 加溶媒分解 80%アセトン水溶液中での m -および p -置換塩化 α -フェネチルの加水分解反応⁶²⁾の自由エネルギー関係は Brown-Okamoto の $\Delta\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma$ の置換基の付加的共鳴寄与に関する反応定数 r を用いて表 $\log k/k_0 = \rho(\sigma + r\Delta\sigma_R^+) = -4.95(\sigma + 1.16\Delta\sigma_R^+) \cdots [16]$ わされ (45°C), $r=1.16$ を用いれば、満足できる直線関係を与える。この加溶媒分解の速度定数の対数に対し、同じ塩化フェネチル類の気相熱分解⁶³⁾ (335°C, $\rho=-1.36$) の速度定数の対数をプロットすると 図 7 が得られる。気相の脱離と極性溶媒中の加溶媒分解の間の類似性がみられる。

岡本ら^{64~66)} は 25°C でアルコールの種類をかえて置換 t -塩化クミル類の加溶媒分解反応の速度を決定し、それらの溶媒中での t -塩化クミルの速度に対する速度比は 90% アセトン水溶液中における比と良く相関することを述べている。

90% アセトン、メタノール、エタノールおよび 2-プロパノール溶媒を用いた場合の Hammett 反応定数はそれぞれ -4.54 , -4.82 , -4.67 および -4.43 で、溶媒

Fig. 7 A comparison of $\log k_x/k_H$ (solvolysis) and $\log k_x/k_H$ (pyrolysis) for a series of substituted α -phenethyl chlorides

間での相違は誘電率、遷移状態の性質や溶媒和にもとずくと説明している。

25°C での 90% アセトン中での t -塩化クミル類の S_N1 加水分解反応は m -置換体の場合は Hammett 則を満足するのにに対し ($\rho=-4.54$), p -置換体では遷移状態において生ずる反応中心の正電荷が共鳴安定化するために、

反応は異常に促進され、Hammett 関係よりも上方にずれる。 m -置換体で得られた ρ 値を用い、 $\sigma^+ = (\log k/k_H)/\rho$ で定義される σ^+ 値を導き、数多くの求電子芳香族置換反応や側鎖反応についてより合理的精度で相関することを示した。

また、塩化ベンズヒドリル類のエタノール分解もこの σ^+ 値に対して直線関係が得られている⁶⁷⁾。

6.2. アジ化ナトリウム⁶⁸⁾ アジ化ナトリウム存在下の 80% アセトン水溶液中でのクロロアルカンの加溶媒分解反応は次式で示される。

生成したカルボニウムイオン R^+ が安定であるほど反応はすみやかで (k_t は大きい), H_2O よりも求核性の大

きい試薬 N_3^- の反応性および選択性が増加し、 k_t と選択性 (k_N/k_S) との間に自由エネルギーの直線関係が成立する。

6.3. アミン類 ハロゲン化合物が三級アミンと反応して四級アンモニウム塩を生成する反応は Menshutkin 反応として知られている。

ベンジルアルコールを溶媒とする置換塩化ベンジルと各種アミンとの反応⁶⁹⁾ではアミンの構造が分枝の多い程、反応速度が遅くなり、置換塩化ベンジルについてはつぎの順序で反応速度が低下している。

すなわち、電子吸引基の導入で反応速度は減少し、 p -置換体が o -置換体よりすみやかに反応する。しかしながら、Hammett の関係は直線を示さない。

三級アミンと m -および p -置換塩化ベンジルの反応⁷⁰⁾を Hammett の関係で整理すると p -置換体は $\log k/k_0$ の σ に対するプロットが上向きの曲線となり、 m -置換体はそれより下にほぼ直線に近いプロットを示す (図 8)。 t -塩化クミル類の加溶媒分解反応の場合同様 p -位の電子供与基のため共鳴寄与は増加し、反応を促進し、Hammett 則が不成立であることがわかる。

Fig. 8 Hammett plots for the reaction of benzyle chlorides and trimethylamine in benzene (100°C)

6.4. ヨウ化カリウム⁷¹⁾ 一般に

で示されるハロゲン交換 Finkelstein 反応は広範囲にわたって検討されている。

アセトン中でのヨウ化カリウムと n -クロロアルカンとの反応が 50°C および 60°C で行われ、反応の経時変化から求めた $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ についての実験結果はエチル、プロピル化合物まではその $\text{S}_\text{N}2$ 反応速度は順次減

少するが、 $n=3$ 以上からは大きな変化はなくほぼ一定の値を示す。 ω -クロロアルキルベンゼンについても同一傾向が観察されている。

6.5. 還元反応

6.5.1. クロロアルカンのヒドロシランによる還元

過酸化ベンゾイルなどの開始剤^{72,73)}や塩化白金酸触媒⁷⁴⁾の存在のもとでクロロアルカンはヒドロシランと比較的温和な反応条件で塩素-水素の交換反応を行なう。

6.5.1.1. 遊離基開始剤 永井ら⁷⁵⁾は $\text{X}-\text{CCl}_3$ 型化合物に触媒量の過酸化ベンゾイルを加え、80°C で4種類のヒドロシランによる塩素原子引抜き反応を行ない相対速度を求め、置換基 X の σ^* 値と還元基質の相対反応性の対数との間により直線関係が成立することを報告している。反応定数 ρ^* はヒドロシランの種類による相違はみられず、ほぼ +0.29 で、反応に関与したシリル遊離基はすべて電子供与性遊離基で、その攻撃は電子の欠乏している塩素原子上へ優先的に起こることが示されている。

カルボニル基、ニトリル基などの官能基を有する脂肪族ハロゲン化物にも適用でき、ハロゲン-水素交換反応のみがおこる⁷⁶⁾。競争反応法により求めた ClCXYZ 型化合物の相対反応性と Taft の置換基定数 σ^* の間に図 9 に示すとき直線関係が成立し、 ρ^* 値は +0.30 であり。これらの電子吸引力性置換基は還元反応を促進する。

Fig. 9 Hammett plot for the reaction of ClCXYZ type compounds and triethylsilane (80°C)

6.5.1.2. 塩化白金酸触媒⁷⁷⁾ 塩化白金酸存在下でトリエチルシランに対する置換クロロホルム ($\text{X}-\text{CCl}_3$) の 80°C での反応についても Taft の関係が成立し、その反応定数 ρ^* は +0.28 であり、トリエチルシリル遊離基での値 (+0.29) とよい一致を示すことから、遊離基機構類似の特殊機構で反応が進むものと考えられている。

る。

6.5.2. 有機スズ水素化物による還元 有機スズ水素化物はハロゲン化アルキル、シクロアルキル、アシルおよびアリールの選択的還元には有用である。

Kuivila ら⁷⁸⁾はハロゲン化アルキル RX の有機スズ水素化物 R'_3SnH による還元は遊離ラジカル連鎖反応によって進行し、

ハロゲン化アルキルについて $RF < RCl < RBr < RI$ 、また、いずれのハロゲンに対しても1級<2級<3級の順序に反応性が增大することを示している。

トリ- n -ブチルスタニル遊離基(トリ- n -ブチルスズヒドリド、紫外線ランプ)による塩素の引抜き速度は1-アルキル<シクロヘキシル< t -ブチルの順で増加し、攻撃試薬についてはスズに結合する原子団の電子供与性誘起効果によって引抜き反応が容易になることが報告されている⁷⁹⁾。また、基質については電子吸引力置換基が反応を促進する⁷⁸⁾。

この反応で塩化物からアルデヒドとエステルが生成する⁸⁰⁾。

7. あとがき

反応性におよぼすクロロアルカン類の化学構造の影響は攻撃試薬の性質によって異なり、基質のひずみや立体構造も反応性と大きな関係を持ち、塩素の脱離と置換反応の相対関係に効果をおよぼす。

クロロアルカンは金属ナトリウムや亜鉛末を作用させると α, β -塩素が脱離し、オレフィンを与え、塩化アンチモン触媒などでフッ化水素と反応し、塩素がフッ素置換するほか、硫化アルカリと反応して硫化アルキルを生ずる。また、亜鉛と塩酸、亜鉛と酢酸、ナトリウムアマルガムと水などで還元し、白金、パラジウム、ニッケルなどを触媒として接触還元すると、塩素原子が水素で置換されて相当するパラフィンを生ずるが⁸¹⁾、大部となるため割愛した。

各種の反応試薬に対してきわめて不活性な塩化ビニルは塩化パラジウム触媒で酢酸ナトリウムと反応して、酢酸ビニルに変化するし⁸²⁾、芳香核置換塩素も硫化ナトリウムなどと反応したり⁸³⁾、微生物によるPVCの無公害化の研究⁸⁴⁾もなされている。蓄積問題で環境汚染したPCBの塩素も光や放射線照射下アルカリと反応する⁸⁵⁾。

これらの反応にみられるように、多くの有機塩素は比較的温和な反応条件で脱離するほか、置換反応の対象となり基質の化学構造との規則性もみられる。したがって、今後は問題の多いこれらの塩素化炭化水素の無公害化にとどまらず、塩素の活性を積極的に活用することによって有用な反応中間体や最終製品の開発が期待できると考えている。

(昭和50年10月13日受理)

文 献

- 1) Air Pollution Control District County of Los Angeles, Rules and Regulations IV Prohibitions, Rule 66 (1969)
- 2) *Chem. Eng. News* Dec. 23, 12 (1974); 富永健, 現代化学 No. 50 (5) 20 (1975)
- 3) *Chem. Eng. News* Aug. 26, 8; Sept. 2, 12 (1974)
- 4) *Chem. Eng. News* Jan. 20, 8 (1975)
- 5) *Chem. Eng. News* Feb. 3, 4 (1975)
- 6) 読売新聞 昭和50年9月26日
- 7) H.B. Hass, E.T. McBee, P. Weber, *Ind. Eng. Chem.* **27** 1190 (1935)
- 8) H.B. Hass, E.T. McBee, P. Weber, *Ind. Eng. Chem.* **28** 333 (1936)
- 9) E.T. McBee, H.B. Hass, J.A. Pianfetti, *Ind. Eng. Chem.* **33** 185 (1941)
- 10) R.H. Ewell, "Theory of Halogenation Reaction" from P.H. Grogging, "Unit Processes in Organic Synthesis" McGraw-Hill Book Company, Inc. (1947) p. 182
- 11) C. Walling, "Free Radicals in Solution," John Wiley & Sons, Inc. (1957) p. 352
- 12) W.A. Pryor, "Free Radicals" McGraw-Hill Book Company, Inc. (1966) p. 181
- 13) 小方芳郎, 化学の領域 **26** 505 (1972)
- 14) 小杉正紀, 右田俊彦, 永井洋一郎, 日化 **92** 477 (1971)
- 15) たとえば, A.E. Fuller, W.J. Hickinbottom, *Proc. Chem. Soc.* **1963** 147; F. Asinger, B. Fell, *Erdöl u. Kohle* **17** 74 (1964)
- 16) たとえば, G.A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 4987 (1958)
- 17) たとえば, 村岡竜二, 羽仁浩, 有合化 **25** 503 (1967)
- 18) T. Migita, M. Kosugi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 920 (1967)
- 19) W. Mack, *Tetrahedron Lett.* **1967** 4993
- 20) 右田俊彦, 小杉正紀, 田中義治, 永井洋一郎, 有合化 **25** 908 (1967)
- 21) Y. Nagai, M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, *Tetrahedron* **26** 2791 (1970)
- 22) M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 3354 (1969)
- 23) M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 3242 (1969)
- 24) 山崎和夫, 松本英之, 右田俊彦, 永井洋一郎, 有

- 機金属化合物討論会講演要旨集 81 (1966)
- 25) M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 1535 (1970)
- 26) K.L. Müller, H.-J. Schumacher, *Z. Physik. Chem.* **B37** 365 (1937)
- 27) C. Schott, H.-J. Schumacher, *Z. Physik. Chem.* **B 49** 107 (1941)
- 28) H.-J. Schumacher, W. Thürauf, *Z. Physik. Chem.* **A189** 183 (1941)
- 29) R.G. Dickinson, J.L. Carrico, *J. Amer. Chem. Soc.* **56** 1473 (1934)
- 30) G. Huybrechts, L. Meyers, *Trans. Faraday Soc.* **62** 2191 (1966)
- 31) G. Huybrechts, J. Olbregts, K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* **63** 1647 (1967)
- 32) 篠田清徳, 今野浩二, 日化 **1973** 527
- 33) 篠田清徳, 今野浩二, 日化 **1973** 531
- 34) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1974** 1584
- 35) 篠田清徳, 日化 **1973** 536
- 36) 篠田清徳, 日化 **1973** 542
- 37) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1975** 1520
- 38) L. Bertrand, L. Exsteen-Meyers, J.A. Franklin, G. Huybrechts, J. Olbregts, *Int. J. Chem. Kinet.* **3** 89 (1971)
- 39) 鈴木明, 岩田浩道, 中村寿太郎, 工化 **69** 1903 (1966)
- 40) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1974** 1945
- 41) S.J. Cristol, N.L. Hause, A.J. Quant, H.W. Miller, K.R. Eilar, J.S. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.* **74** 3333 (1952)
- 42) 篠田清徳, ソーダと塩素 **24** 339 (1973)
- 43) A. Maccoll, *Chem. Rev.* **69** 33 (1969)
- 44) 永井洋一郎, 有合化 **23** 857 (1965)
- 45) D.H.R. Barton, F.P. Onyon, *Trans. Faraday Soc.* **45** 725 (1949)
- 46) F. Erbe, Th. Grever, K. Wehage, *Angew. Chem.* **74** 988 (1962)
- 47) M. Kraus, *Advan. Catal.* **17** 75 (1967)
- 48) 清山哲郎, 持田勲, 化学総説 No. 3, 131 (1973)
- 49) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **47** 2406 (1974)
- 50) I. Mochida, J. Take, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Org. Chem.* **32** 3894 (1967)
- 51) L. Andrussow, E. Edler, *Chem. Proc. Eng.* **48** 41 (1967)
- 52) K. Shinoda, *Chem. Lett.* **1973** 877
- 53) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1975** 316
- 54) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1975** 661
- 55) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1975** 1637
- 56) 篠田清徳, 安西修三, 日化 **1976** 560
- 57) H.C. Brown, R.S. Fletcher, *J. Amer. Chem. Soc.* **72** 1223 (1950)
- 58) H.C. Brown, R.S. Fletcher, R.B. Johannesen, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** 212 (1951)
- 59) L.F. Blackwell, A. Fischer, J. Vaughan, *J. Chem. Soc. (B)* **1967** 1084
- 60) M. Simonetta, G. Favini, *J. Chem. Soc.* **1954** 1840
- 61) K. Okamoto, T. Kita, H. Shingu, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1908 (1967)
- 62) Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 2274 (1966)
- 63) M.R. Bridge, D.H. Davies, A. Maccoll, R.A. Ross, B. Stephenson, O. Banjoko, *J. Chem. Soc. (B)* **1968** 805
- 64) H.C. Brown, Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **79** 1913 (1957)
- 65) Y. Okamoto, T. Inukai, H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 4972 (1958)
- 66) H.C. Brown, Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 4979 (1958)
- 67) J.F. Norris, C. Benta, *J. Amer. Chem. Soc.* **50** 1804 (1928); J.F. Norris, J.T. Blake, *ibid.* **50** 1808 (1928)
- 68) R.A. Snee, J.V. Carter, P.S. Kay, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 2594 (1966)
- 69) T. Mukaiyama, H. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **29** 908 (1956)
- 70) C.G. Swain, W.P. Langsdorf, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **73** 2813 (1951)
- 71) J.B. Conant, W.R. Kirner, *J. Amer. Chem. Soc.* **46** 232 (1924); J.B. Conant, R.E. Hussey, *ibid.* **47** 476 (1925)
- 72) 永井洋一郎, 山崎和夫, 塩島勲, 松本英之, 中井戸節子, 有合化 **26** 884 (1968)
- 73) 永井洋一郎, 塩島勲, 西山幸三郎, 松本英之, 有合化 **26** 999 (1968)
- 74) 永井洋一郎, 松本英之, 八木原富男, 森下克司, 有合化 **27** 747 (1969)
- 75) 永井洋一郎, 山崎和夫, 塩島勲, 林正巳, 松本英之, 有合化 **26** 1004 (1968)
- 76) 永井洋一郎, 西山幸三郎, 松本英之, 有合化 **27** 1101 (1969)
- 77) 永井洋一郎, 松本英之, 八木原富男, 森下克司, 有合化 **27** 845 (1969)
- 78) L.W. Menapace, H.C. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.* **86** 3047 (1964)
- 79) D.J. Carlsson, K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 7047 (1968)
- 80) H.G. Kuivila, E.J. Walsh, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **88** 571 (1966)
- 81) 畑一夫, “大有機化学 (2)” 朝倉書店 (1964) p. 109
- 82) C.F. Kohll, H.C. Volger, *Rec. Trav. Chim.* **87** 481, 501 (1968)
- 83) R.W. Lenz, W.K. Carrington, *J. Polymer Sci.* **41** 333 (1959); R.W. Lenz, C.E. Handlovits, *ibid.* **43** 167 (1960)
- 84) 原田篤也, 田中秀興, 鈴木智雄, 外村健三, 化学総説 No. 2, 31 (1973)
- 85) 今村昌, 化学総説 No. 2, 121 (1973)