

4320 ハロゲン化合物の合成

アルカンのHをハロゲンで置換する方法

ハロゲン分子のX-X結合エネルギーは通常の化学結合としては弱い(表1参照),

表1. 結合解離エネルギーの大体の値

X-X	kJ/mol		kJ/mol		kJ/mol	
F-F	159	H-H	435	C-H	400	
Cl-Cl	243	C-C	360	O-H	498	
Br-Br	192	C-Cl	341	F-H	569	
I-I	151	C-Br	289	O-O	約 150	

光を照射するとX-Xが容易にホモリシスを起こし、X・(ハロゲンラジカル)が生成します。

X・はラジカル反応の起因となります。(なお、分子中に-O-O-を含む化合物(過酸化合物、過酸等)でもO-O結合が解離しやすく、ラジカル反応の起因となります。)

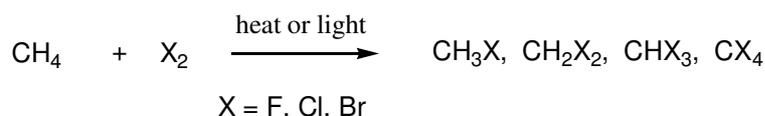


図1. メタンとハロゲンのラジカル反応.

一般にラジカル反応の速度が速いため、イオン反応に比べて位置選択性が少なくなります。が、Br・の関与する反応には位置選択性がみられます。

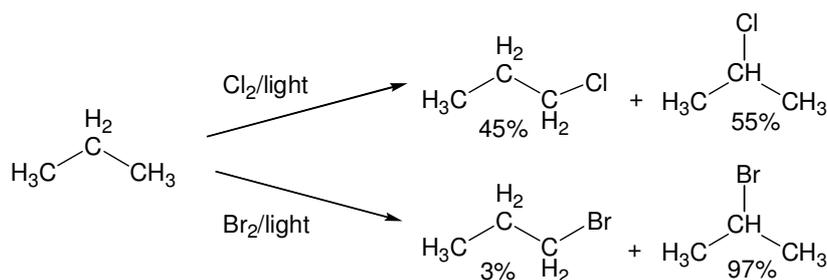


図2. プロパンとハロゲンのラジカル反応に見られる位置選択性.

CH₃CH₂CH₃とBr・とのラジカル反応でできるCH₃CH₂CH₂・がH・の転位でより安定な第二級ラジカルとなり、それにBr・が結合するのです。なお、アルキルラジカルの安定性は、第三級>第二級>第一級>メチルラジカルの順です。

NBS (N-ブロモスクシミド)

NBS はベンジル位の水素，アリル位の水素，カルボニル基によって活性化された水素（下図の矢印）の臭素で置換します。

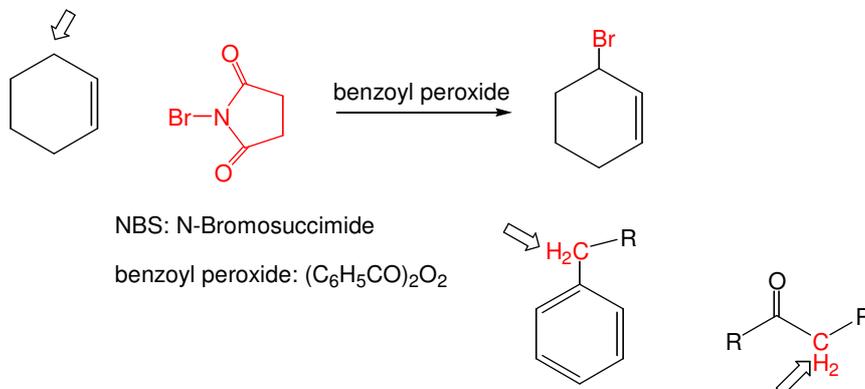


図 3. NBS が反応する位置（過酸化物を添加するとこの反応は促進されるので，ラジカル反応と考えられている）。

アルケンへの付加

アルケンへのハロゲン (X_2)，ハロゲン化水素 (HX) の付加

HX はアルケンへ Markovnikov 付加します (3640 を参照)。

水の存在下でのハロゲン付加反応をさせるとハドヒドリン (-CX-COH-) が生成します。

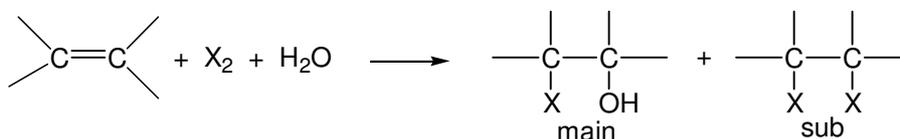


図 4. ハドヒドリンの生成。

アルキンへの付加

HX はアルキンへ Markovnikov 付加します。

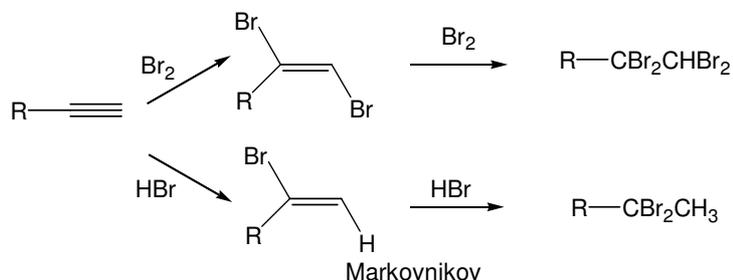


図 5. 三重結合へのハロゲン付加。

ベンゼン環への置換

ベンゼン環は二重結合を含みますが、 6π 系の芳香族性という特別な安定性をもつため、イオン反応では付加反応はせず、 6π 系の芳香族性を保つ形の置換反応となります。すべてイオン反応は置換反応とります (3550 を参照)。ハロゲンの芳香環への置換反応の場合、 X_2 は求電子試薬です。

ベンゼン環へのハロゲンの置換反応では、OH, NH_2 置換基を持つと反応性が大きくなります。また、Fe (Fe^{3+}) の存在で反応は促進されます。一方、ベンゼンそのものや電子吸引性置換基がついているベンゼンへの X の置換の場合には Fe (Fe^{3+}) が必要です (図 7)。

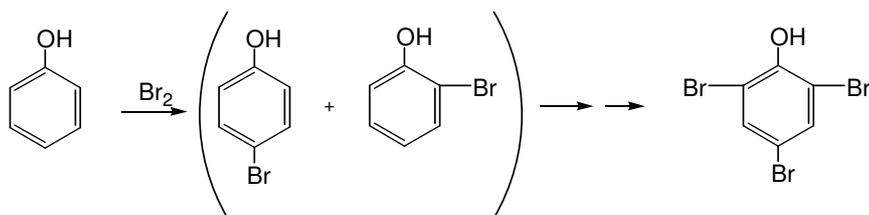


図 6. ハロゲン分子のフェノールへの求電子置換反応.

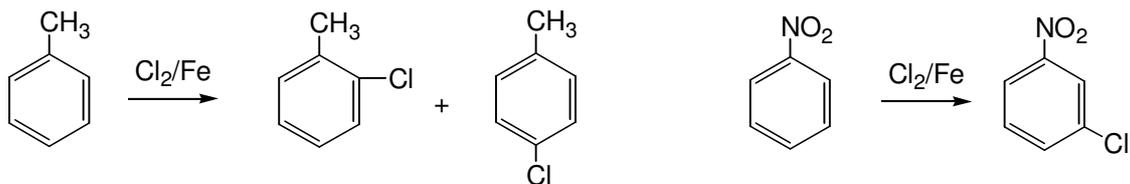


図 7. Fe^{3+} イオンは、ハロゲンの求電子置換反応を活性化する.