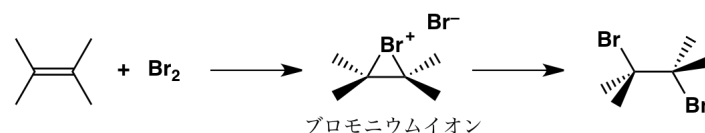


### S15.3 ハロニウムイオンの安定性

アルケンに対する求電子的な塩素や臭素の付加反応は、橋掛け形の三員環ハロニウムイオンを中間体として進行すると考えられている。その結果、立体特異的にアンチ付加になる。この中間体は二重結合炭素上の電子供与基によって安定化され、反応が促進される。1位のメチル基も2位のメチル基もほぼ同じような加速効果を示す(表1)。それに対して酸触媒水和反応の場合は、2位のメチル基が非常に大きな加速効果を示すのに対して、1位の置換基の効果は非常に小さくメチル基はわずかながら減速効果を示す。

これらの結果は、臭素化では二つの炭素上に部分正電荷をもつプロモニウムイオンを中間体として、その構造に近い遷移状態を経て反応するのに対して、酸触媒水和の律速段階であるプロトン化は1位に起こり、2位に正電荷をもつカルボカチオンを中間体として進んでいることから説明される。

臭素化：



酸触媒水和反応：

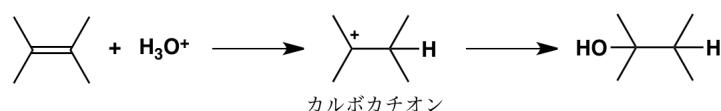


表1 臭素化と酸触媒水和におけるアルケンの相対反応速度

アルケン	臭素化 <sup>a)</sup>	酸触媒水和 <sup>b)</sup>
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	1.0	1.0
CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	61	1.6 × 10 <sup>7</sup>
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> ( <i>cis</i> )	2.6 × 10 <sup>3</sup>	
( <i>trans</i> )	1.7 × 10 <sup>3</sup>	1.3 × 10 <sup>7</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	5.4 × 10 <sup>3</sup>	2.5 × 10 <sup>12</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>3</sub>	1.3 × 10 <sup>5</sup>	1.5 × 10 <sup>12</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.8 × 10 <sup>6</sup>	
PhCH=CH <sub>2</sub>		1.6 × 10 <sup>9</sup>

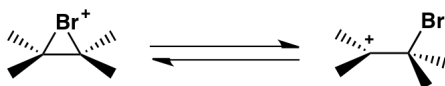
a) NaBr 存在下メタノール中 25 °C: J. E. Dubois, G. Mouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 1426. b) 25 °C: W. K. Chwang, V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7233 (1977).

ブロモニウムイオンは 15.4 節 (p. 251) に示したような共鳴で表されるので、その非局在化構造を次のように表してもよい。

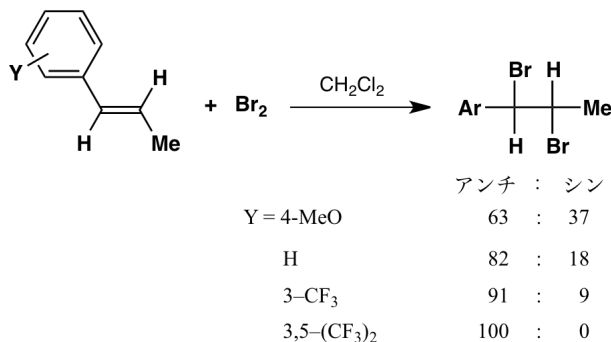


アルケンの 1 位と 2 位が非対称に置換されている場合には、置換基の電子供与性の程度に応じてブロモニウムイオンも非対称になっていると考えられるが、置換基によるカチオン安定化効果が大きければ、橋掛け形のブロモニウムイオンと開環形のカルボカチオンとは平衡状態になると予想される。開環形のカチオンは橋掛け形のものよりも不安定であるが、その安定性の差が小さければ、C-Br 結合が変化して次のような平衡が成立すると思われる。

ブロモニウムイオンと開環カチオンの平衡：



開環構造の中間体が反応中に生成すれば、C-C 結合の回転が可能になりアンチ付加の立体選択性は低下する。ブロモニウムイオンが非対称であっても、共鳴構造が保たれていれば、アンチ付加の立体化学は保たれるはずである。2-ブテンの塩素化と臭素化はほぼ 100%アンチ付加で進行するが、1-フェニルプロペンとその置換フェニル体の臭素化の立体選択性は下に示すように、置換基の電子供与性ととも低下する (M. F. Luasse, A. Argile, J. E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7645 (1978))。開環カチオンが電子供与基によって安定化され、立体選択性が低下するのである。



塩素化の選択性はさらに低下しやすいことも知られている。クロロニウムイオンの三員環構造はブロモニウムイオンほど安定ではない。