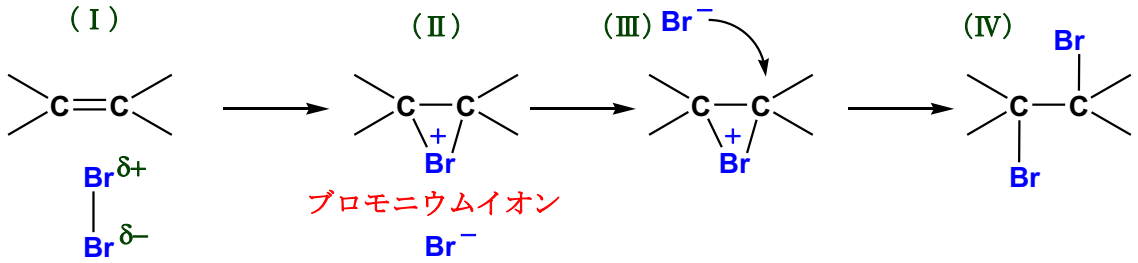
有機化学Ⅰ・Ⅱ：学習資料　No.43　【ブタジエンへの付加反応】

ジョーンズ　有機化学：第 13 章ジエン類およびアリル化合物：共役系中の 2p 軌道（pp.571-619）

アルケンへのハロゲン付加

求電子付加反応・トランス付加　👈三員環中間体

▶ 臭素付加

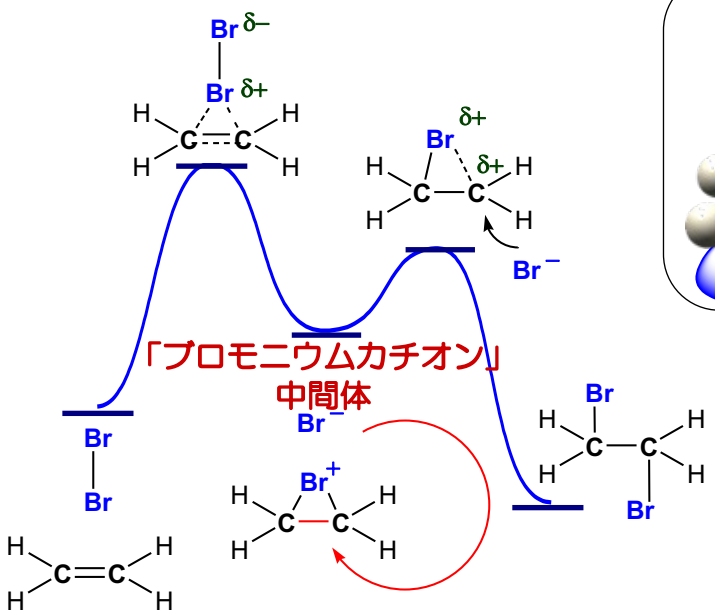


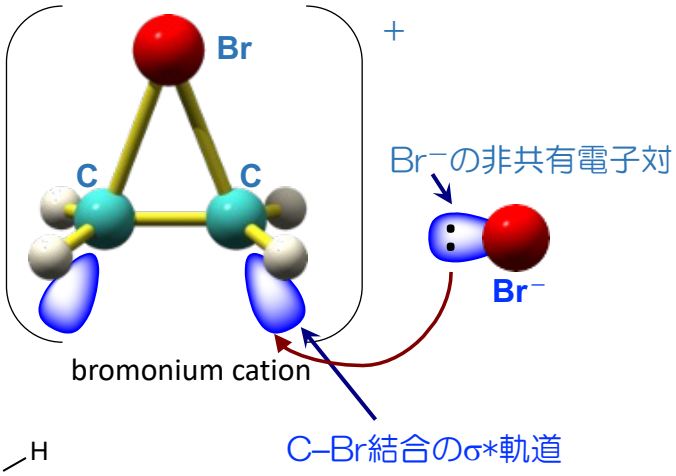
（Ⅰ）臭素分子が多重結合のπ結合（π電子雲）に近づくにつれて分極する。
（共有電子対の電子がπ結合の電子雲と反発し、遠い側の臭素原子の方に偏る）
👉「π錯体」の形成（不安定）

（Ⅱ）炭素原子とσ結合を形成するとともにBr−Brの結合が切れて、
臭化物イオン（Br⁻）とブロモニウムイオン（ブロモニウムカチオン）が生成する。

（Ⅲ）次にBr⁻イオンがブロモニウムイオンの反対側（トランス方向）から炭素原子に攻撃。

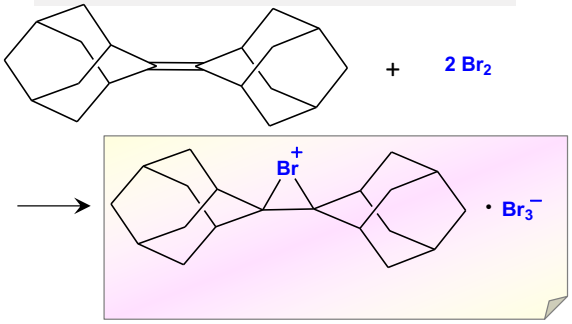
（Ⅳ）臭素付加化合物が立体選択的に生成する。　👈　**トランス付加**





ブロモニウムイオンの単離・構造決定

立体保護による中間体の安定化



J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 4504–4508

The Question of Reversible Formation of Bromonium Ions during the Course of Electrophilic Bromination of Olefins. 2. The Crystal and Molecular Structure of the Bromonium Ion of Adamantylideneadamantane

H. Slebocka-Tilk, R. G. Ball, and R. S. Brown*

Contribution from the Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada T6G 2G2. Received December 6, 1984

X線結晶構造解析

分子構造を決める

やっぱり三角形だ！

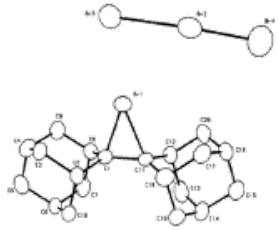
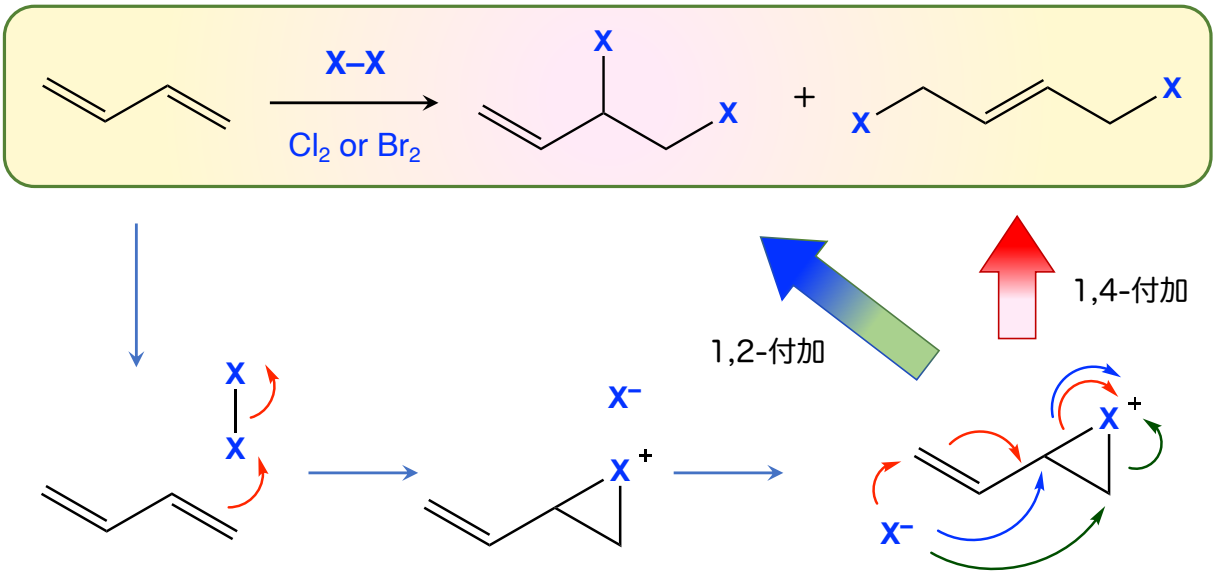


Figure 1. Perspective view of an ion pair showing the atom numbering scheme. Atoms are represented by thermal ellipsoids at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

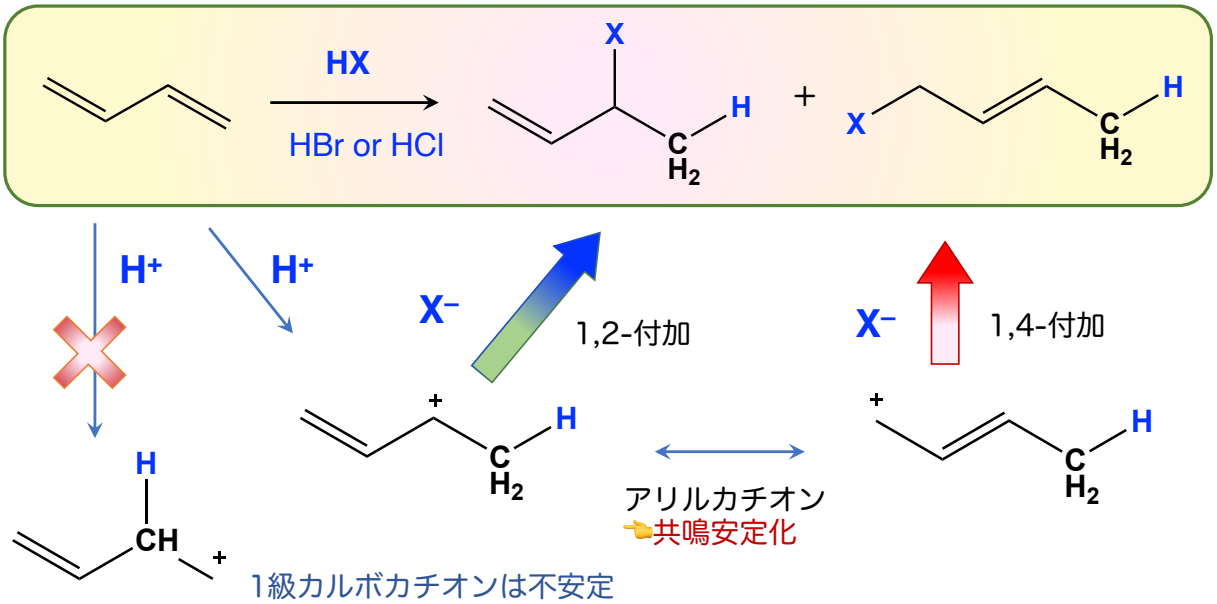
ブタジエンへのハロゲン付加

1,2-付加と1,4-付加が競争



ブタジエンとハロゲン化水素との反応

1,2-付加と1,4-付加が競争



アリルカチオン

共鳴安定化

1級カルボカチオンは不安定