

テトラクロルアルカン(TCA)のポーラログラフィ

Polarography of Tetrachloroalkanes

早 野 茂 夫・新 井 五 郎

Shigeo HAYANO and Goro ARAI

有機ハロゲン化物のポーラログラフ的研究はいろいろの種類について多くの報告があり^{1)~3)}, また福井ら⁴⁾によってこれらに関し半波電位と最低空 σ 単位との関係が明らかにされた. しかしながら直鎖化合物で両端に被還元性の官能基を有する化合物については今までのところほとんど報告がない.

ここで取り扱う TCA (tetrachloroalkanes)⁵⁾ は, 浅原研究室で行なわれたエチレンと四塩化炭素のテロメル化反応の主生成物であって, $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ なる一般式で示され, 両端に炭素-ハロゲン結合を有する化合物である.

著者らは種々の pH における TCA のポーラログラフ的挙動を観察し, また TCA に類似の構造を有する $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$ および $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ のポーラログラフ的特性と比較検討し, TCA の電解還元機構を推定した.

実験結果と考察

基礎液として Britton-Robinson 緩衝液 (50%エチルアルコール) を使用し, pH による波の形状の変化を観察したところ, 図 1 ならびに表 1 のようになった. なお使用した滴下極の特性は純水中無加電圧で $m=1.00\text{mg/sec}$, $t=2.84\text{sec}$ であった.

このように酸性領域では還元波が認めにくい. また TCA が $1 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ 以上の濃度では円形極大波が現

表 1

TCA pH	n=2	n=3	n=4
2.45	×	×	×
4.40	×	×	×
5.10	×	×	⊗
6.75	⊗	○	○
7.30	○	○	○
8.30	○	○	○
9.50	○	○	○
10.80	○	○	○

(○は波が明確, ⊗は不明確, ×は出現せず)

われ, この傾向は n の増加とともに激しくなった. 極大波は多量のゼラチン添加 (溶液にたいし約 0.025%) によって消失するが, 無機イオンの場合のように敏感でない.

TCA ($n=2, 4$) の濃度-波高関係は図 2 のようである. $n=3$ の場合はこの二つの直線の中間にくる.

またエチレン基の数 n と半波電位の間には図 3 に示すように直線的な関係が存在する. ここで $n=3$ の TCA と比較するために同じ条件の下で $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{H}$ の半波電位を測定したところ良好な一致を得た. このことは末端のモノクロル基 $-\dot{\text{C}}-\text{Cl}$ の存在は $n=3$ のときには TCA の還元にはほとんど影響しないことを意味するものと考えられる. 同様の結果が $n=4$ の TCA につ

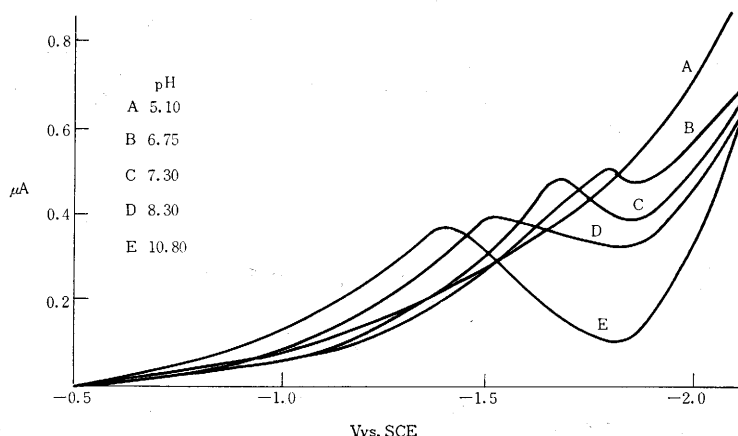


図 1 pH による波形の変化
TCA ($n=3$) 17°C 濃度 $2.475 \times 10^{-4}\text{mol/l}$

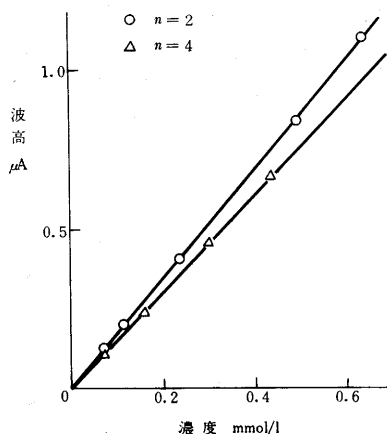


図2 TCA($n=2, 4$)の濃度-波高関係 15°C, pH 7.30

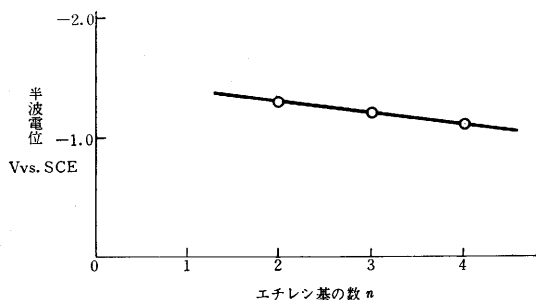


図3 エチレン基の数 n と半波電位の関係 15°C, pH 7.30

いても得られた。

これにより TCA の還元電位は $n \geq 3$ のときはエチレン基の数のみによって影響されると考えてよいだろう。

つぎに TCA の電解で還元を受けると考えられるトリクロル基 $-\text{CCl}_3$ のみを持つ $\text{Cl}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{H}$ についてポーラログラフ的性質をしらべた。図4にこの物質の濃度-波高関係を示すが、同条件における $n=3$ の TCA と半波電位が一致する。

一方モノクロルアルカン $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ ($n=2, 3, 4$)

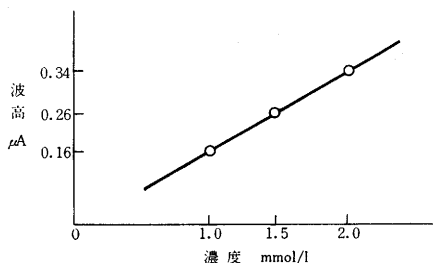
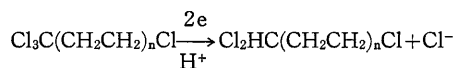


図4 トリクロルアルカン($n=3$)の濃度-波高関係 15°C, pH 7.30

は 0~2.0 V vs. SCE の領域では還元波を示さない。

これらのことから TCA のポーラログラフ還元において電解にあずかる結合は $-\text{CH}_2\text{Cl}$ でなく $-\text{CCl}_3$ であることがわかる。またマクロ電解によるクーロメトリーの結果、還元にあずかる電子数は2であることが確認された。したがって TCA の還元は全体としてはつぎのように進行するものと考えられる。



以上の諸結果の有機化学的な解釈は現在検討中であり別の機会に発表したい。終わりに試料の提供ならびに合成の指導に当たられた浅原教授ならびに平野二郎氏に深謝を表する。

(1967年3月29日受理)

文 献

- 1) M. v. Stackelberg, W. Stracke, *Z. Elektrochem.*, **53**, 118(1949).
- 2) R. Benesch, A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 939(1957).
- 3) N. S. Hush, K. B. Oldham, *J. Electrochem.*, **6**, 34, (1963).
- 4) K. Morokuma, K. Fukui, T. Yonezawa, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 47(1963); K. Fukui, K. Morokuma, H. Kato, T. Yonezawa, *ibid*, **36**, 217 (1963).
- 5) 浅原, 高木, 工化, **64**, 1475(1961).

