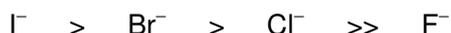


4330 ハロゲン化合物の化学的性質

一般に、ハロゲン原子は電気陰性度が大きいので、C-XのCは $\delta+$ 、Xは $\delta-$ に分極します。 sp^3 混成軌道に結合したハロゲンは(Fを除いて)X⁻として脱離しやすいので、脱離しやすいハロゲンのついた(炭素)原子は求核試薬の攻撃を受けやすくなります。

なお、ハロゲンイオンの脱離しやすさは次の通りです。



この順は、“ハロゲンイオンの安定性はイオン半径(イオン半径は原子の半径に比例するとよい)が大きいほどより安定である”ことに基きます(ハロゲンのイオン半径は、F(1.19), Cl(1.67), Br(1.82), I(2.06)です。単位はÅ)。その理由は、電子対の2個の電子は互いに反発し、反発のエネルギーは狭い空間より広い空間のほうが低くなるためです。

ベンゼンに置換したハロゲンはオルト-パラ配向性ですが、求電子置換(SE)反応の反応速度はベンゼンより遅くなります。これはハロゲン原子の誘起効果(-I)のためです。

sp および sp^2 混成軌道に結合したハロゲン原子は化学的に不活性となります。これはそれらの混成軌道に結合したハロゲンはXとして脱離しにくいことによります。

ハロゲン化アルキルでは脱離反応と置換反応の両方が起こりえますが、それらはアルキルの級数(第一級, 第二級, または第三級)および反応条件に依存します。第一級ハロゲン化アルキルでは脱離反応(E2: 3620を参照)よりも置換反応(SN2: 3530を参照)が優先し、第二級ハロゲン化アルキルでは、求核試薬が弱塩基・非プロトン性溶媒の場合SN2が優先、強塩基性求核試薬・プロトン性溶媒¹(protic solvent)の場合E2が優先します。なお、第二級ハロゲン化アルキルはプロトン性溶媒中でSN1(やE1(3610を参照)反応も起こり得ます。第三級ハロゲン化アルキルは、プロトン性溶媒中で強塩基とE2のみ反応となりますが、プロトン性溶媒中で加熱条件ではSN1置換体とE1脱離の混合物を与えます。

¹ プロトン性溶媒: アルコール, 水などプロトンを供出する溶媒, 非プロトン性溶媒(aprotic solvent): エーテル類, ベンゼン, CH₂Cl₂等プロトンを供出しない溶媒をいいます。