

#### 4540 エーテルの反応

一般に、エーテル結合は、3員環を除き化学的には安定です。ただし、濃 HBr と加熱するとアルコールとハロゲン化アルキルへ開裂します： $R-O-R + HBr \rightarrow ROH + RBr$ 。

オキシラン（エポキシド）は、酸またはアルカリ条件で容易に開裂し、ジオールを与えます。酸条件の開裂反応での C-O 結合の切れ方は、カルボカチオンの安定性の原則に従います。つまり、級数の大きいカルボカチオンが生成する方向に開裂し、環状エポキシドではトランスジオールを与えます（図 1）。それに対し、アルカリ条件の開裂反応は立体障害の小さい方向から、アニオン（OH<sup>-</sup>）が攻撃する形で開裂します。

##### Ring-opening of epoxides

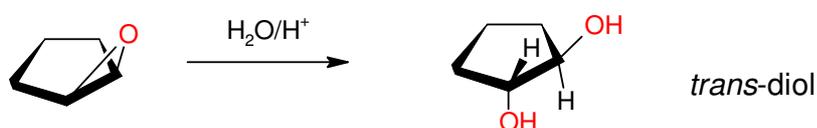


図 1. エポキシドに酸により開裂。

アルコール溶媒中で、H<sup>+</sup>またはアルコキシドイオン（R-O<sup>-</sup>）の存在下開裂反応を伴い鎖状エーテルができます。

H<sup>+</sup>によるオキシラン環の開裂はカルボカチオンの安定性の原則に従うので、メチルオキシランでは、開裂し末端に OH 基のつくアルコールを与え（図 2 上段）、アルカリの条件では、アルコキシドイオンは立体障害の少ないほうの炭素を攻撃するので 2 級アルコールを与えます（図 2 下段）。

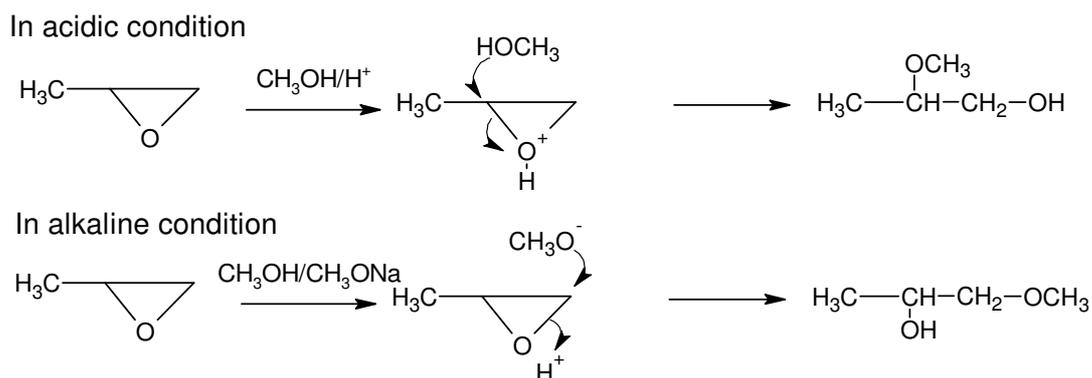


図 2. メチルオキシランの酸およびアルカリによる開裂反応。