

4430. アルコールの合成

ハロゲン化アルキルの加水分解

フッ素を除いた第一級、第二級ハロゲン化アルカンはアルカリ溶液中で、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の経路でアルコールを与えます。第三級ハロゲン化アルキルのアルカリ加水分解では、一部は $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応で第三級アルコールを与えますが、 $\text{E}1$ および $\text{E}2$ 反応によるアルケンの生成が多くなります (3610, 3620 を参照)。

アルケンへの水和

アルケン類を酸触媒で水和させアルコールを得ることができます。水和は Markovnikov 則に従った生成物となります (3640 を参照)。

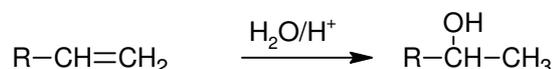


図 1. アルケンの水和反応

ヒドロホウ素化-酸化

アルケンをジボラン (B_2H_6 : ボラン (BH_3) の 2 量体でアルケンとはボランとして反応する) と反応させると、アルキルボランが生成します。とき、二重結合の π 電子が BH_3 の B の空の $2p$ 軌道へ流れるため逆 (反) Markovnikov 形の付加をします。このホウ素付加体を参加することで、OH 基に置換されます。結局二重結合に H_2O が付加した形となります。なお、この付加反応はアルケンへの $\text{H}-\text{OH}$ シス付加です。つまり、アルケンのヒドロホウ素化-酸化反応は、アルケンへの逆 Markovnikov 型の水和反応です。

Hydroboration-oxidation (anti-Markovnikov addition)

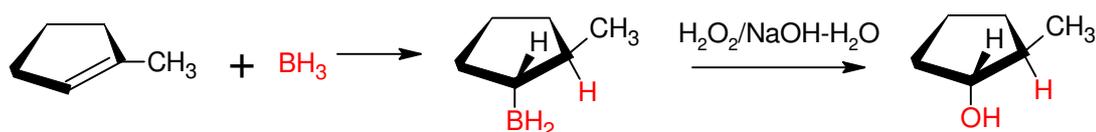


図 2. ヒドロホウ素化-酸化反応の例。

アルケンのオキシ水銀化-脱水銀化

アルケンに酢酸水銀 ($\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$) を付加させ、 NaBH_4 で還元的に Hg を除く方法です。この水和反応は Markovnikov 則に従い、トランス付加となります。

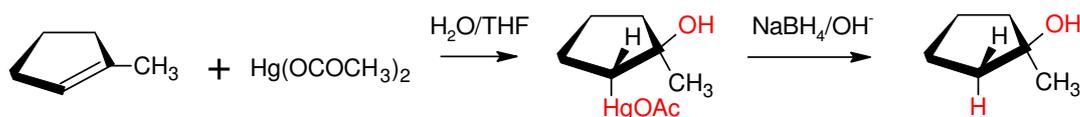


図 3. アルケンのオキシ水銀化-酸化反応の例

カルボニル基を金属水素化合物で還元

LiAlH_4 , NaBH_4 等金属水素化合物を用いてアルデヒドを還元すると第一級アルコール, ケトン還元すると第二級アルコールが得られます.

グリニャール試薬のカルボニル基への付加

グリニャール試薬をホルムアルデヒドに反応させると第一級, アルデヒドでは第二級, ケトンでは第三級アルコールを与えます. また, グリニャール試薬はオキシラン (エポキシド) と反応して炭素2原子多い (長い) アルコールを与えます.

1,2-ジオールの合成

アルケンを四酸化オスミウム (OsO_4) で酸化するとシスジオールが得られます. 塩基性条件で, KMnO_4 を用いても同様の反応が起こります.

OsO_4 (or KMnO_4 in OH^-) oxidation

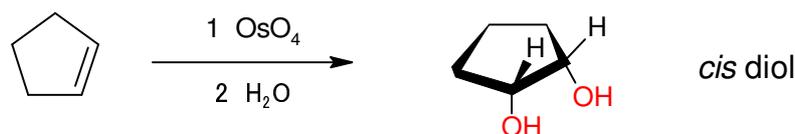


図 4. 1,2-ジオールの合成.

上の例はシスジオール合成の例ですが, オキシラン (エポキシド) を酸触媒で加水分解すると環が開裂してトランスジオールを与えます.

Decyclization of epoxides

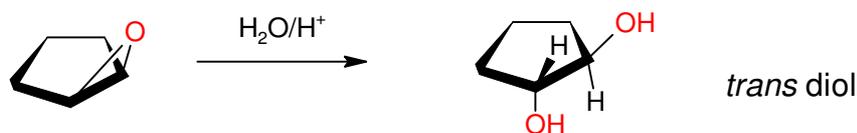


図 5. トランスジオールの合成.

参考: シス-トランスとシン-アンチの違い

シス-トランスは幾何的配位 (シスとトランスの相互変換は結合開裂を伴う) をいうのに対し, シン-アンチは立体的配座 (シンとアンチの相互変換は σ 結合の回転で可能) を指します. しかし, 両者が混同されて用いられることが多いので, シス≡シン, トランス≡アンチとして理解しましょう.