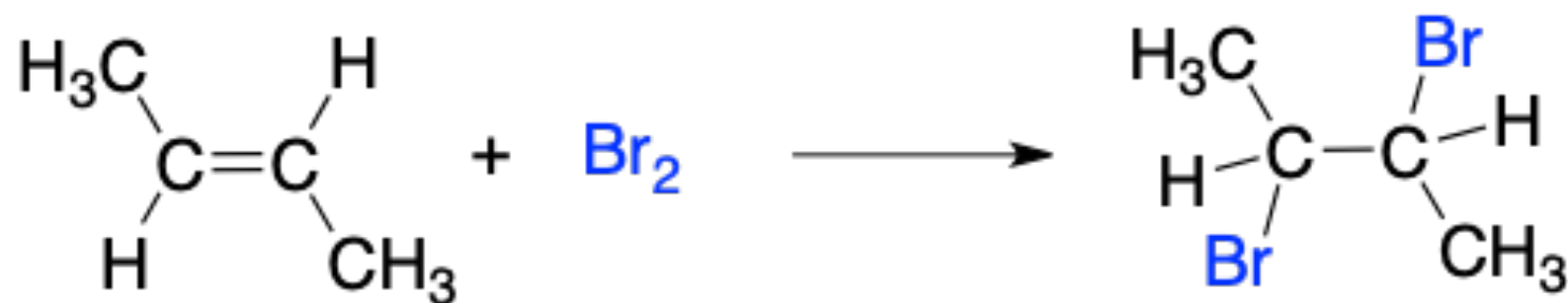


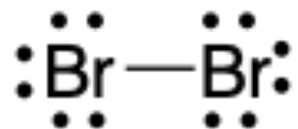
アルケンへのハロゲンの付加



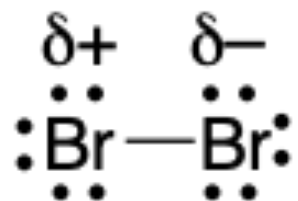
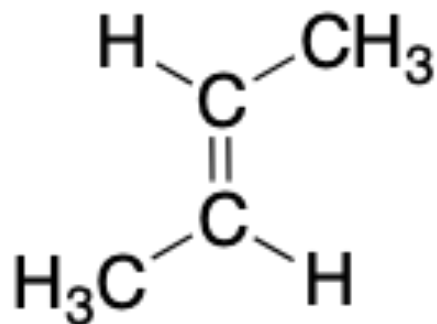
アルケンと臭素の反応：3つのポイント

1. Br_2 は「求電子剤」として働く
2. 「環状ブロモニウムイオン」中間体を通る
3. 第二段階の求核剤は「背面攻撃」する

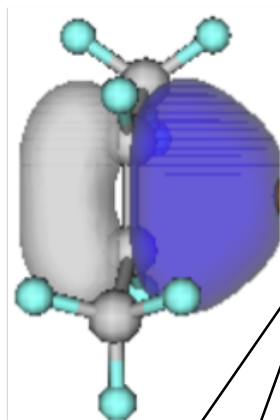
Br-Br 結合の分極



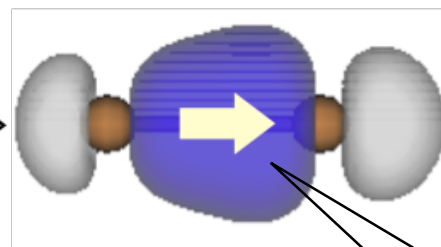
Br₂ 分子：分極していない
(電気陰性度の差がないので当然)



アルケンの π 電子が近づくと
電子反発のため Br-Br 結合が分極する

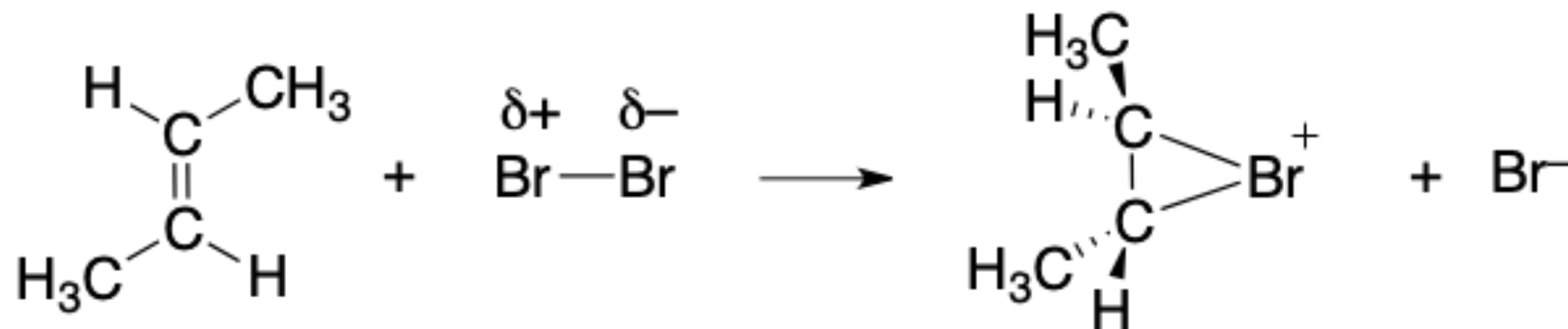


π 電子が近づく



Br-Br 結合電子が
押し出される

アルケンと Br₂ の反応：第一段階＝中間体の生成

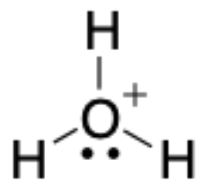


環状ブロモニウムイオン

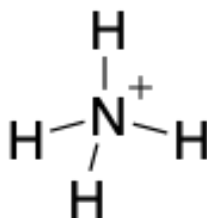
cyclic bromonium ion

-onium (～オニウム)：通常よりも1本多くの結合を持ち、正の形式電荷を持つ化学種のこと

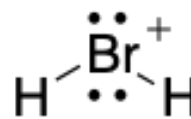
例：



オキシニウム



アンモニウム

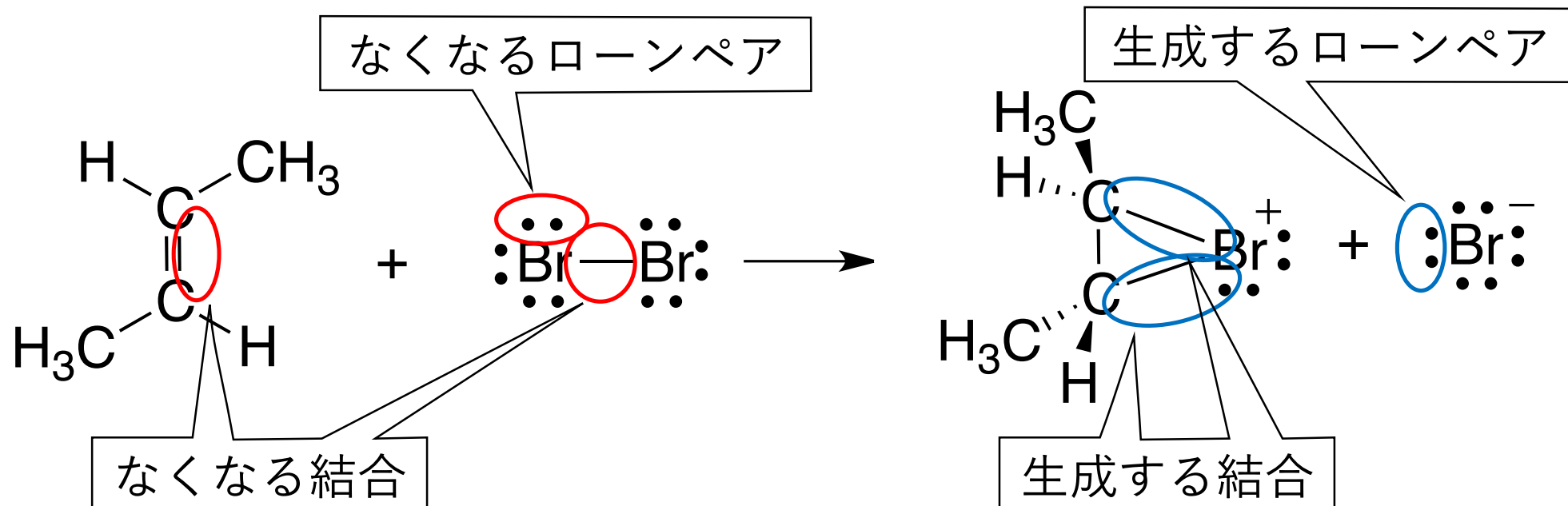


ブロモニウム

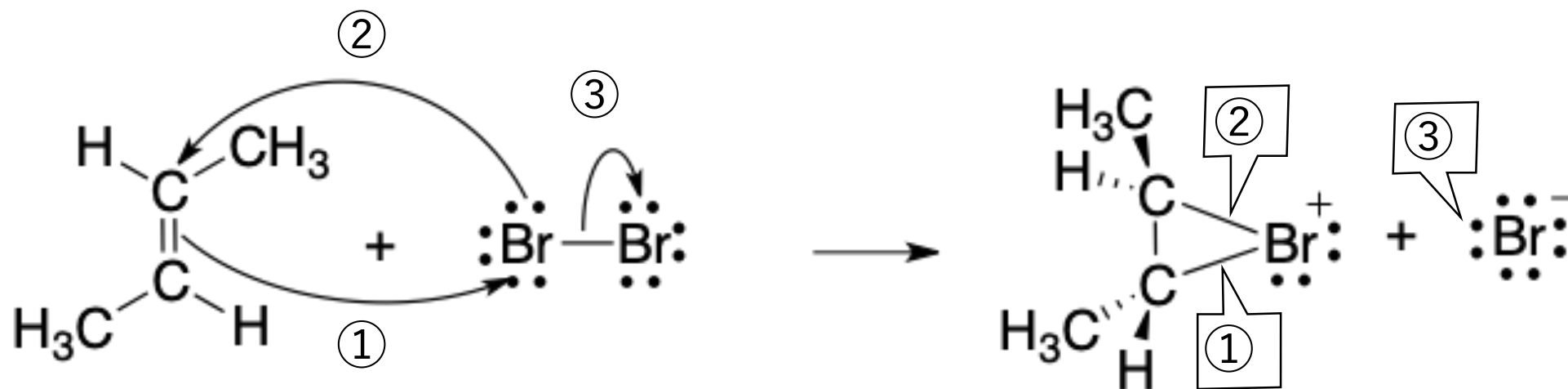
ローンペア2組
共有結合2本

最外殻電子 = 8 個
価電子 = 6 個

環状ブロモニウムイオンの生成：巻き矢印で書く

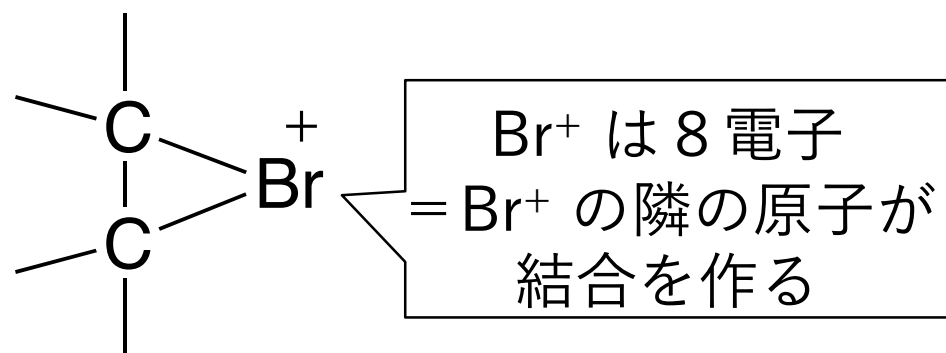
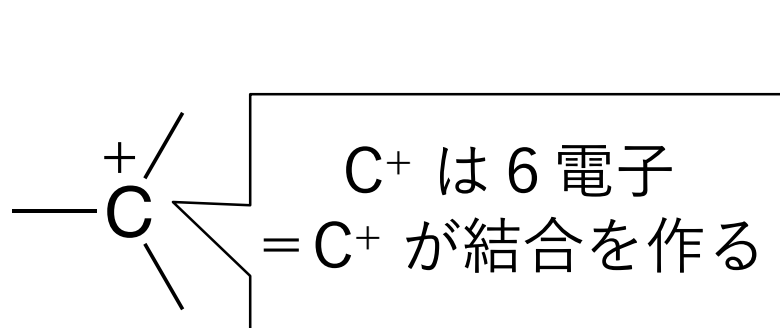
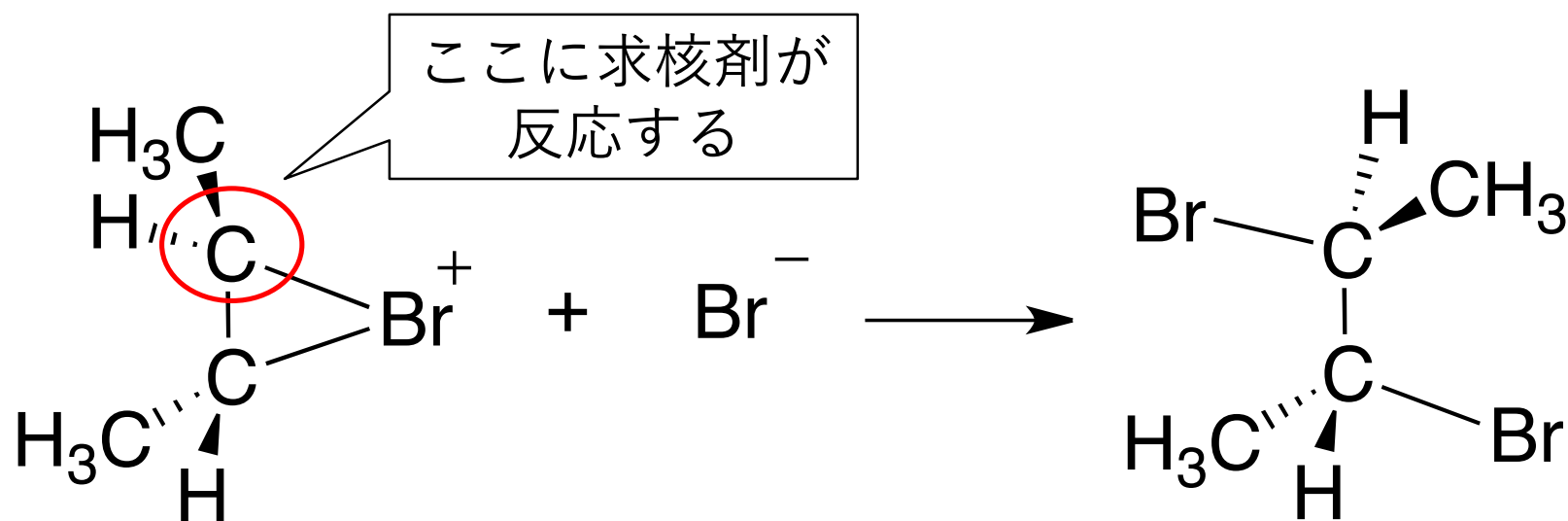


環状ブロモニウムイオンの生成：巻き矢印で書く



- ① アルケンの π 電子が Br を攻撃：C-Br 結合を作る
 - ② 電子不足になった C に Br のローンペアが攻撃：もう一つの C-Br 結合を作る
 - ③ Br-Br 結合の電子が Br に向かって押し出される
- ①、②、③は **同時に** 起きる → 巻き矢印 3 本を一度に書く
(協奏反応)

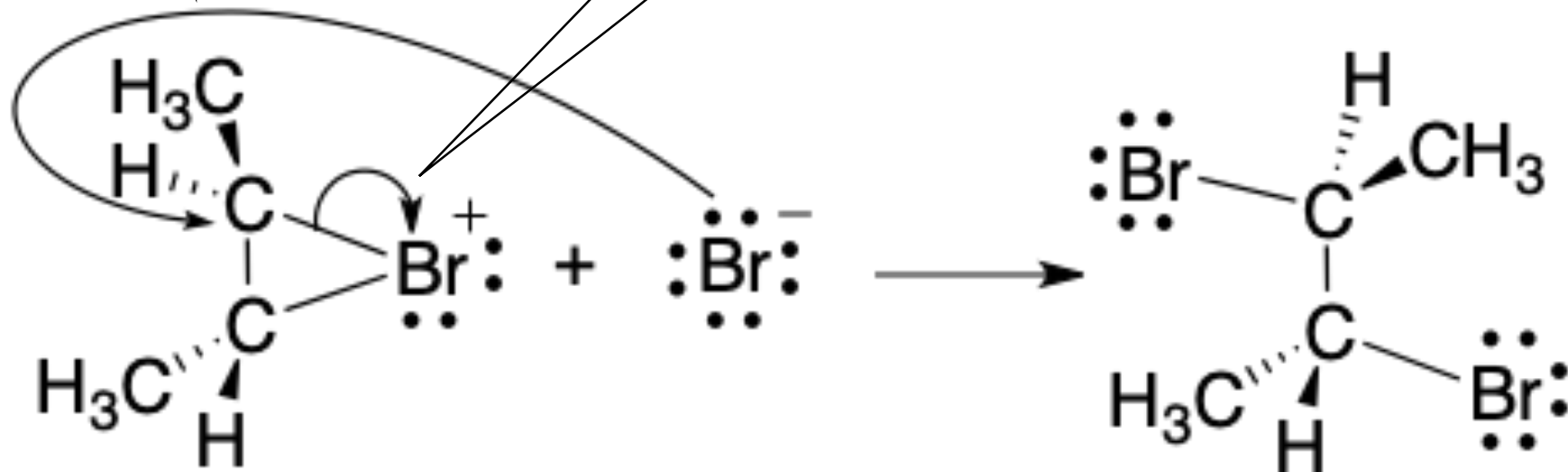
アルケンと Br₂ の反応：第二段階 = 求核剤の攻撃



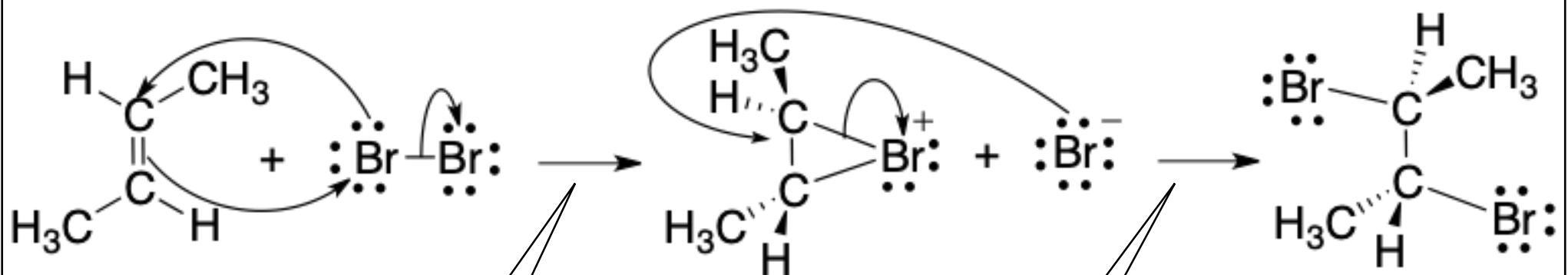
アルケンと Br₂ の反応：第二段階 = 求核剤の攻撃

C-Br 結合ができる

C-Br 結合が切れる



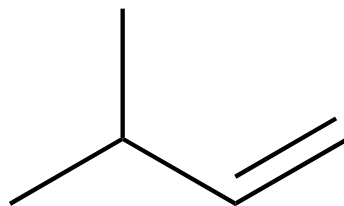
アルケンと Br₂ の反応：まとめ



環状ブロモニウム
イオンの生成
(協奏反応)

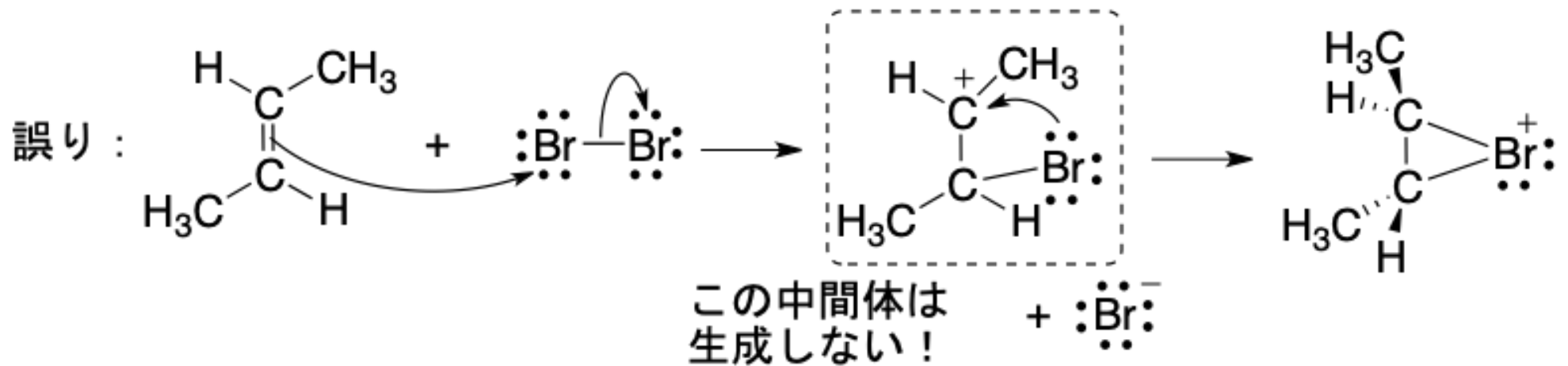
求核剤の反応

【練習問題】 下の化合物にヘキサン中で Br_2 を付加させた。
反応機構を巻き矢印で示し、生成物を書きなさい。

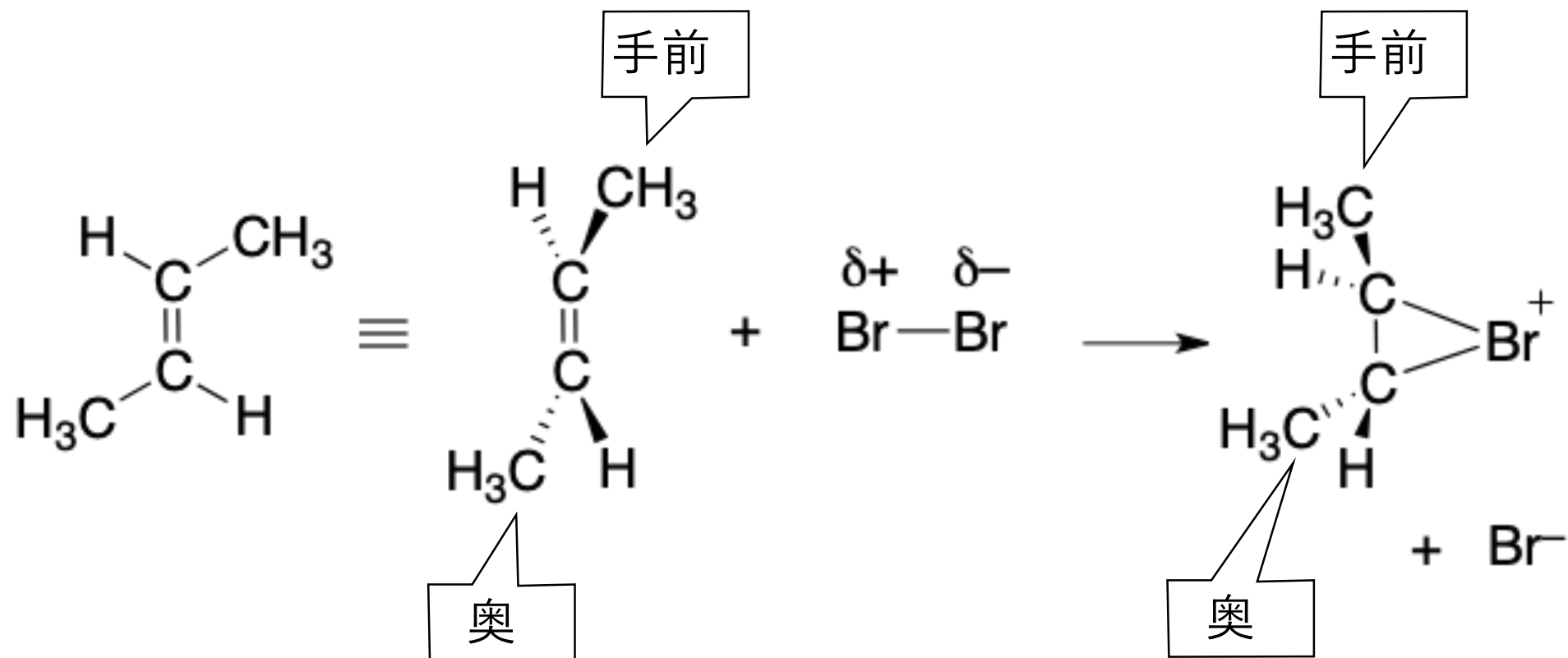


環状ブロモニウムイオンの反応：注意点

環状ブロモニウムイオンの生成：二段階に分けない

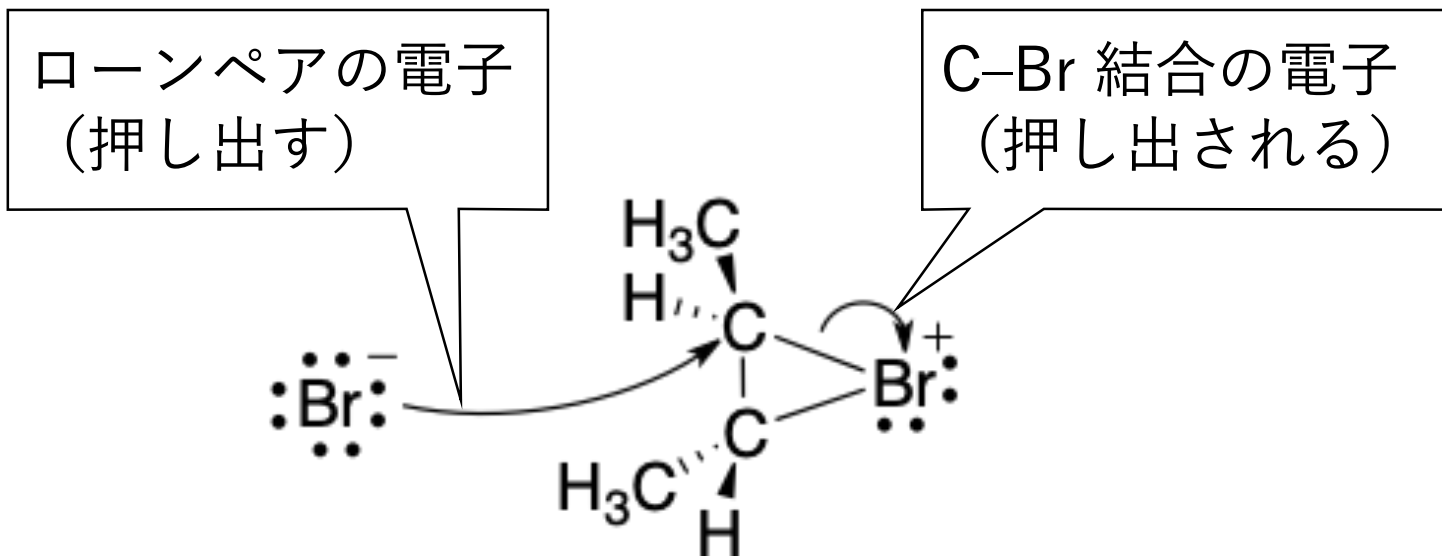


環状ブロモニウムイオンの生成：立体化学



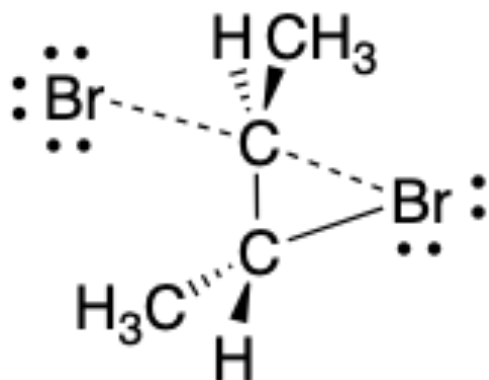
アルケンの二重結合に対して「反対側」の置換基は
環状ブロモニウムイオンの三員環に対しても「反対側」になる

アルケンと Br_2 の反応：第二段階は背面攻撃



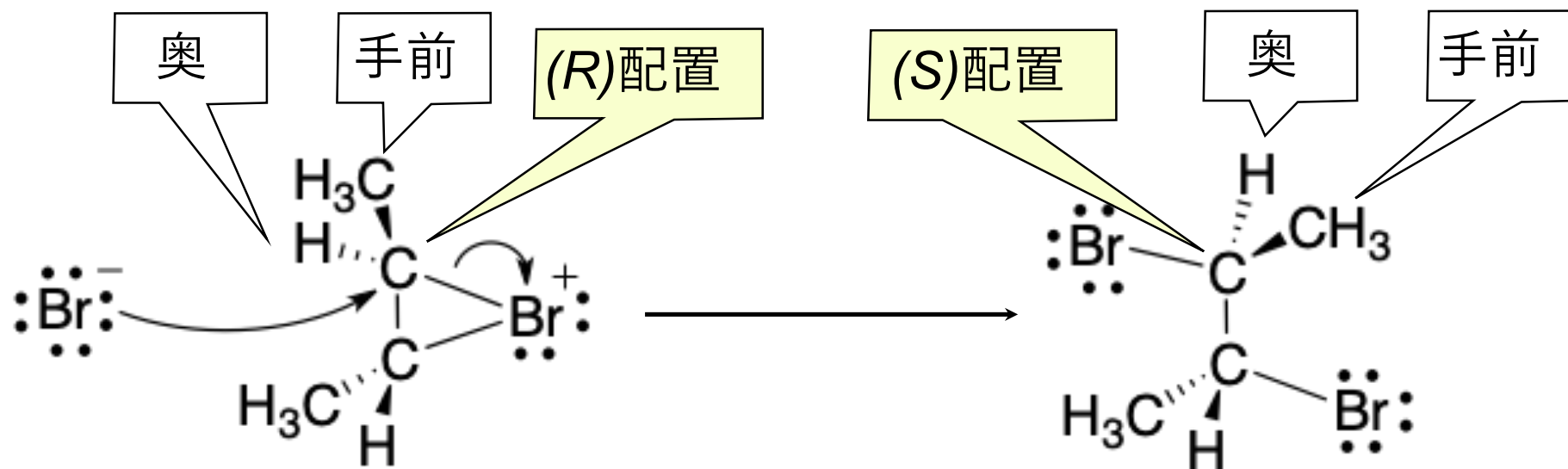
背面攻撃

= 新しく結合する置換基が
脱離する置換基の反対側
から攻撃すること

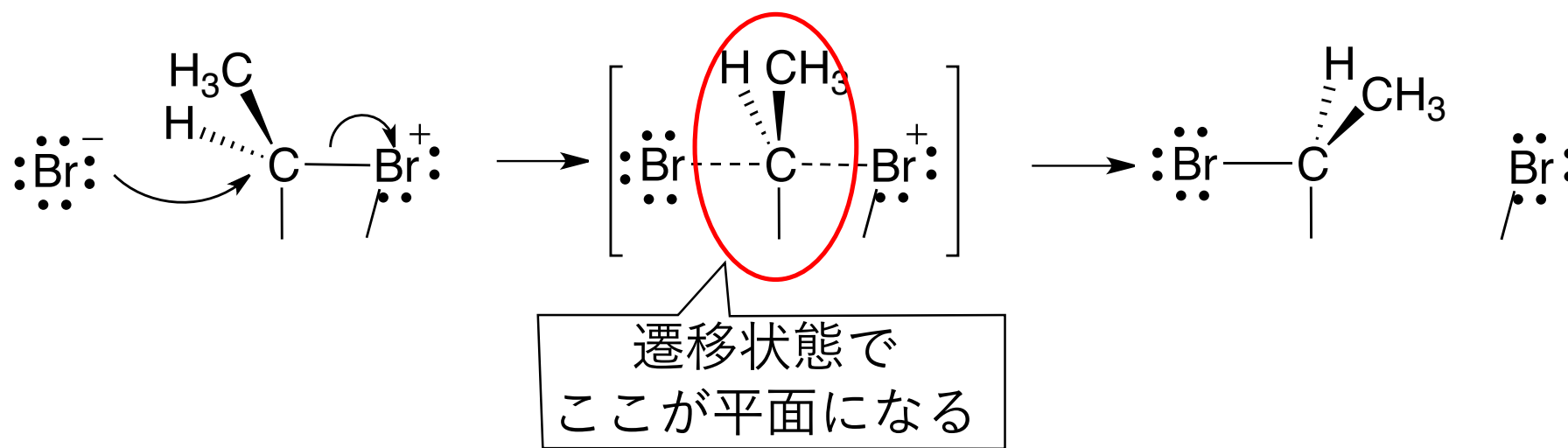


遷移状態の構造
(Br-C-Br が一直線)

アルケンと Br₂ の反応：第二段階・立体反転



「奥」「手前」の関係は反応後も変わらないが、
左右が入れ替わるため立体配置は反転する

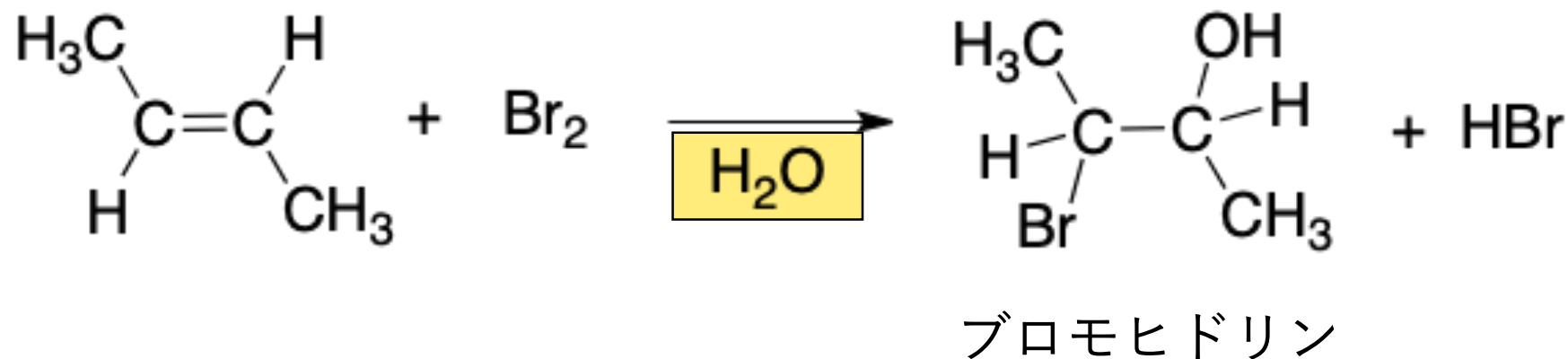


アルケンとハロゲンの反応：その他

環状ブロモニウムイオンと他の求核剤の反応

アルケンと塩素の反応

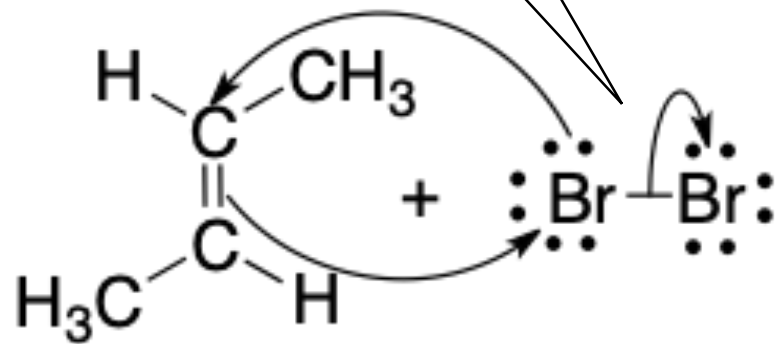
水中での Br₂ の付加：ブロモヒドリンの合成



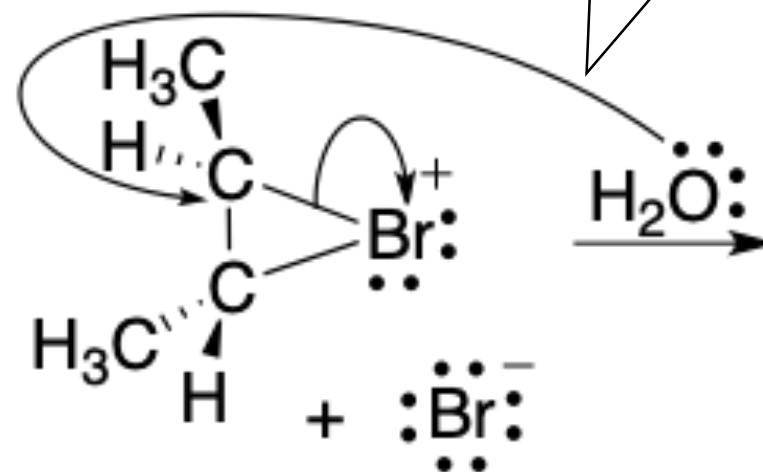
- ・第二段階で Br⁻ の代わりに H₂O が求核剤として働く

ブロモヒドリンの合成：反応機構

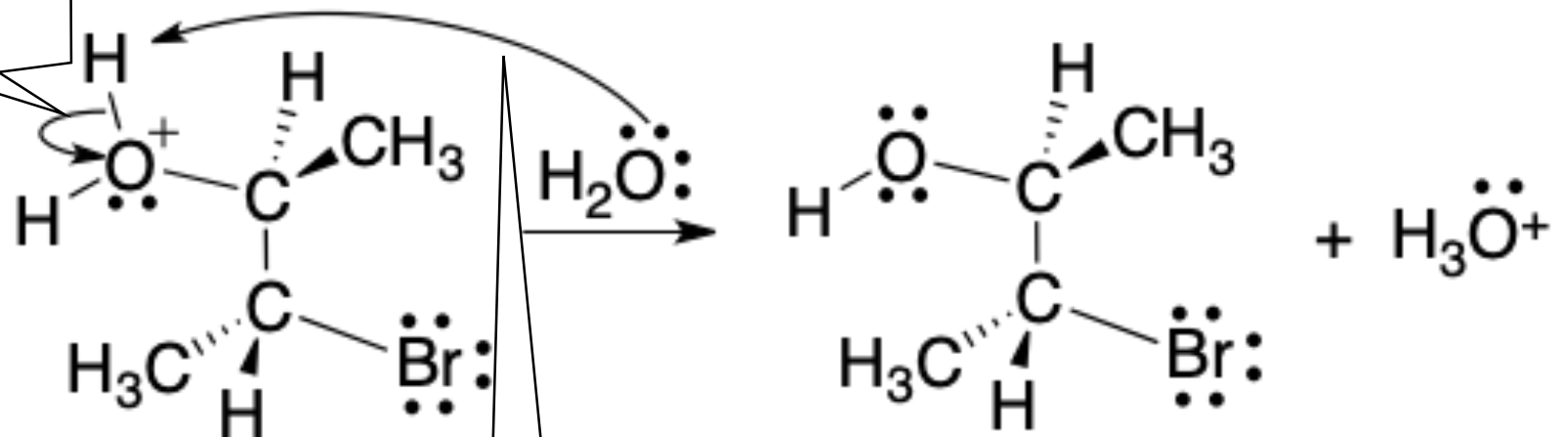
環状ブロモニウム
イオンの生成



求核剤として Br^- でなく
 H_2O が攻撃

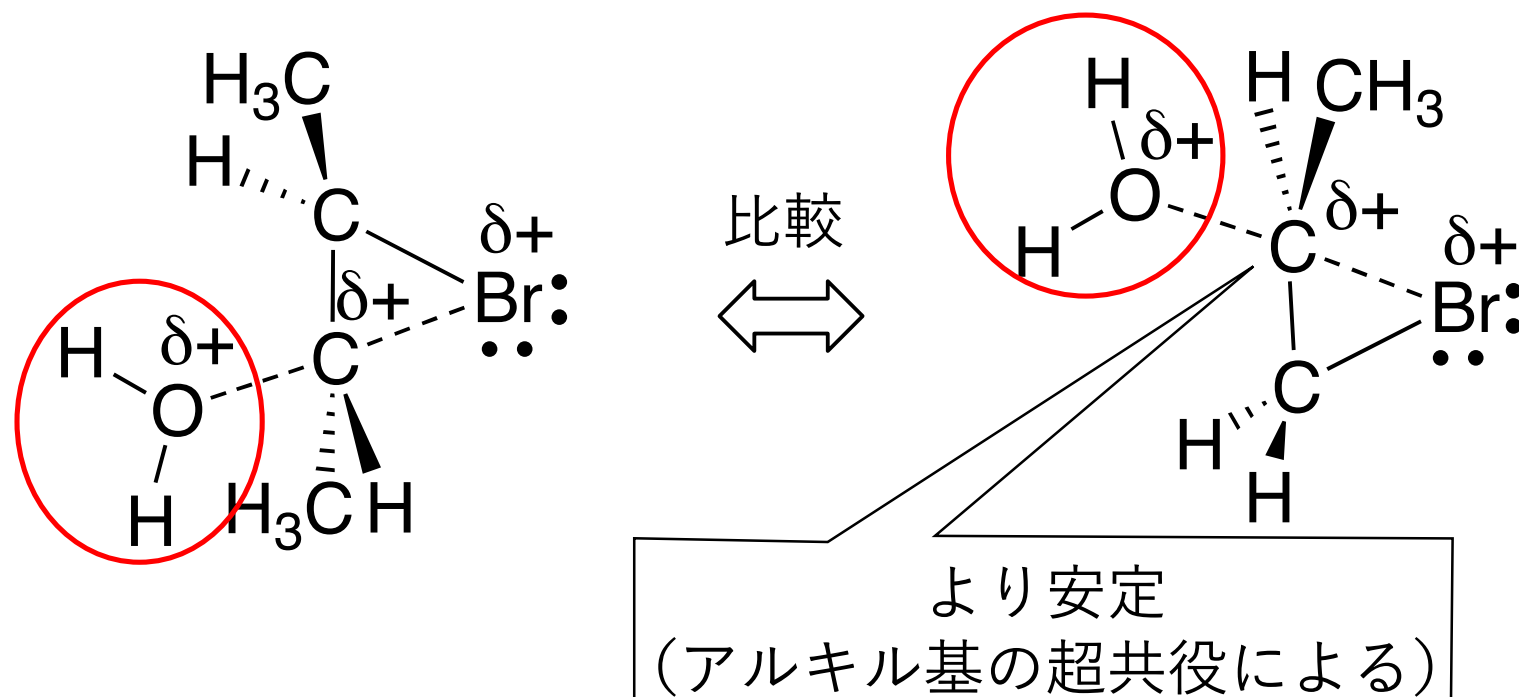
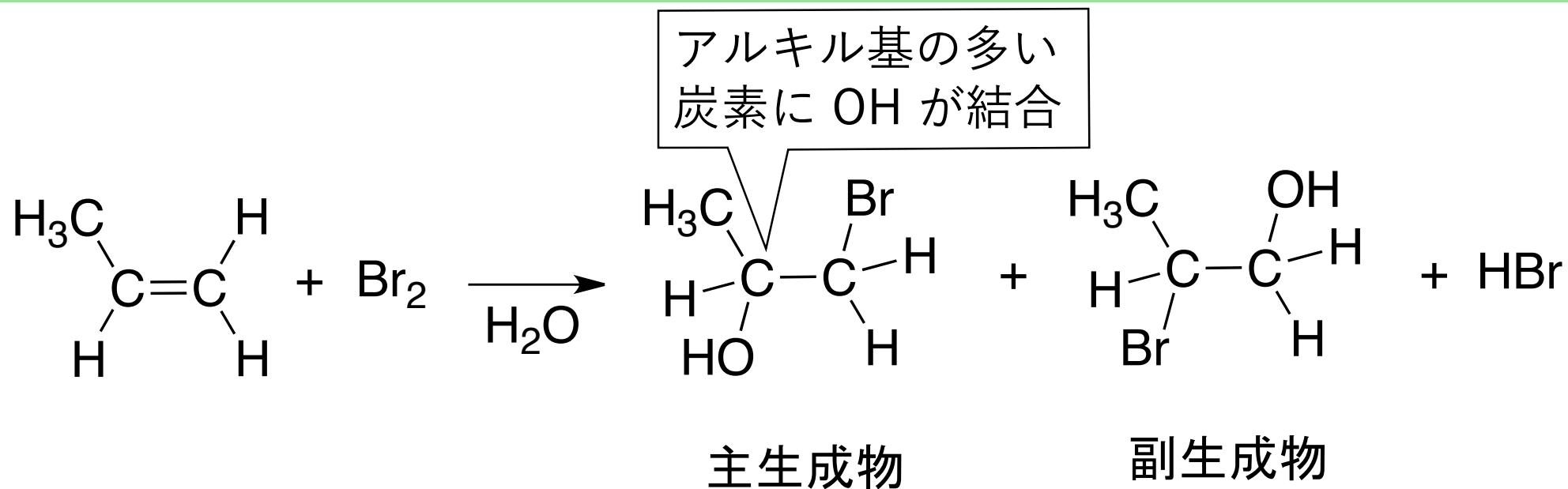


O 上にプラスの
形式電荷

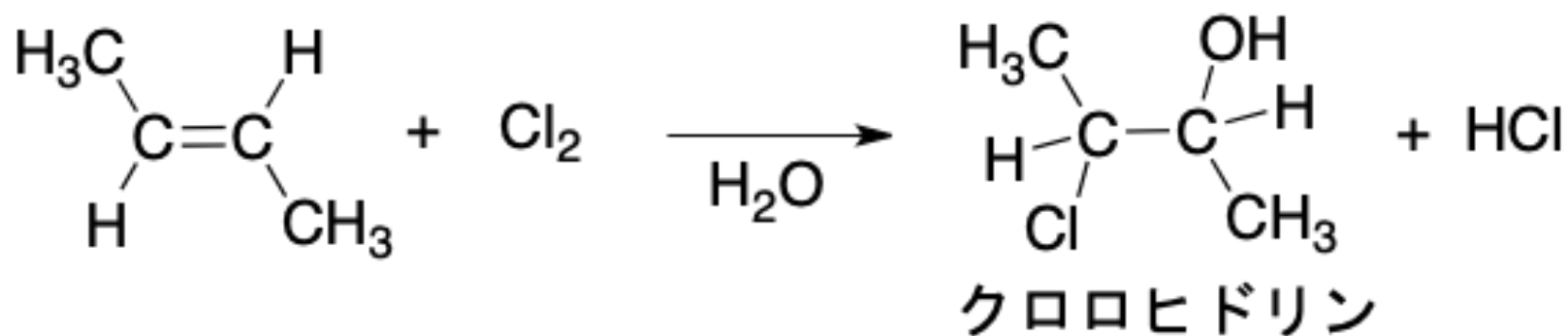
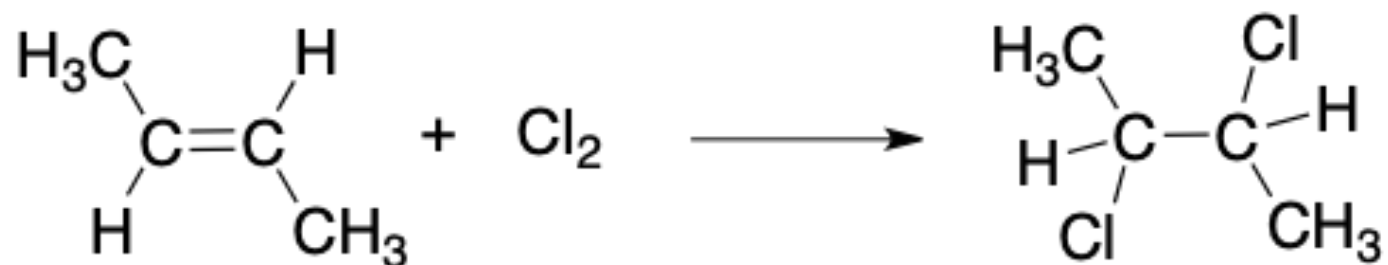


H^+ を外す

非対称アルケンからのブロモヒドリン生成

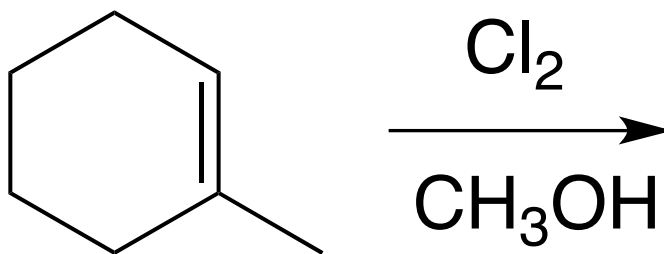
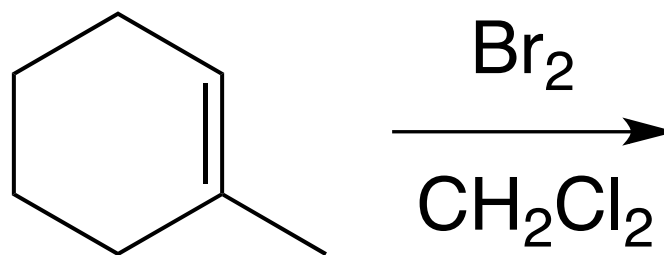


アルケンと塩素の反応



- ・ どちらも環状クロロニウムイオンを経由する

【練習問題】 下の反応の生成物を書きなさい。反応機構は書かなくてもよい。

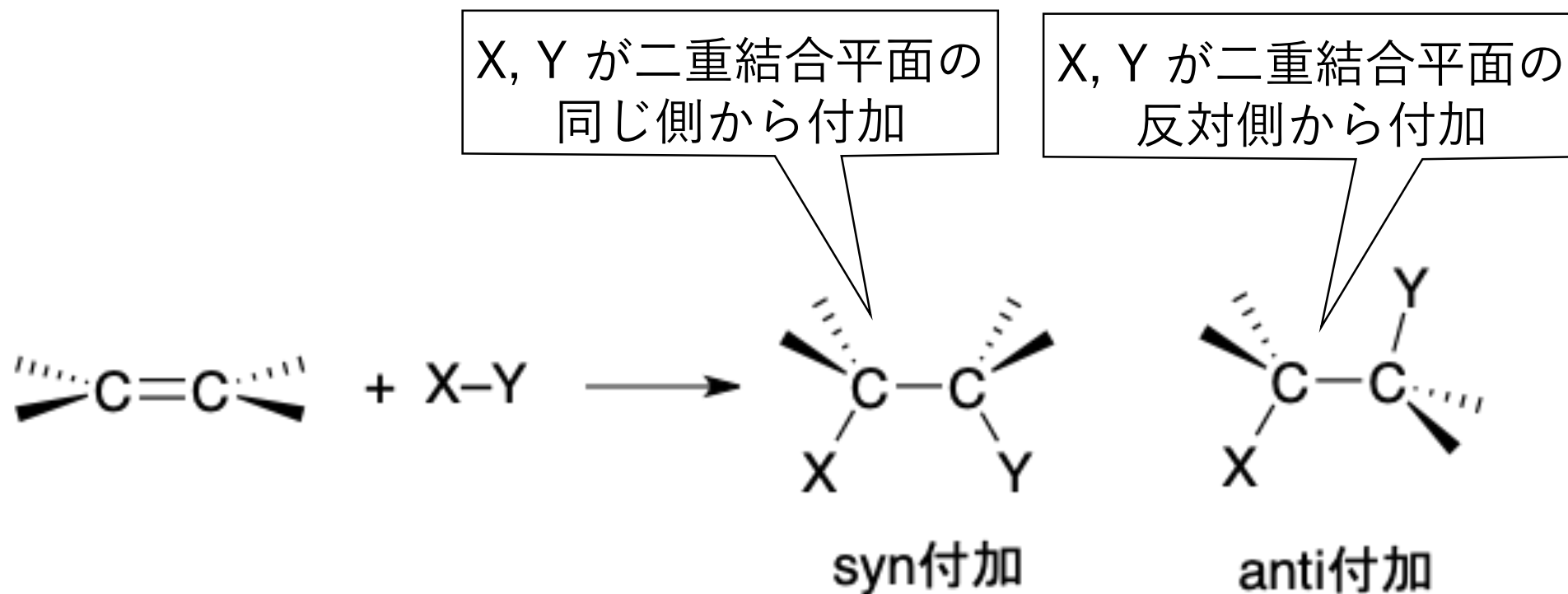


アルケンへの付加反応の立体化学

シン付加・アンチ付加

立体選択的反応

シン付加とアンチ付加



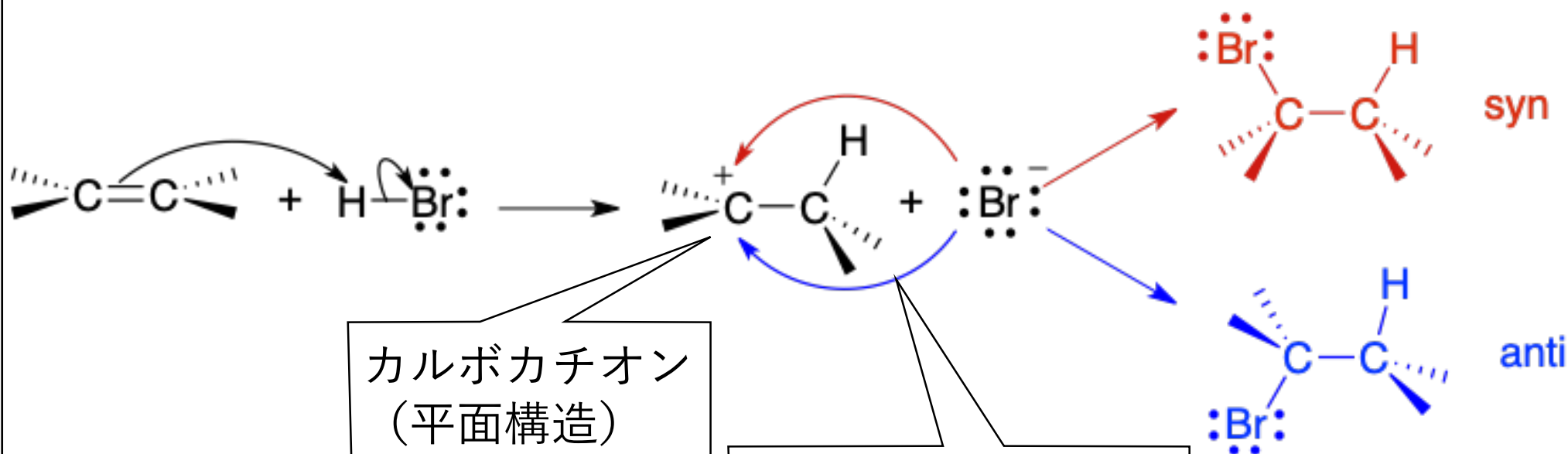
一方が選択的に生成する場合
→ 立体選択的反応

「位置選択的反応」：位置異性体の一つが選択的に生成

「立体選択的反応」：立体異性体の一つが選択的に生成

立体選択的でない反応

カルボカチオンを経由する付加反応

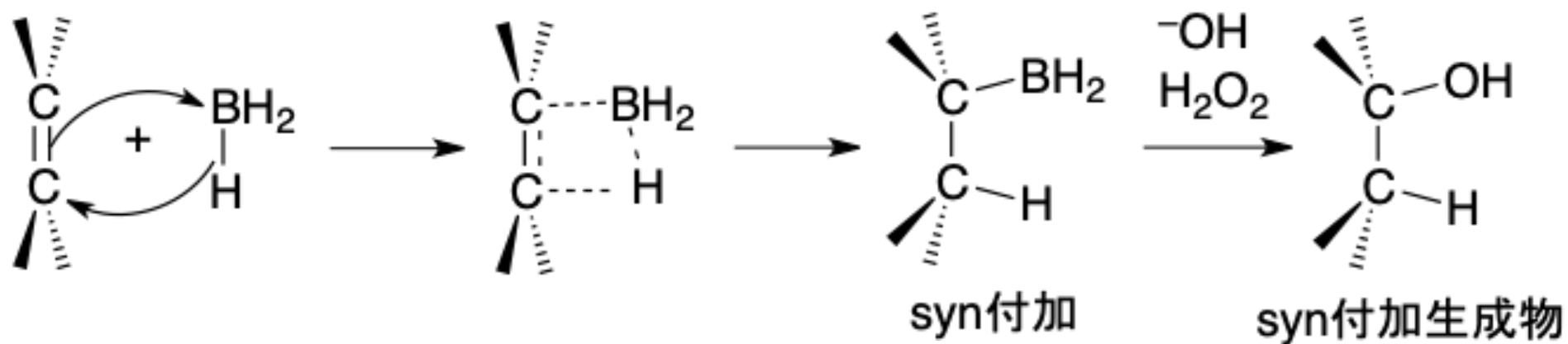


カルボカチオン
(平面構造)

平面のどちらからも
反応できる

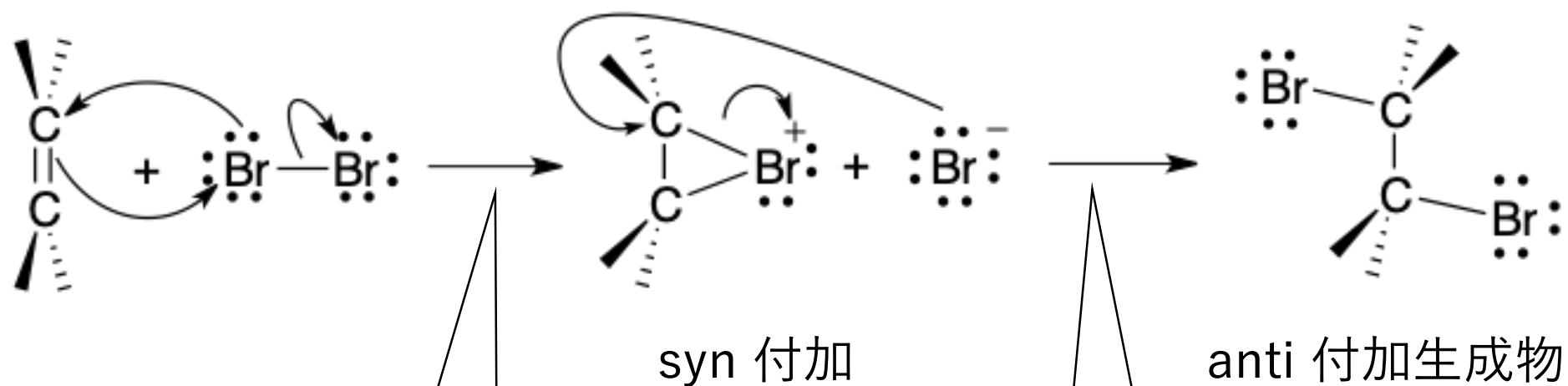
両方の生成物が
得られる

立体選択的な反応：ヒドロホウ素化



協奏反応 = 2本の結合が同時に生成する
= HとBが同じ側に結合
= 立体選択的

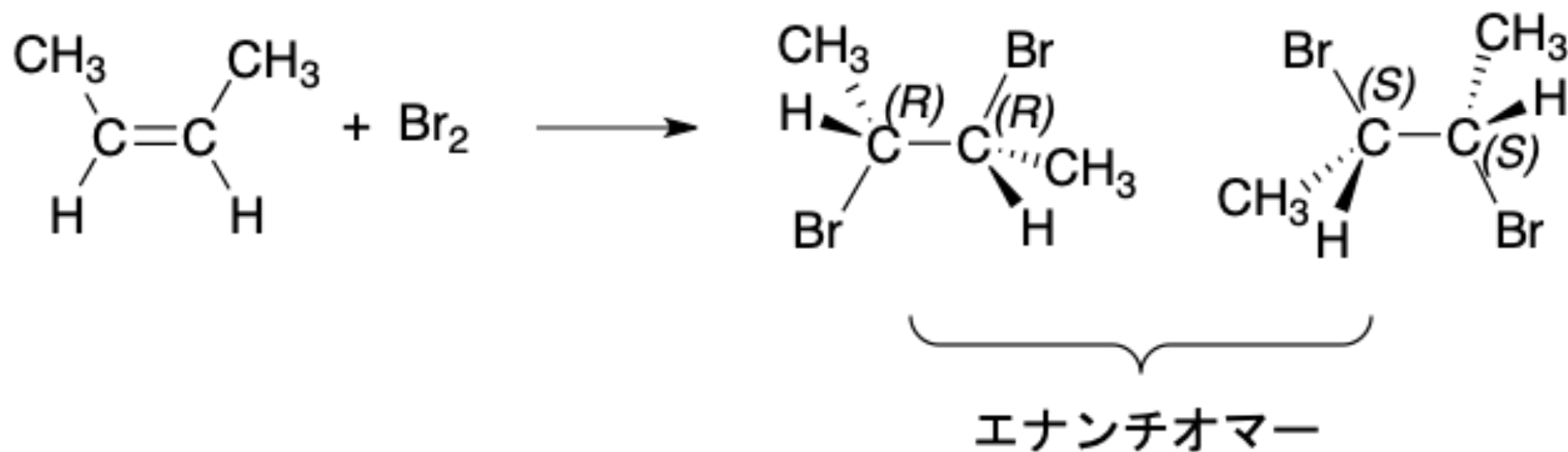
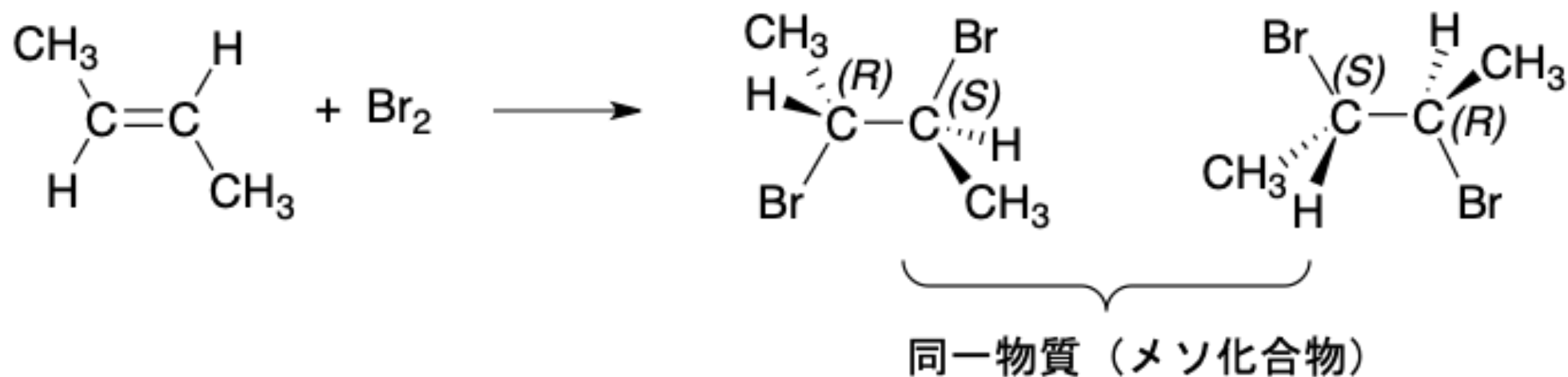
立体選択的な反応：アルケンへの Br₂ の付加



協奏反応 = 立体選択的

背面攻撃 = 立体選択的

アルケンへの Br₂ の付加



【練習問題】 下の化合物にヘキサン中で Br_2 を付加させた。
反応機構を巻き矢印で示し、生成物を書きなさい。

