# アルカンのラジカル置換反応

哲猫

2007 年 10 月 26 日

メタンと塩素分子を混合し、これに光を照射するか高温にすると、クロロメタンなどができる。この反応は形式的には、メタン分子の H 原子が Cl 原子によって置き換えられる反応であるが、その反応機構はそれほど単純ではない。この反応は、開始段階、成長段階、終止段階の 3 段階からなる。

開始段階 (chain-initiating step)：塩素分子に光 (紫外線) が当たると、Cl−Cl 結合がホモリシス開裂し、塩素ラジカル (Cl 原子) が 2 個生成する (Cl−Cl の結合エネルギーは 242.7kJ/mol で、C−C 結合エネルギーの 347.7kJ/mol に比べると小さいので、塩素ラジカルはメチルラジカルなどよりも生成しやすい:塩素ラジカルは塩素を高温にしても生成する)。

$$\mathrm{Cl-Cl} \xrightarrow{\text{光}} \mathrm{Cl}\cdot + \cdot\mathrm{Cl} \qquad \text{(Cl 原子の価電子は 7 であるが、開裂でできる不対電子のみ書いた)}$$

成長段階 (chain-propagating step)：開始段階で生成した塩素ラジカルは極めて反応性が高く、直ぐにメタン分子から H 原子を引き抜き HCl 分子を生成する。一方、H 原子を引き抜かれたメタン分子はメチルラジカルとなる。この反応は、塩素ラジカルがメタンの C−H 結合に対してホモリシス開裂を引き起こす変化である。この結果生成したメチルラジカルもまた極めて反応性が高く、別の塩素分子から塩素ラジカルを引き抜きクロロメタンとなる。これにより一方の塩素原子が塩素ラジカルとして残るので、メタン分子から H 原子を引き抜く反応が起こるというように次々に反応が繰り返されて起こる (このような反応を chain reaction (連鎖反応) という)。こうして、最初に塩素ラジカルが 1 個供給されると、メタンからクロロメタンへの変換が連続的に進行することになる。この際、副反応としてジクロロメタンやトリクロロメタン (クロロホルム) も生成する。

$$\mathrm{CH_3-H + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl}$$

$$\mathrm{CH_3\cdot + Cl-Cl \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot}$$

メチルラジカル $\mathrm{CH_3\cdot}$ が、$\mathrm{CH_4}$ よりも $\mathrm{Cl_2}$ の方を攻撃しやすいのは、C−H 結合エネルギーが 413.4kJ/mol と大きい為である。

$$\mathrm{CH_3Cl + Cl\cdot \longrightarrow CH_2Cl\cdot + HCl}$$

$$\mathrm{CH_2Cl\cdot + Cl-Cl \longrightarrow CH_2Cl_2 + Cl\cdot}$$

etc.

終止段階 (chain-terminating step)：ここで反応系内のラジカル同士の結合が起これば中性の分子が生成し、ラジカルが消失するので反応は終息する。

$$\mathrm{CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3-CH_3}$$

$$\mathrm{CH_3\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CH_3-Cl}$$

$$\mathrm{Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl-Cl}$$

以上のようにメタンと塩素の混合物に光を当てると、ラジカル置換反応により様々な生成物 ($\mathrm{CH_3Cl}$, $\mathrm{CH_2Cl_2}$, $\mathrm{CH_3CH_3}$ etc.) が生成することになる。同様なことが、エタンなど他のアルカンに対しても当てはまるので、アルカンの置換反応 (ラジカル置換反応) では様々な生成物ができることになる。

尚、塩素のみならず、ハロゲンはアルカンと置換反応を起こす反応試薬になりうるが、その反応性は次の通りである。

$\mathrm{F_2} > \mathrm{Cl_2} > \mathrm{Br_2}\ (> \mathrm{I_2})$