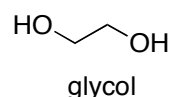
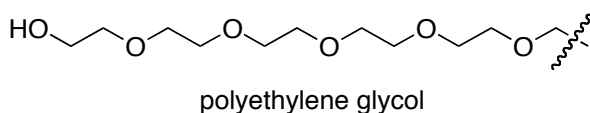


エポキシド

エポキシドはオキシランとも呼ばれ、環状エーテルのひとつであるが、他のエーテルに比べ高い反応性をもつ（それは何故か！）。それ故にエポキシド類は古くから様々に利用される。

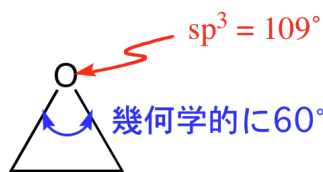
エポキシ系樹脂や接着剤、汎用性のあるポリエチレングリコール、エチレングリコールの原料として大量に使われている。エチレンオキシドの70%近くはポリエステル（テトロン™、PET）の原料となっている。



エポキシドの高い反応性

～何に起因するのだろうか？～

正三角形の内角は 60° であるが、三員環上の酸素や炭素は sp^3 混成であり約 109° が理想的である。この角度の大きなギャップがエポキシドのひずみ（**環ひずみ**）となってエネルギー的に高い不安定な化合物、すなわち反応性の高いものとなっている。そのため、開環してひずみを解消すべく各種の求核置換反応が容易に起こる。

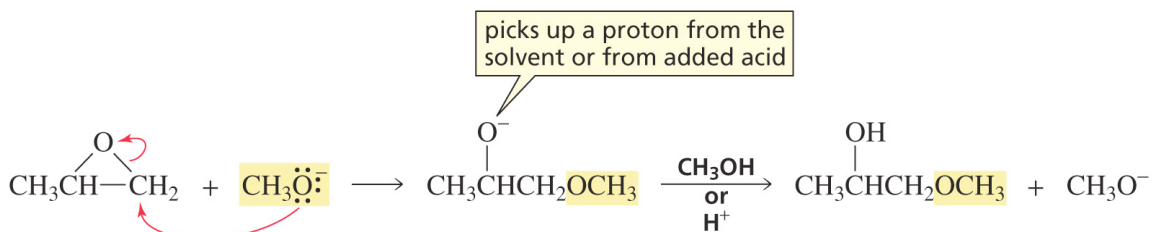


エポキシドの反応例：

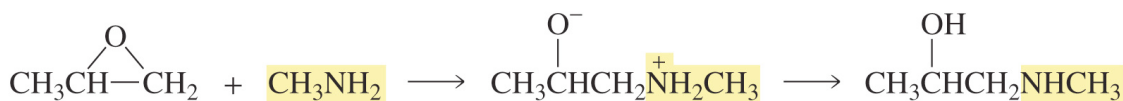
次にみるように、エポキシドは色々な求核剤と反応する。

強い求核剤を作用させた例

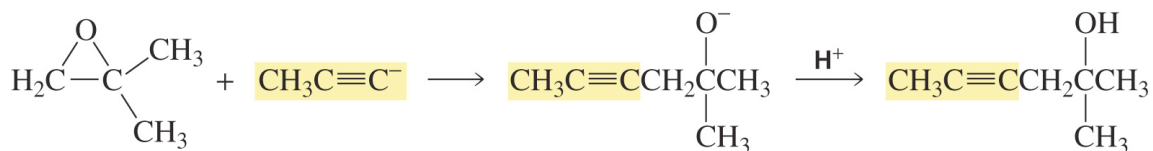
これらは S_N2 反応となるので、立体障害の少ない方が反応中心となっている。



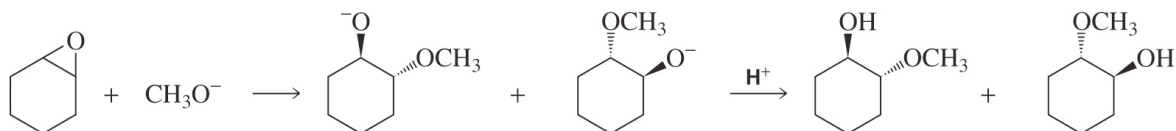
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



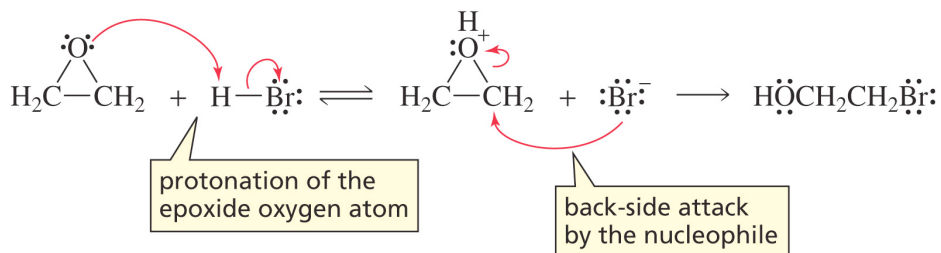
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



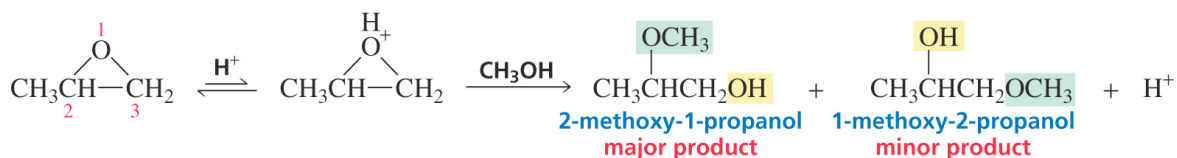
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

求核性の低い求核剤の場合

酸によってエポキシドを活性化させることで、弱い求核剤も反応するようになる。その反応は $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応であるが、次の2番目の式でわかるように通常の場合と異なり混みあった方 (C2) が反応点となる。

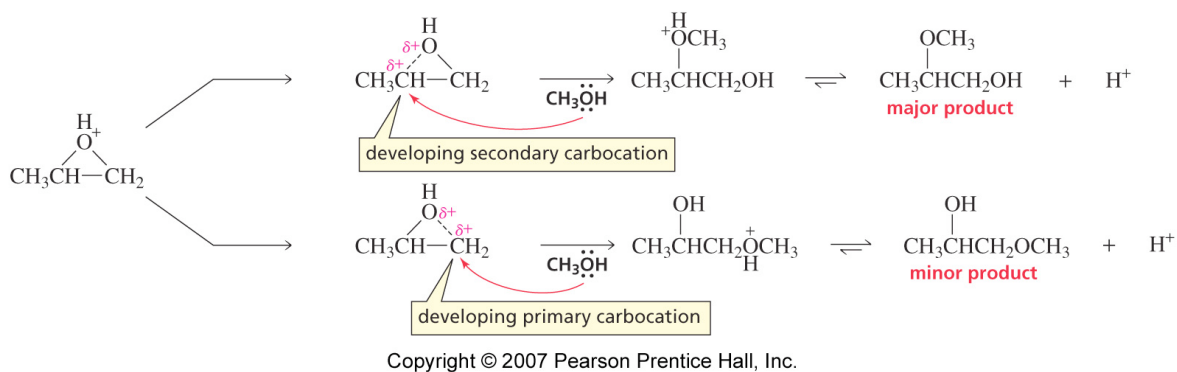


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

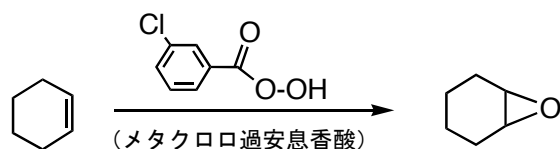
このように先の**強い求核剤**との**求核置換反応**とは**様相を異にする**。その違いは以下のように説明できる。すなわち、オキソニウムイオンとなったエポキシドは元々の歪みによる結合の切れやすさに加え更に切れかける状況となり反応中心の炭素は δ^+ となる。従って、 δ^+ 性の安定な方が出来やすいため、上の方が優先して反応が進行する。



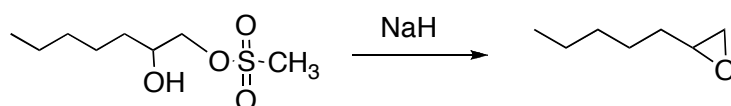
【問題 23】を解きましょう。

エポキシドの合成

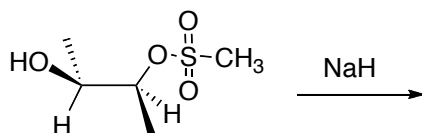
実験室レベルでのエポキシドの一般的合成法としては、次のように過酸化物を用いる方法が汎用される。



これまでにでてきた次のような分子内求核置換反応も利用される ($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応である事に注意！遷移状態を念頭にメカニズムを書きましょう)。この出発原料の合成はどのように行われるでしょう (ヒント：第一級アルコールの方が立体的込合いが低い)。



👉 **Advanced** : 次の反応の遷移状態と生成物を書きなさい。



・エチレンオキシドの工業的合成法

