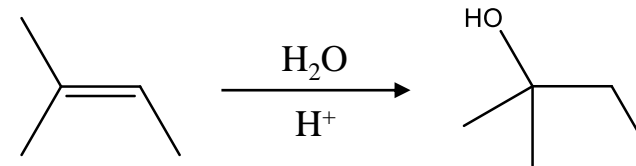
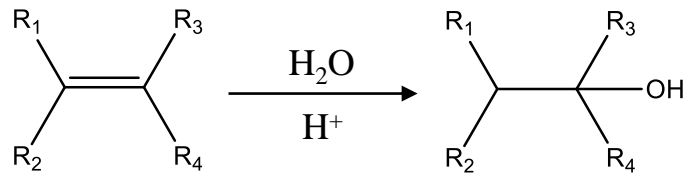


Спирты, эпоксиды,
простые эфиры
Козлов Максим Игоревич

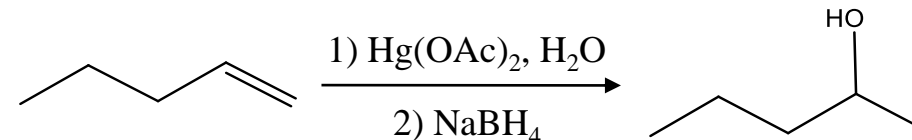
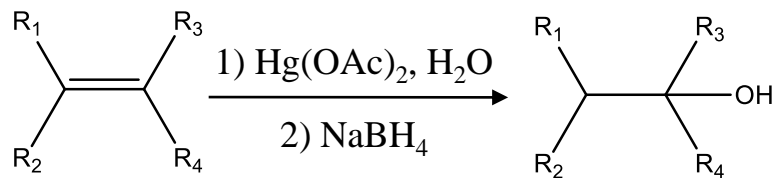
Москва, 2020

Получение спиртов

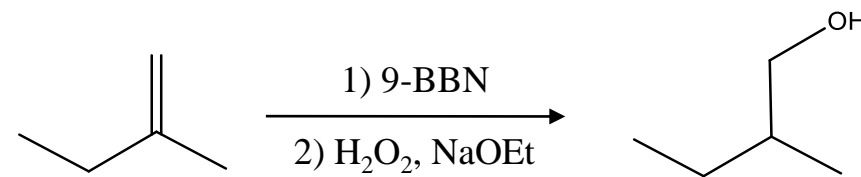
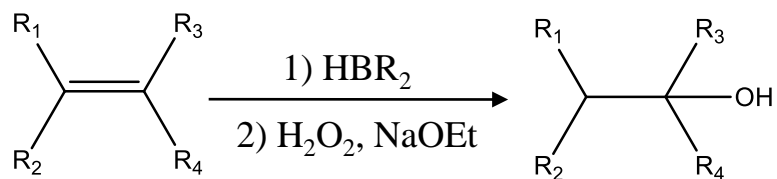
Гидратация алкенов



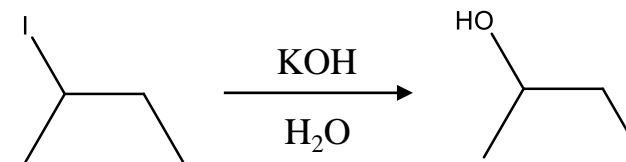
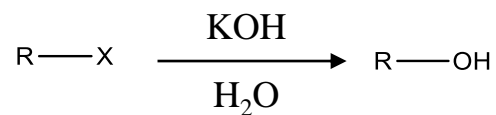
Оксимеркурирование/демеркурирование



Гидроборирование

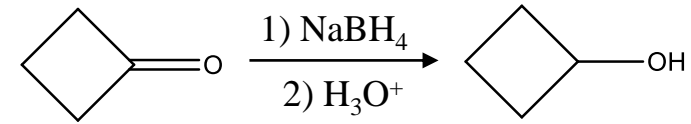
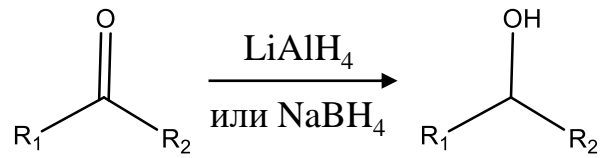


Нуклеофильное замещение

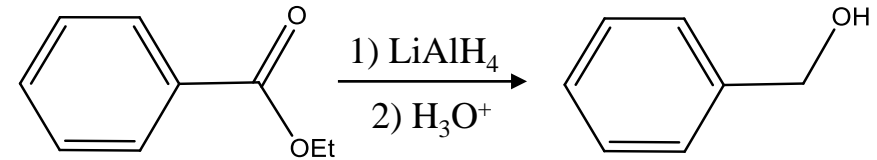
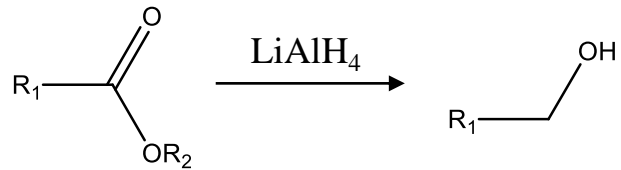


Получение спиртов

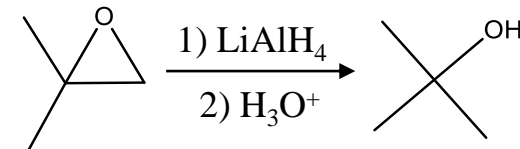
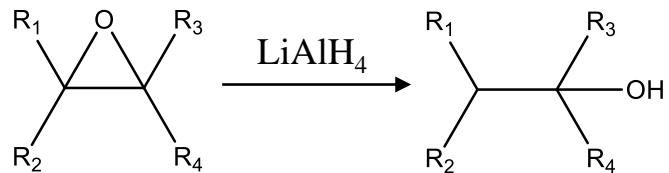
Восстановление кетонов



Восстановление сложных эфиров

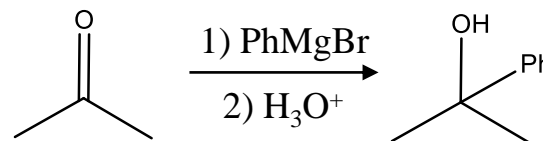
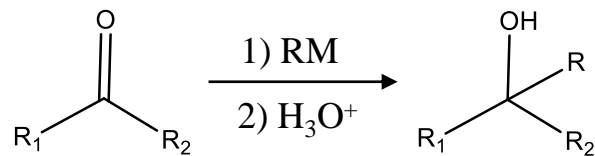


Восстановление эпоксидов

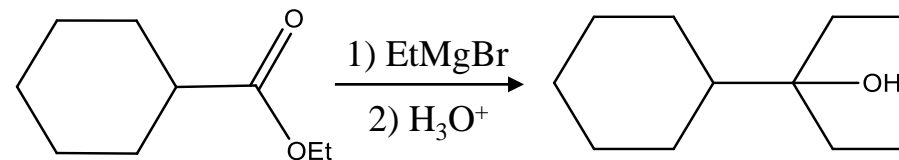
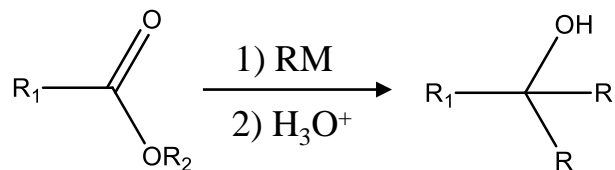


Получение спиртов

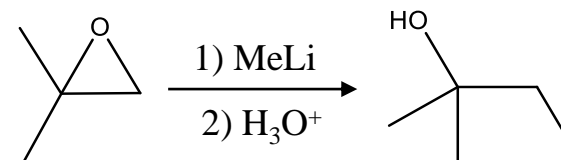
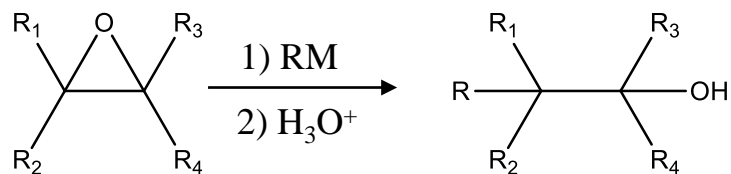
Реакция кетонов с металлоорганическими соединениями



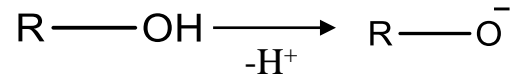
Реакция сложных эфиров с металлоорганическими соединениями



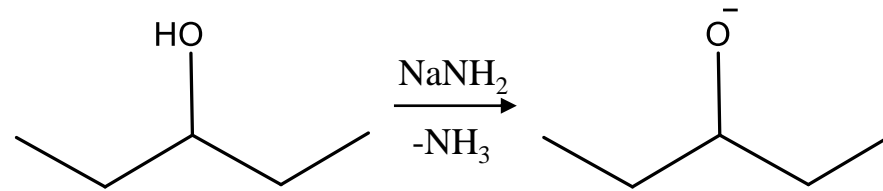
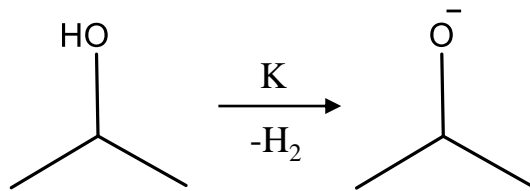
Реакция эпексидов с металлоорганическими соединениями



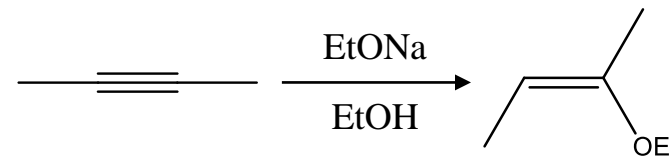
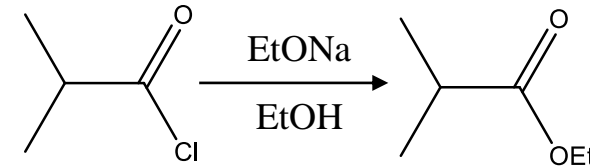
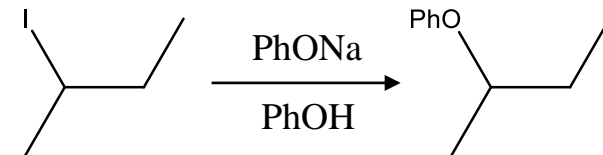
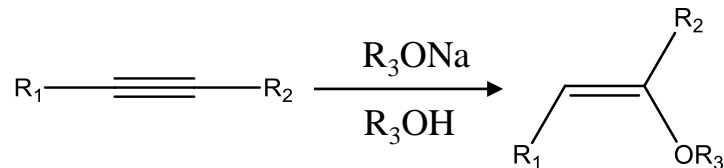
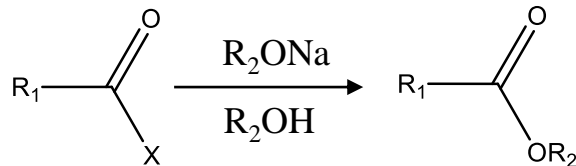
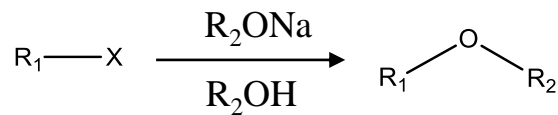
Кислотность спиртов



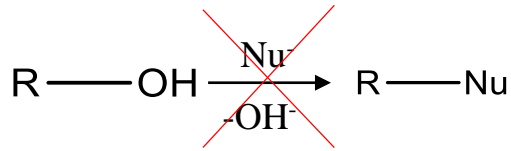
Спирты являются слабыми кислотами с $\text{pK}_a = 10 - 20$.



Образующиеся алкоголяты являются сильными основаниями и нуклеофилами.

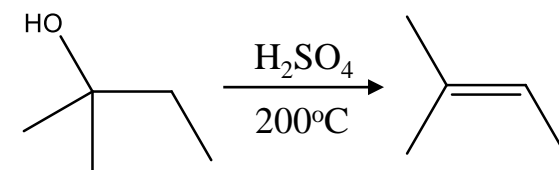
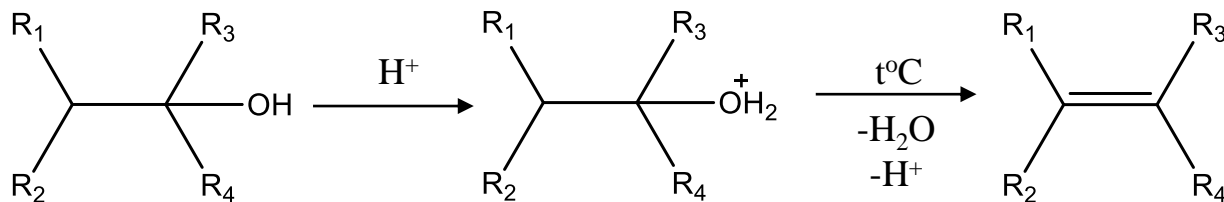
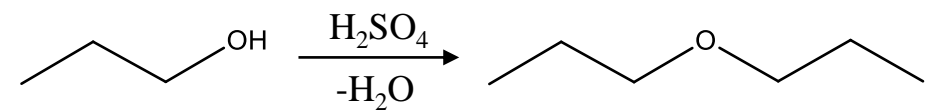
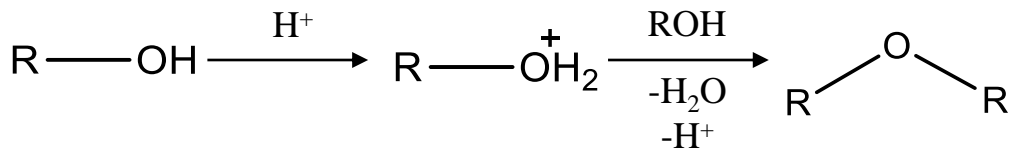
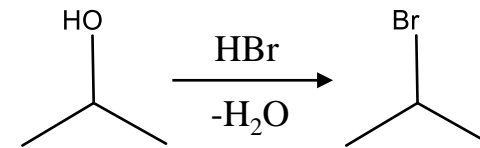
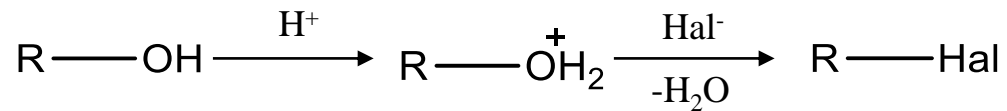


Нуклеофильное замещение



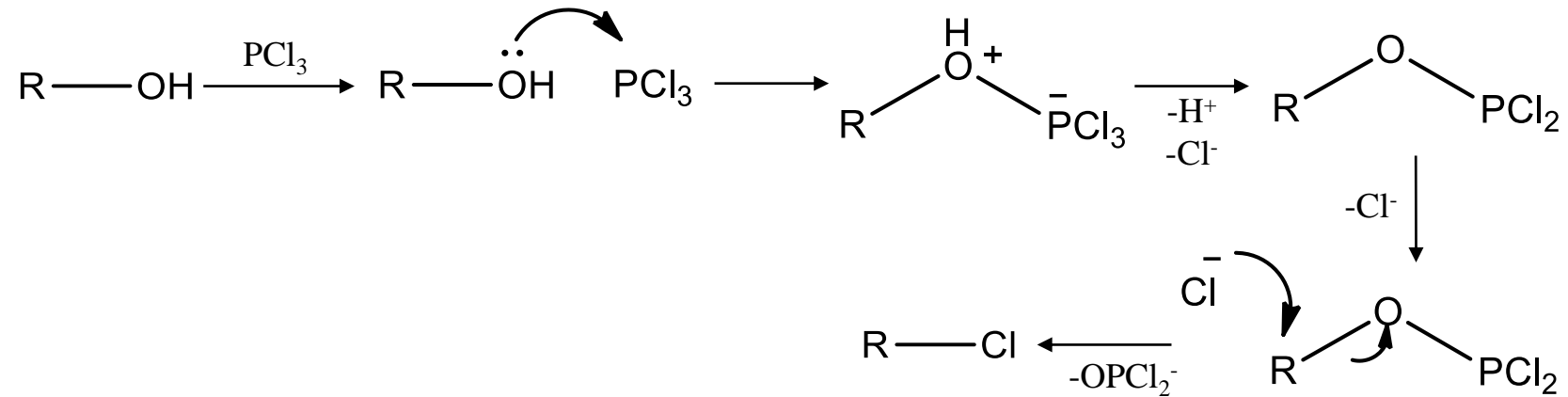
Спирты не вступают в реакцию нуклеофильного замещения, так как OH-группа является плохой уходящей группой. Необходимо активировать спирты, превращая OH группу в хорошо уходящую группу.

Простейший способ – добавить кислоту, при это плохая уходящая группа OH⁻ становится хорошо уходящей группой H₂O.

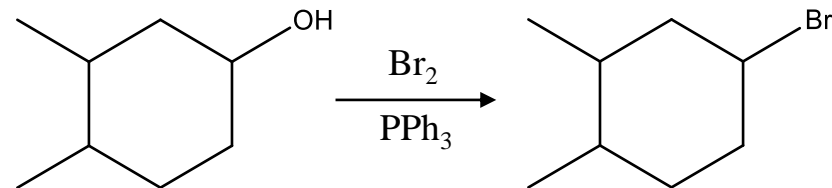
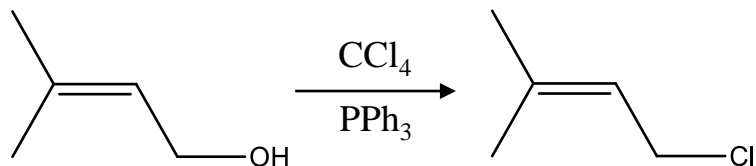
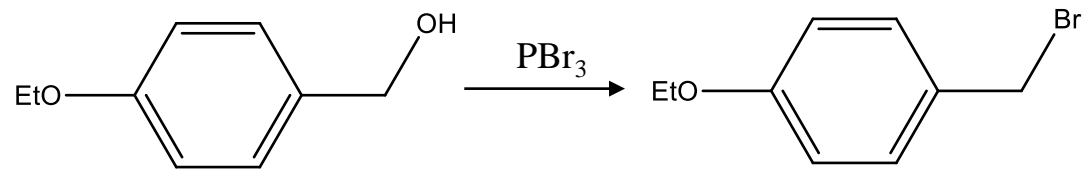
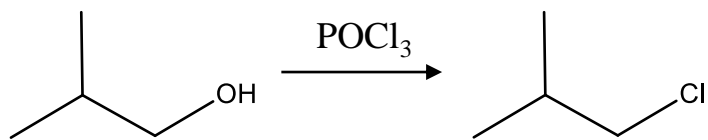


Нуклеофильное замещение

Другой способ активации OH группы – создание эфиров серной или фосфорной кислот.

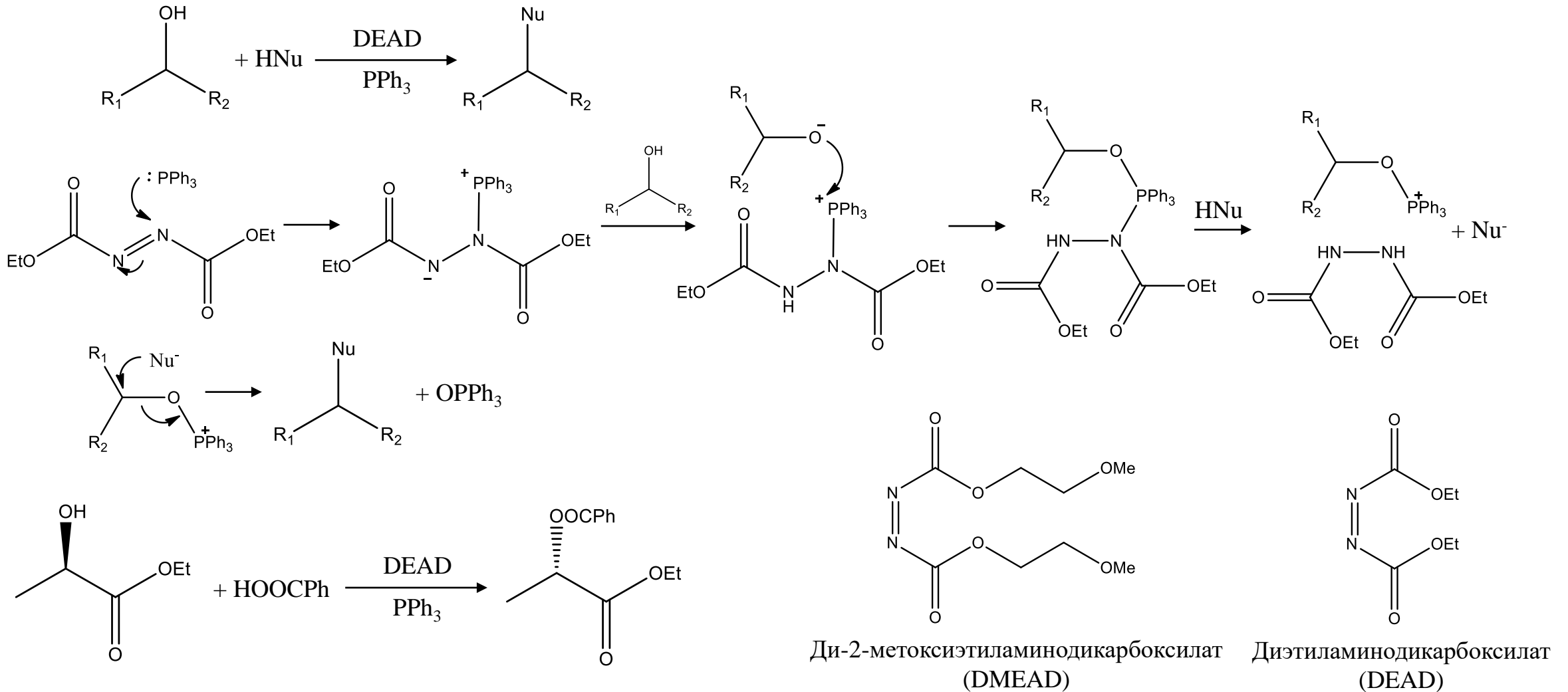


Аналогично реагируют прочие галогениды PCl₅, POCl₃, SOCl₂, PBr₃, а также смеси Cl₂ + PPh₃, Br₂ + PPh₃, CCl₄ + PPh₃, CBr₄ + PPh₃, Cl₃CCOOEt + PPh₃.



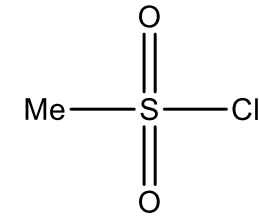
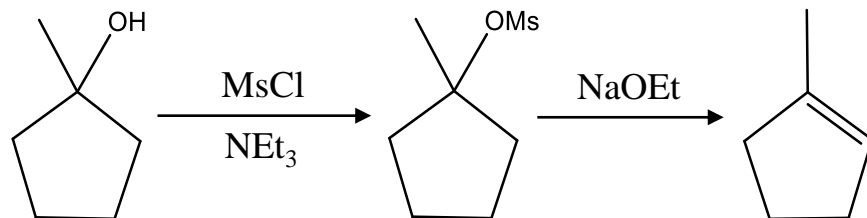
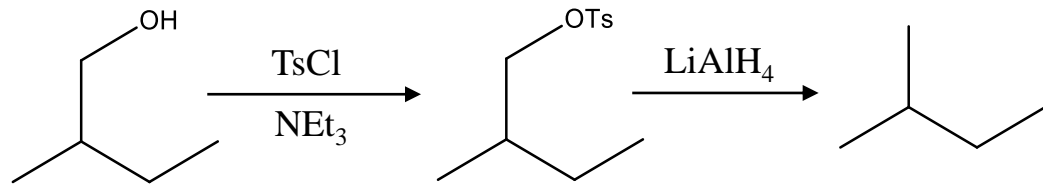
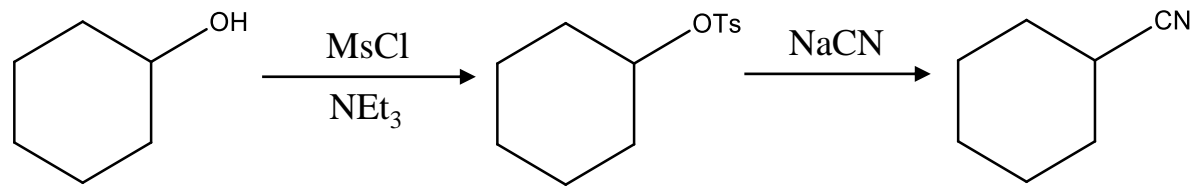
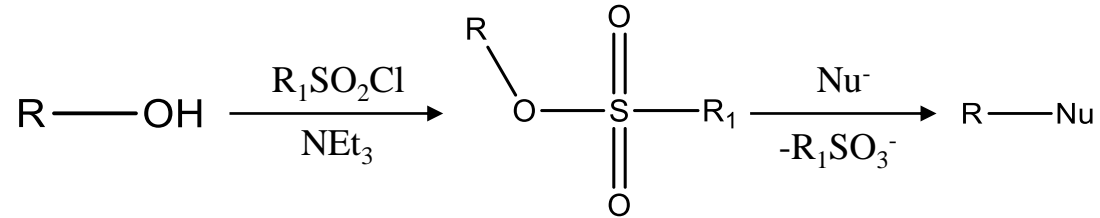
Реакция Мицунобу

Нуклеофильное замещение в первичных и вторичных аминах проводят, добавляя PPh_3 и DEAD.

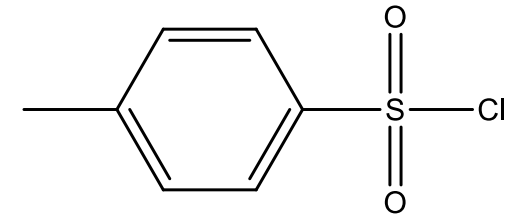


Нуклеофильное замещение

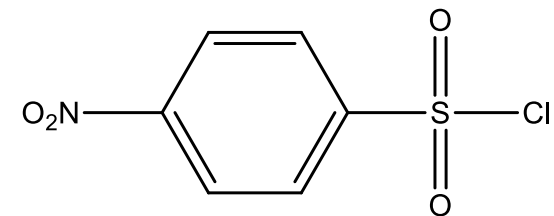
Также спирты активируют, превращая их в сульфонаты.



метилсульфонилхлорид;
(месилхлорид MsCl)



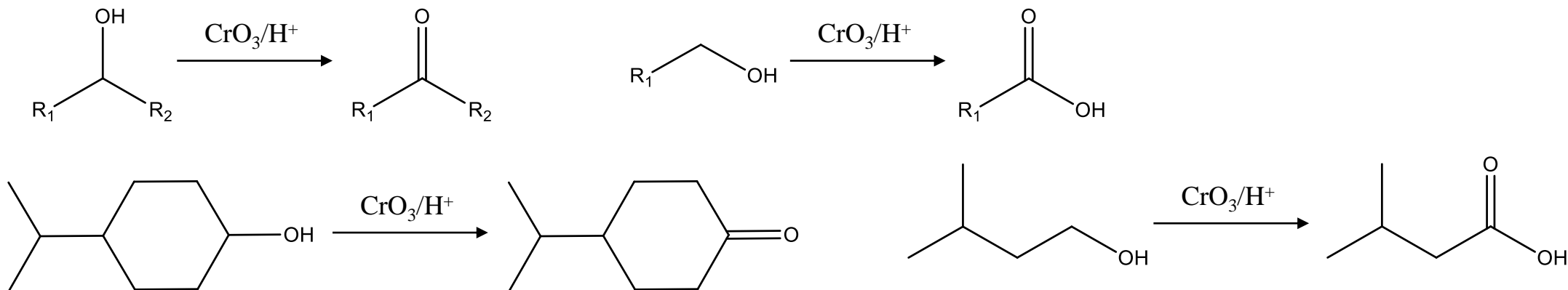
Пара-толуолсульфонилхлорид;
(тозилхлорид TsCl)



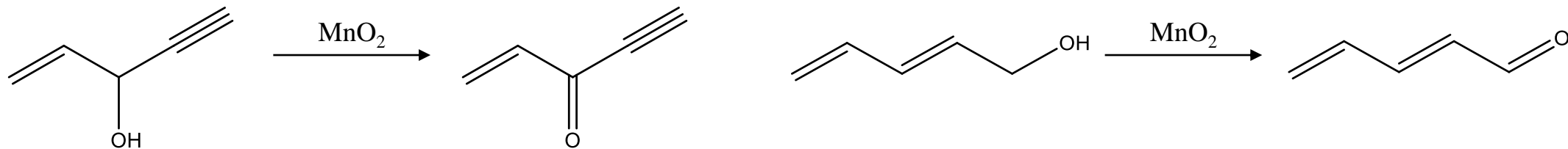
Пара-нитрофенилсульфонилхлорид;
(нозилхлорид NsCl)

Окисление спиртов

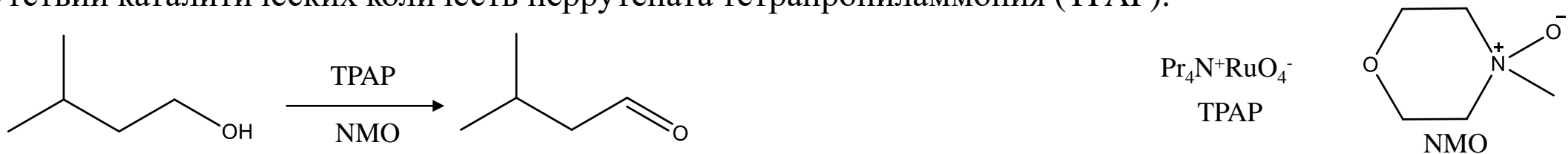
При жёстком окислении (окисление по Джонсу) из вторичных спиртов получаются кетоны, а из первичных спиртов – кислоты.



Спирты, находящиеся в аллильном положении, окисляются MnO_2 до кетонов или альдегидов.



Для мягкого окисления первичных спиртов до альдегидов используют N-метилморфолиноксид (NMO) в присутствии каталитических количеств перрутената тетрапропиламмония (TPAP).

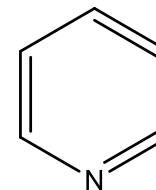


Окисление спиртов

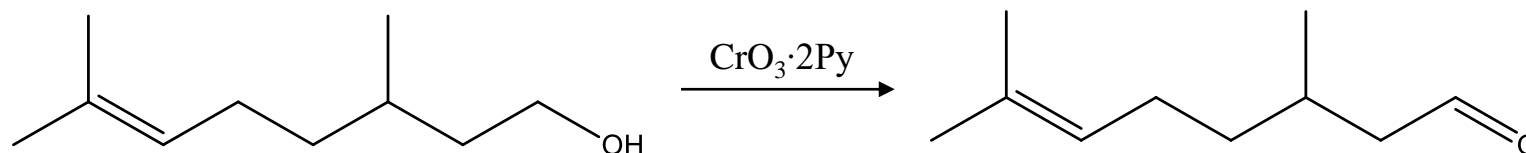
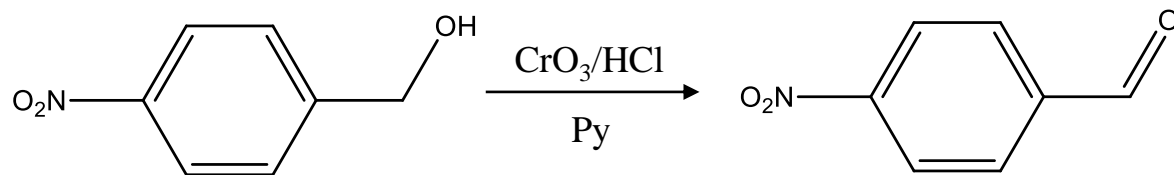
Для окисления первичных спиртов до альдегидов используют комплексы пиридина с триоксидом хрома:

$\text{CrO}_3 + 2\text{Py} = \text{CrO}_3 \cdot 2\text{Py}$ – реагент Коллинза-Саррета

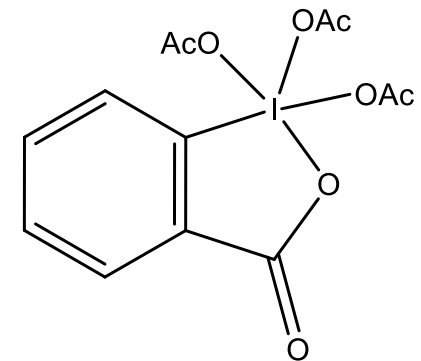
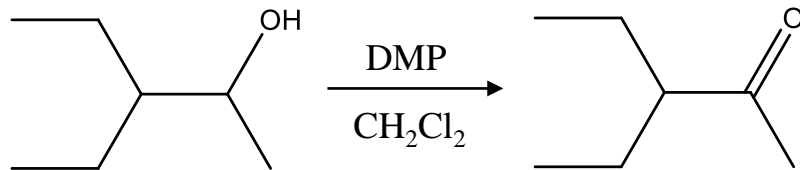
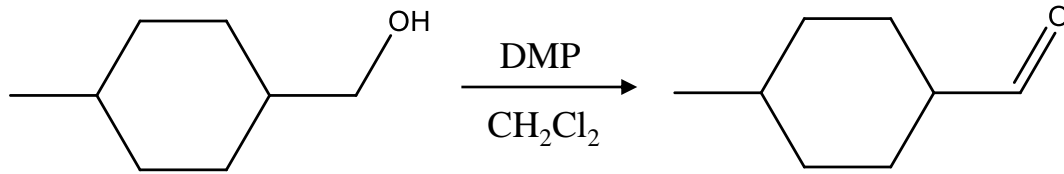
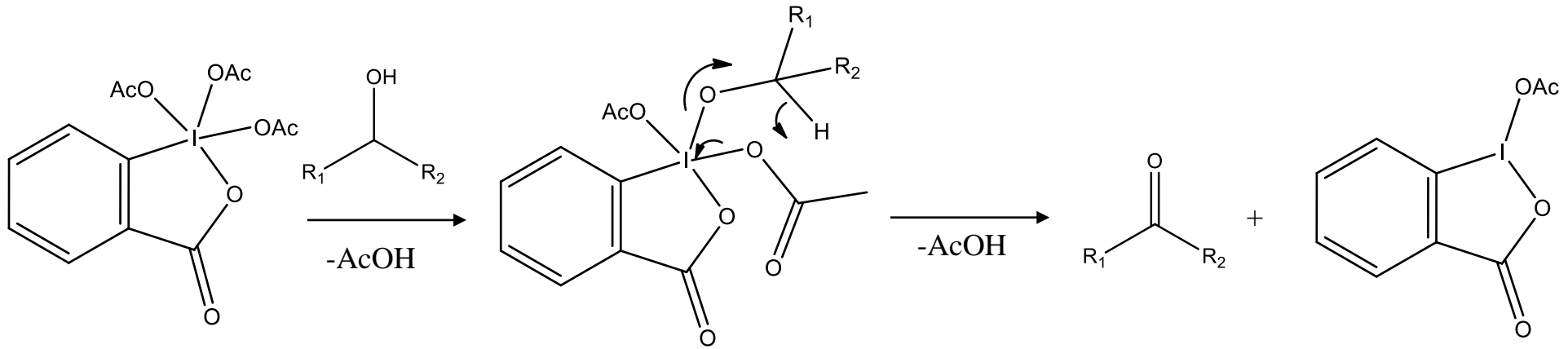
$\text{CrO}_3 + \text{Py} + \text{HCl} = \text{PyH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$ - хлорхромат пиридиния (PCC), реагент Кори



Пиридин (Py)

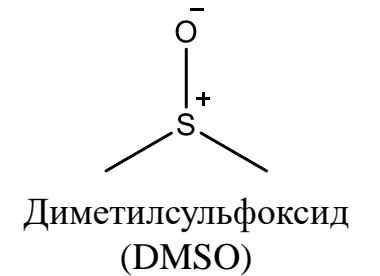
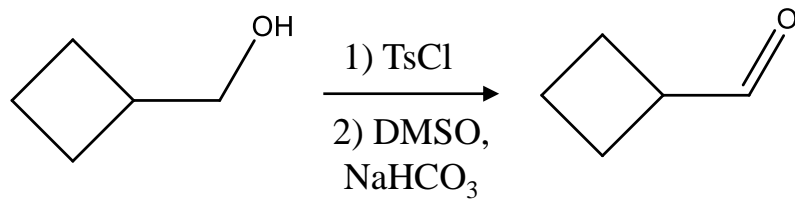
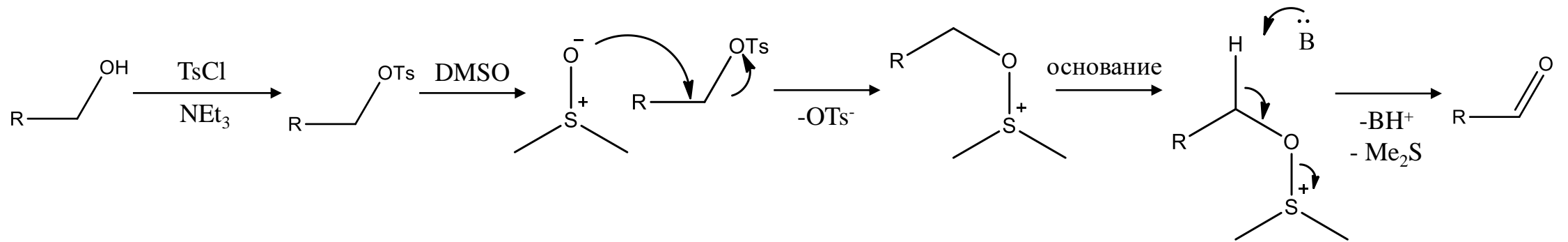


Окисление по Десс-Мартину

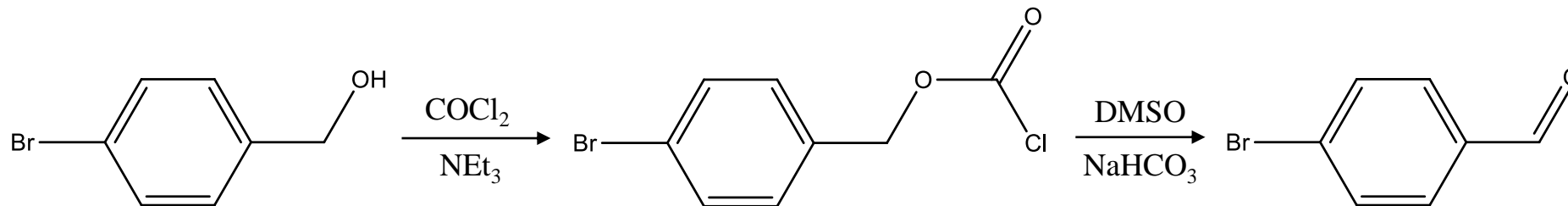


Десс-Мартин
периодат (DMP)

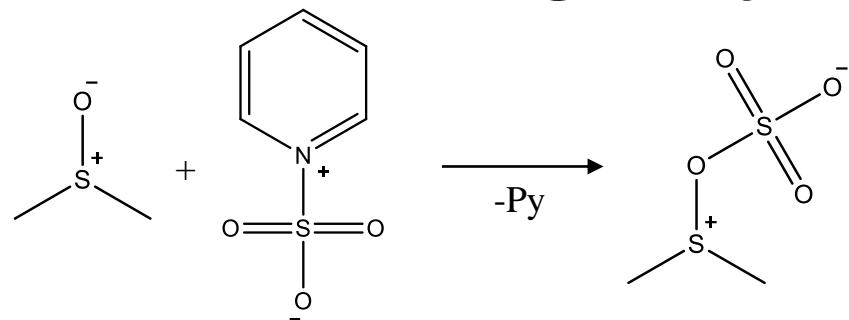
Окисление по Корнблюму



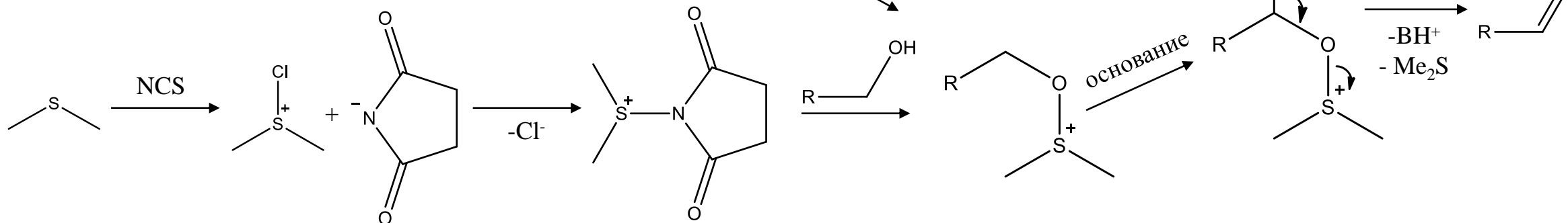
В модификации Бартона вместо TsCl используется COCl₂



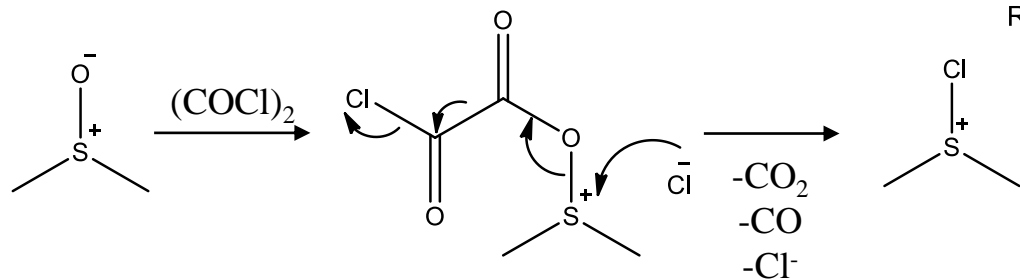
Окисление спиртов



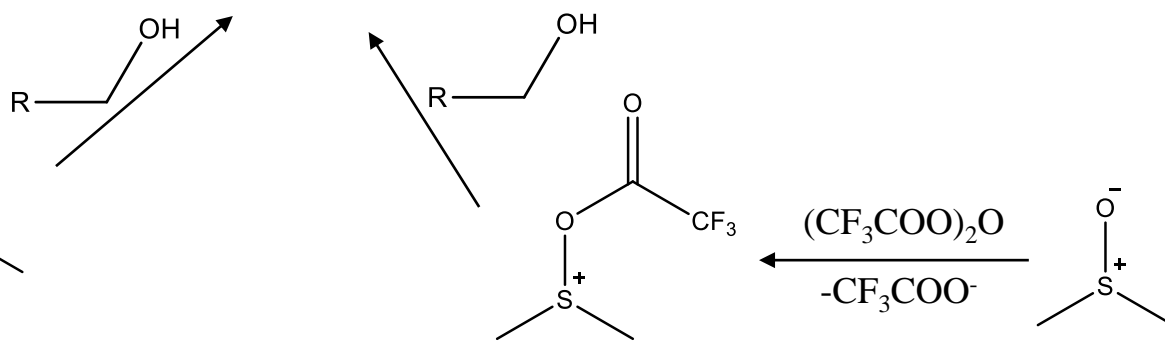
Окисление по Паришу-Дёрингу



Окисление по Кори-Киму

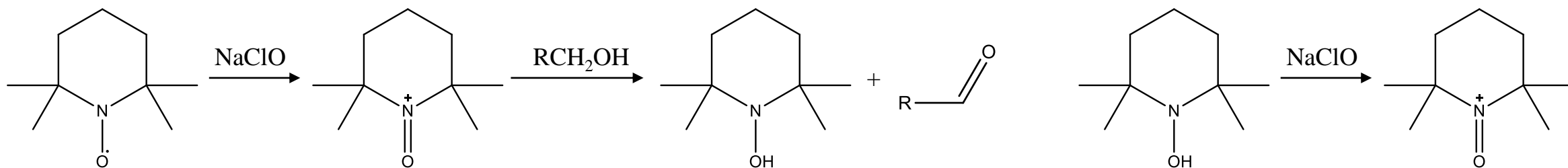


Окисление по Сверну

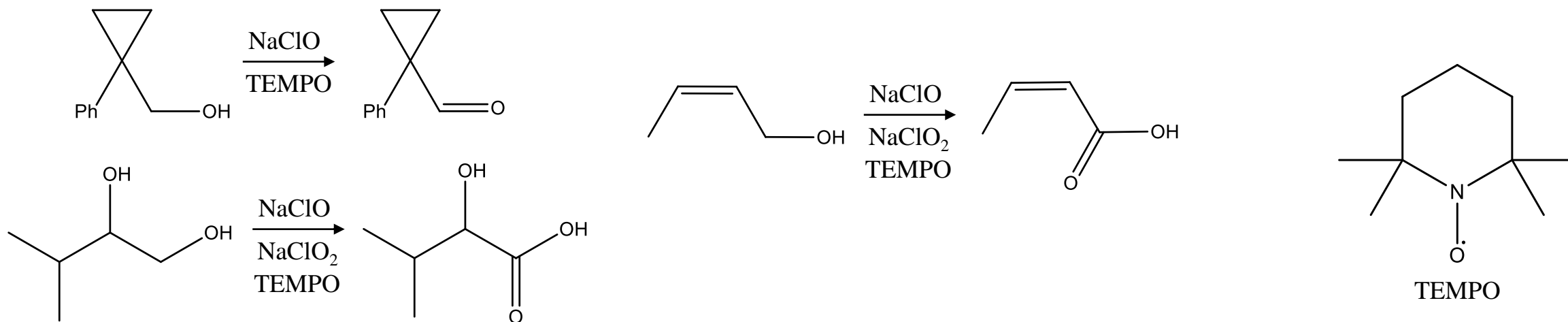


Окисление по Сверну

Окисление спиртов

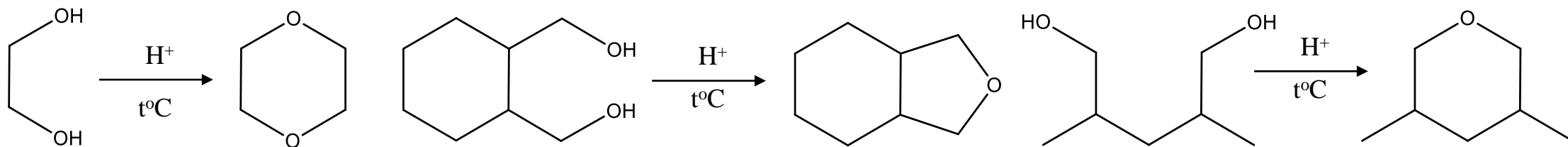


Использование TEMPO позволяет селективно окислять первичные спирты в присутствии вторичных. Окисление TEMPO + NaClO приводит к образованию альдегидов, если добавить NaClO₂, то можно получать кислоты.

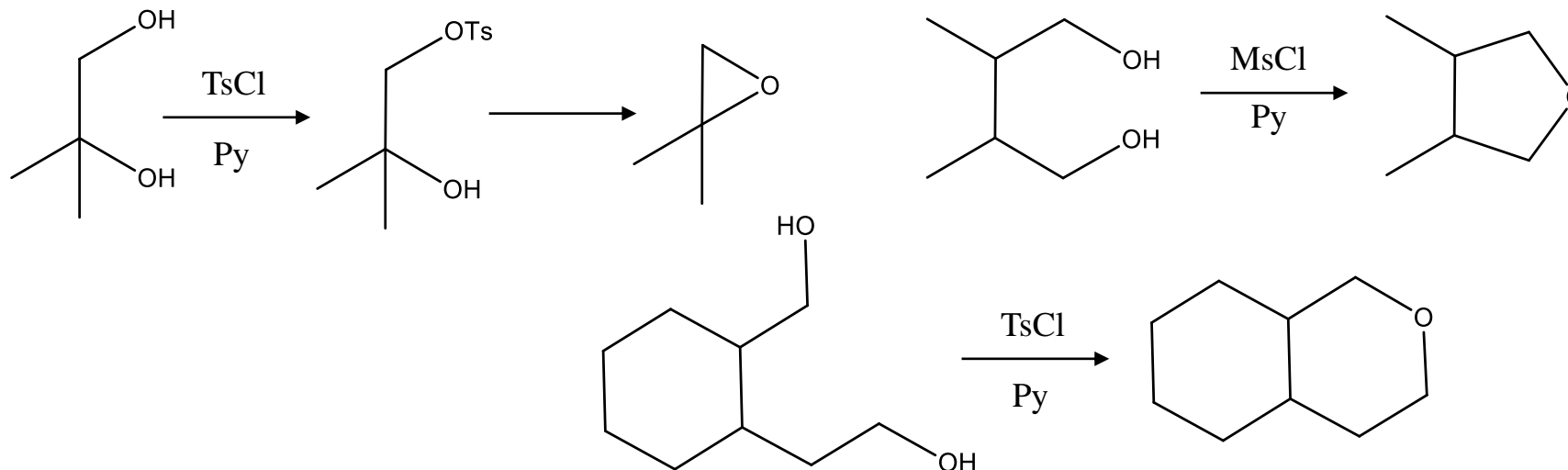


Диолы

В случае диолов, в которых расстояние между OH группами не большое, возможна дегидратация с образованием циклов:

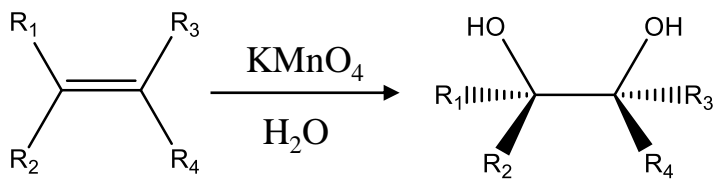


Аналогичные процессы можно проводить, добавляя недостаток сульфонилхлоридов в присутствии основания.

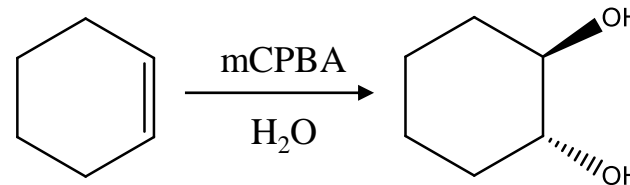
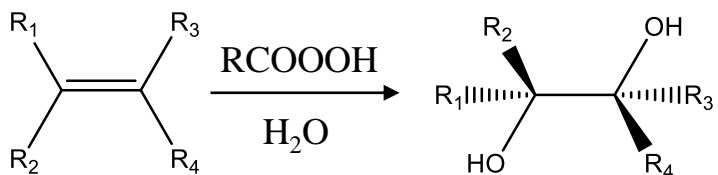
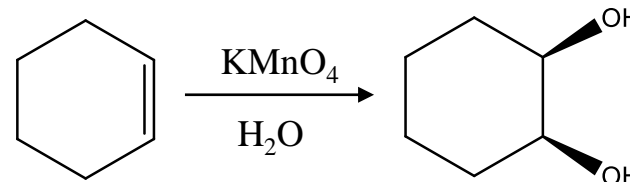


Получение 1,2-диолов

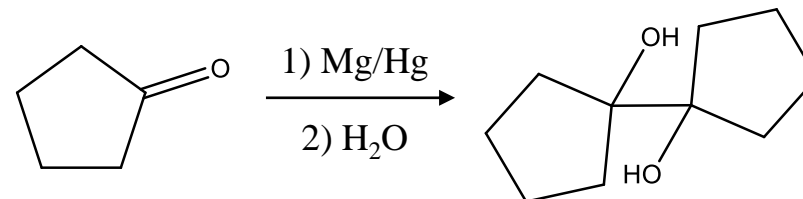
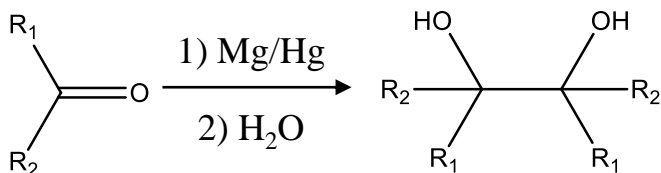
Окисление алкенов



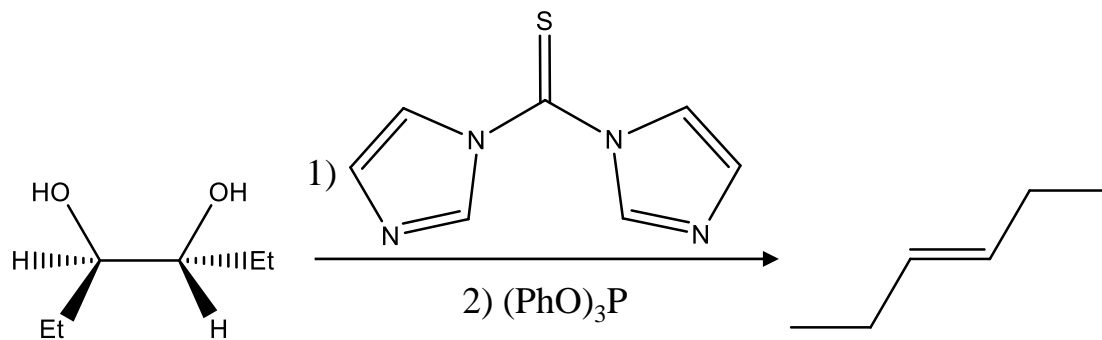
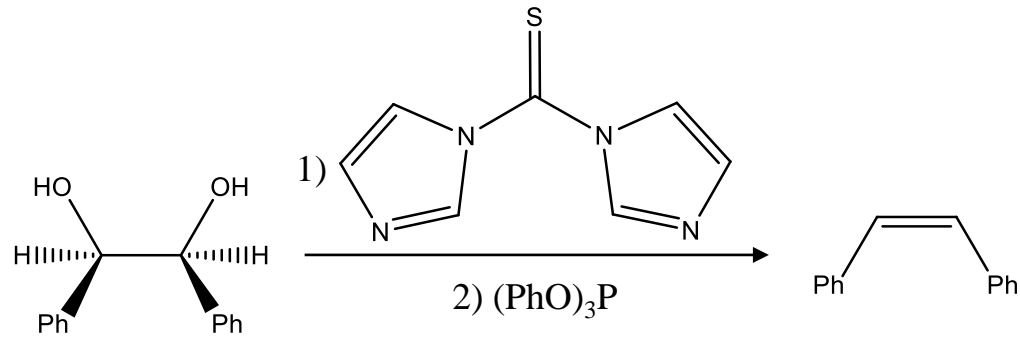
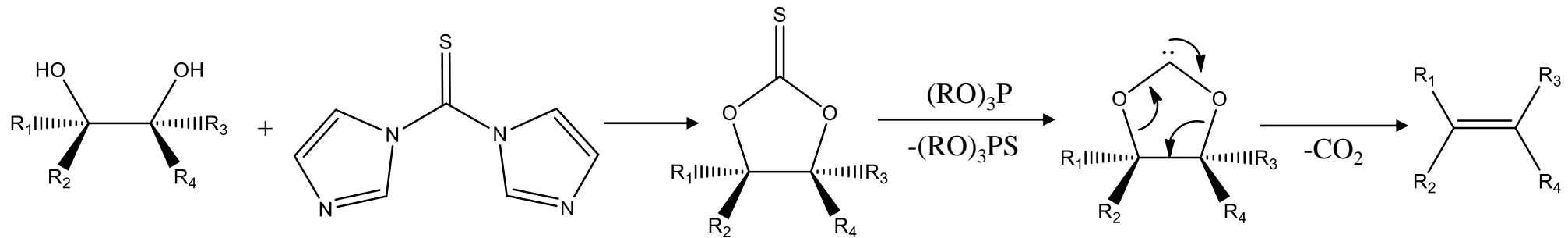
Аналогично с OsO_4



Пинаконовая конденсация

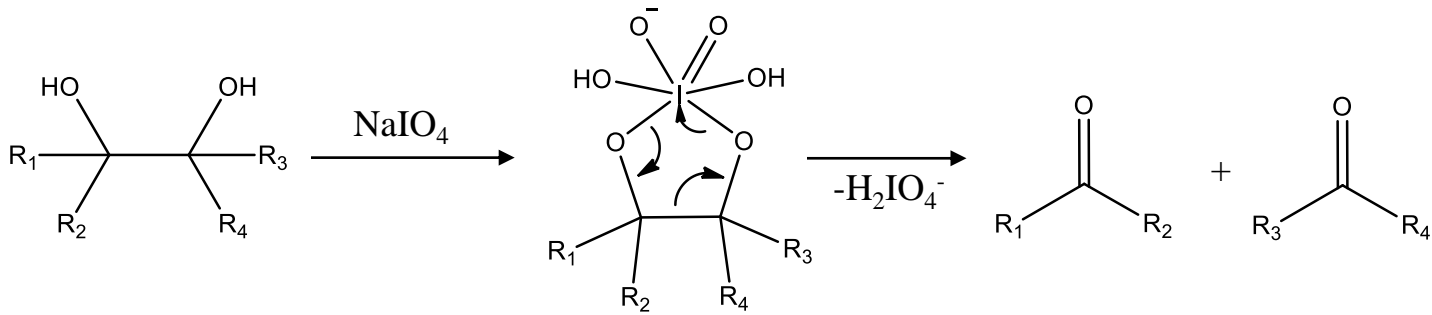


Реакция Кори-Уинтера

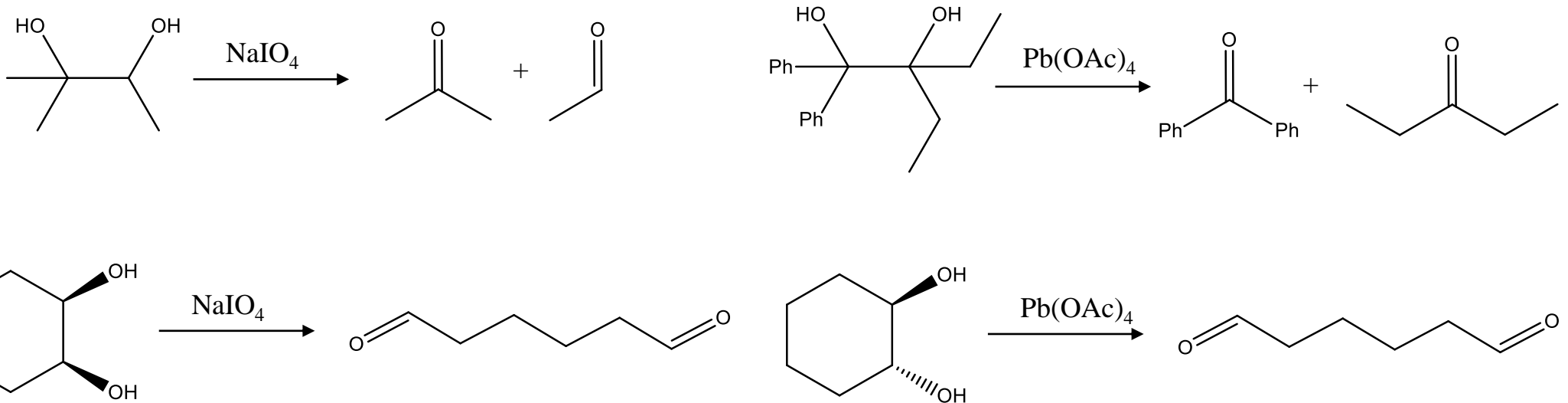


Реакция протекает, как син-элиминирование.

Окисление 1,2-диолов

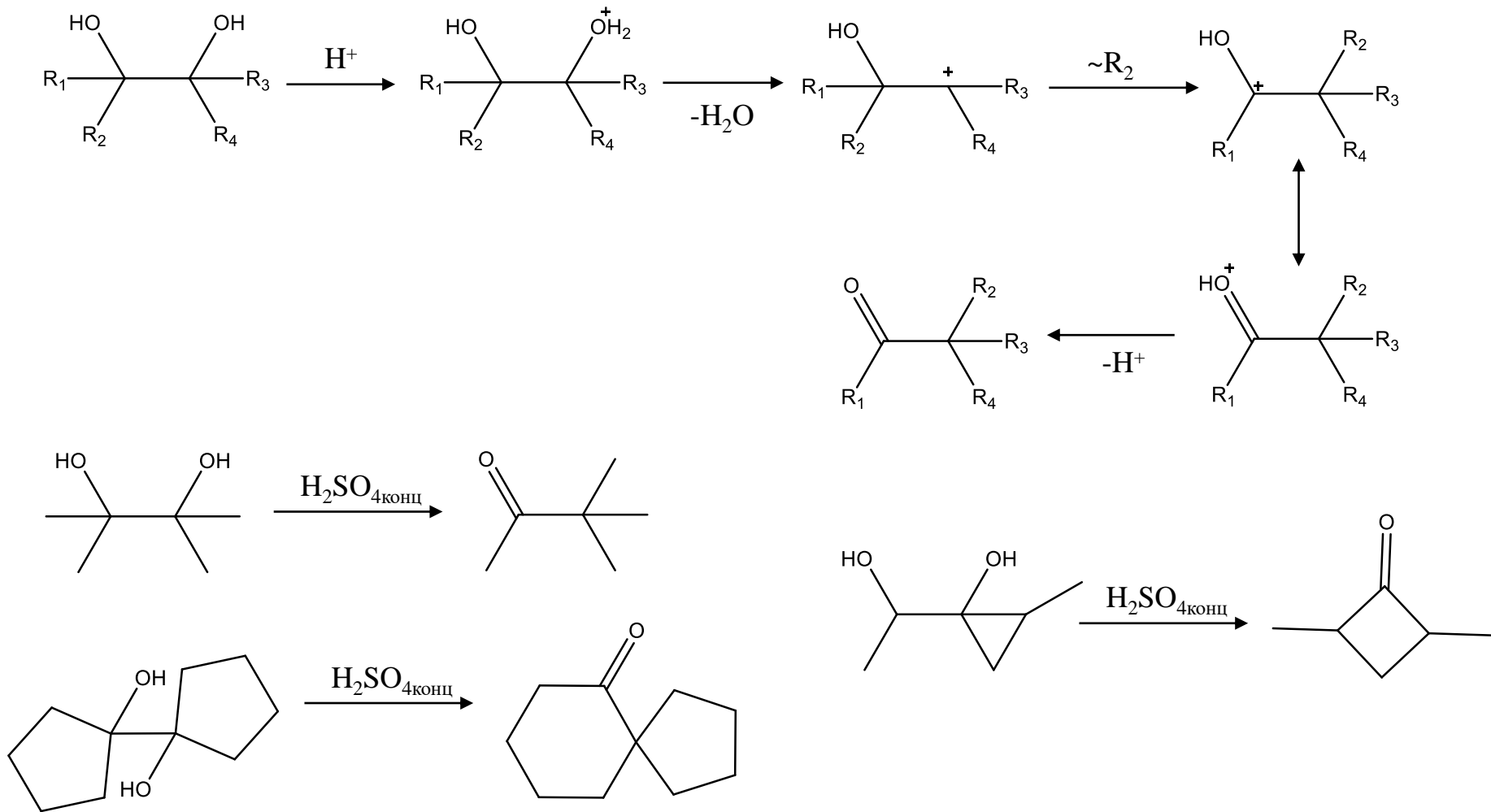


Аналогично протекает окисление тетраацетатом свинца.



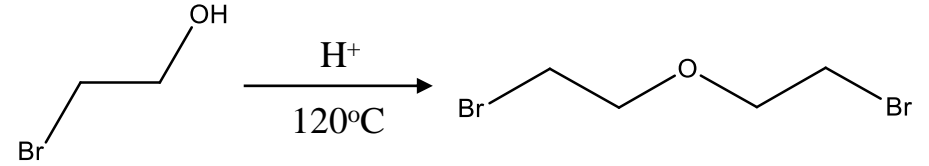
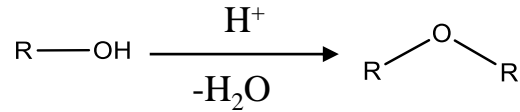
С перйодатом реагируют только цис-диолы. С тетраацетатом так же реагируют транс-диолы, но значительно медленнее.

Пинакон-пинаколиновая перегруппировка

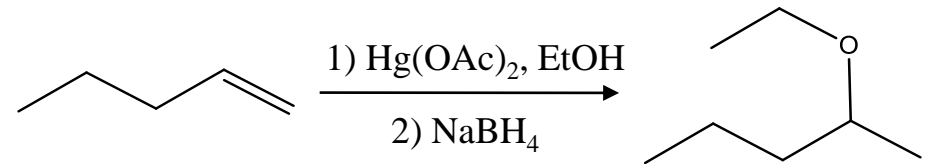
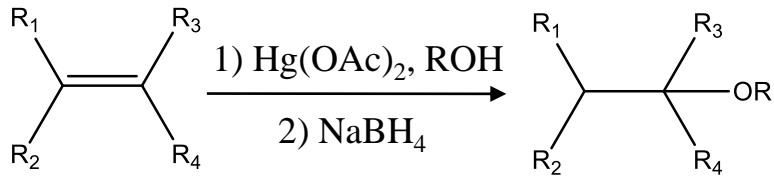


Получение простых эфиров

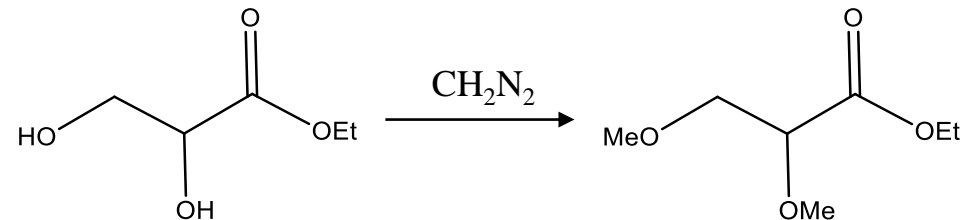
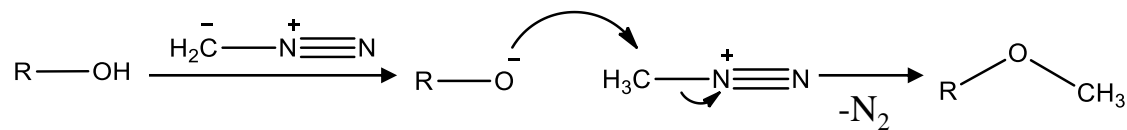
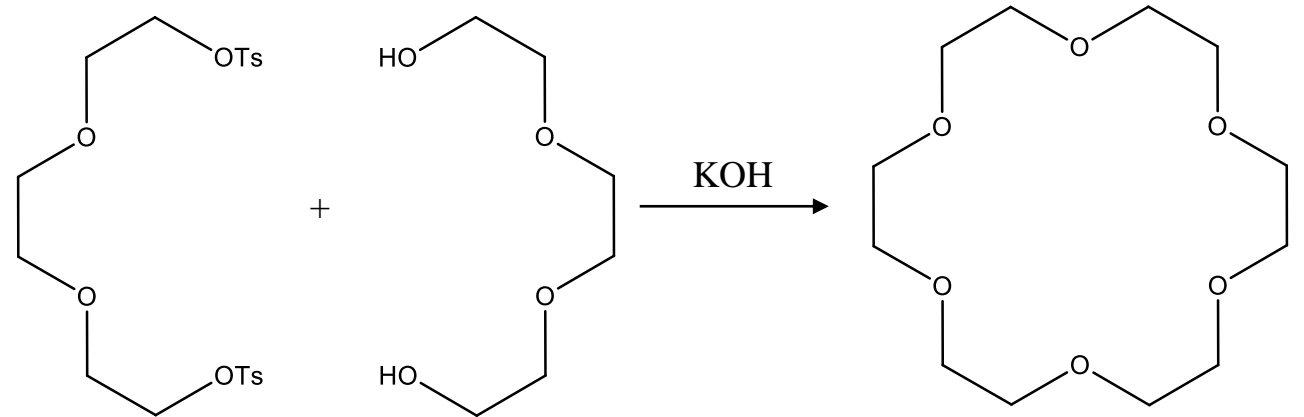
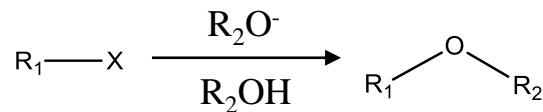
Дегидратация спиртов



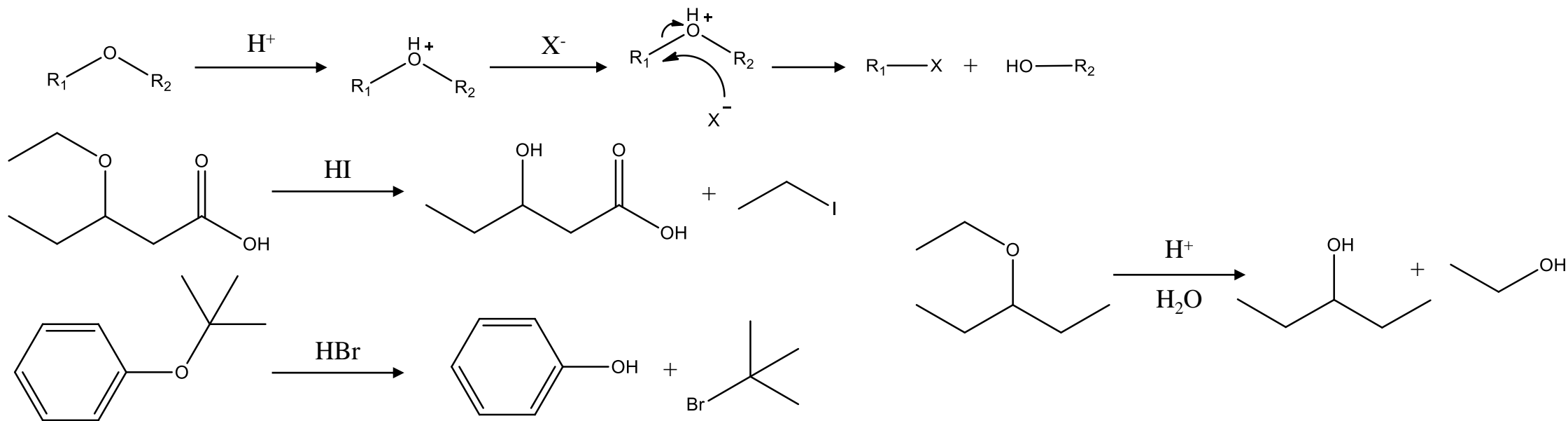
Оксимеркурирование/демеркурирование



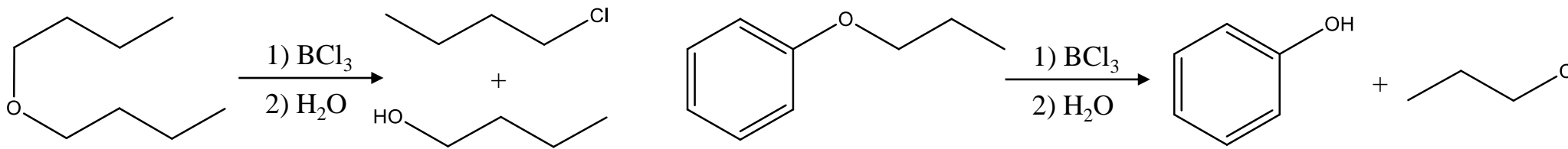
Нуклеофильное замещение



Расщепление простых эфиров



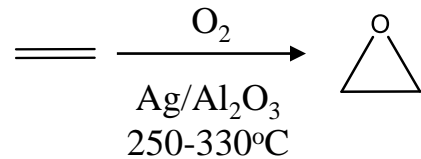
Если эфир содержит первичные или вторичные алкильные группы, реализуется S_N2 механизм и нуклеофил присоединяется по наименее замещённому фрагменту. Если есть аллильный, бензильный или третичный фрагмент, то возможно протекание реакции по S_N1 механизму и нуклеофил присоединяется к этим фрагментам.



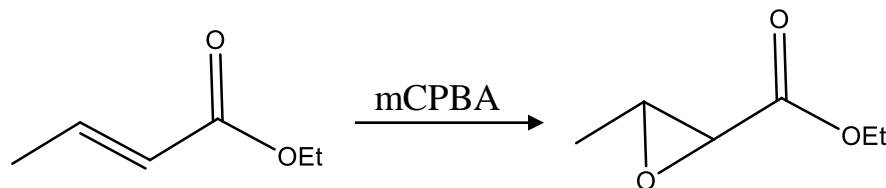
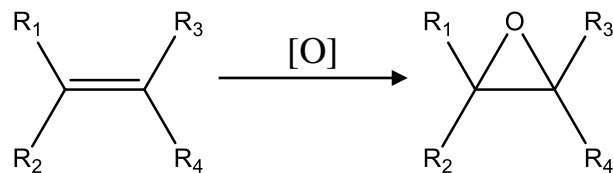
Вместо протонных кислот можно использовать кислоты Льюиса.

Получение эпоксидов

Промышленный способ

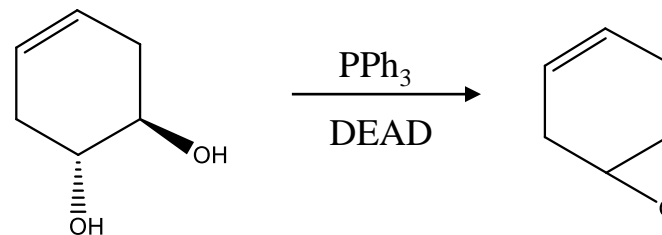
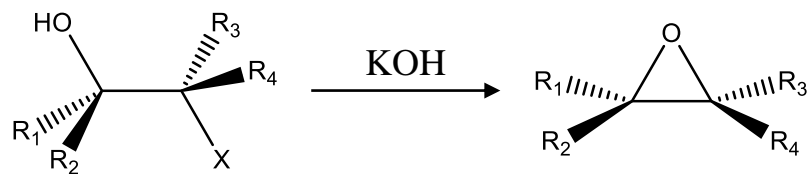


Окисление алкенов

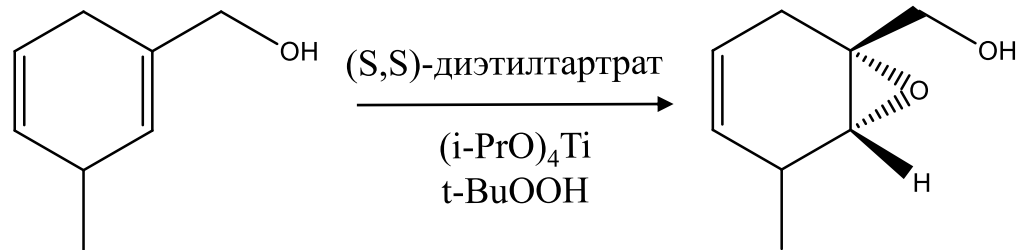
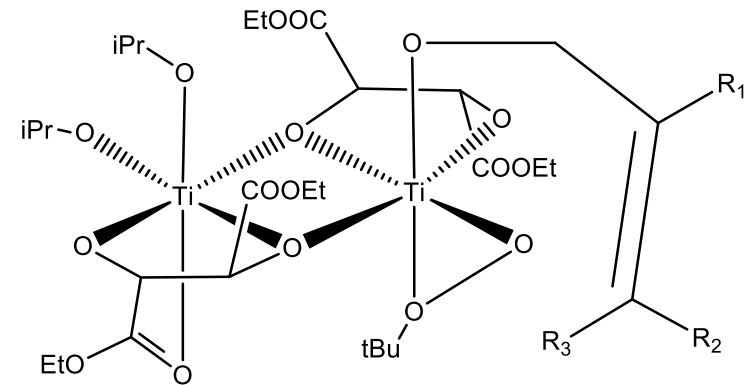
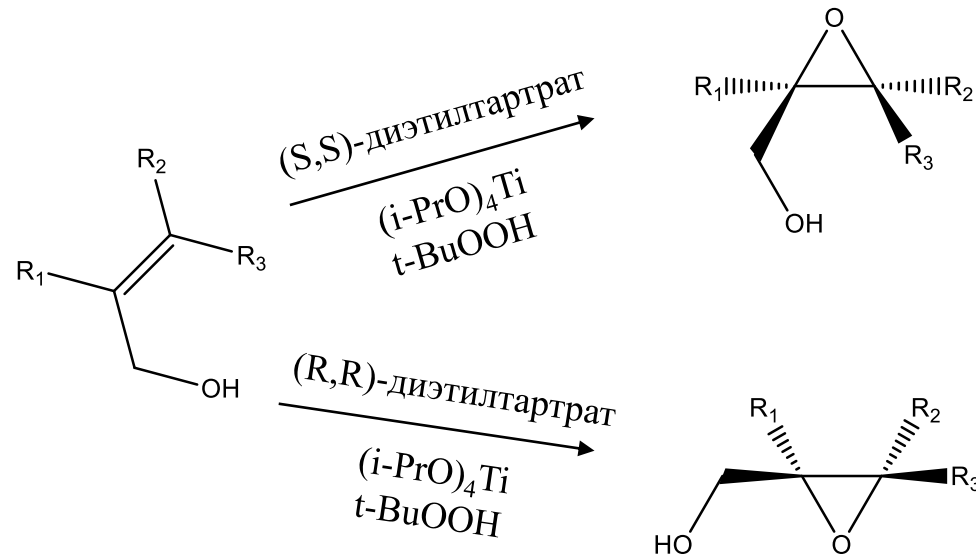


В качестве окислителей можно использовать – пероксокислоты RCOOOH , гидропероксосульфат калия KHSO_5 (охопе) и диметилдиоксиран.

Нуклеофильное замещение

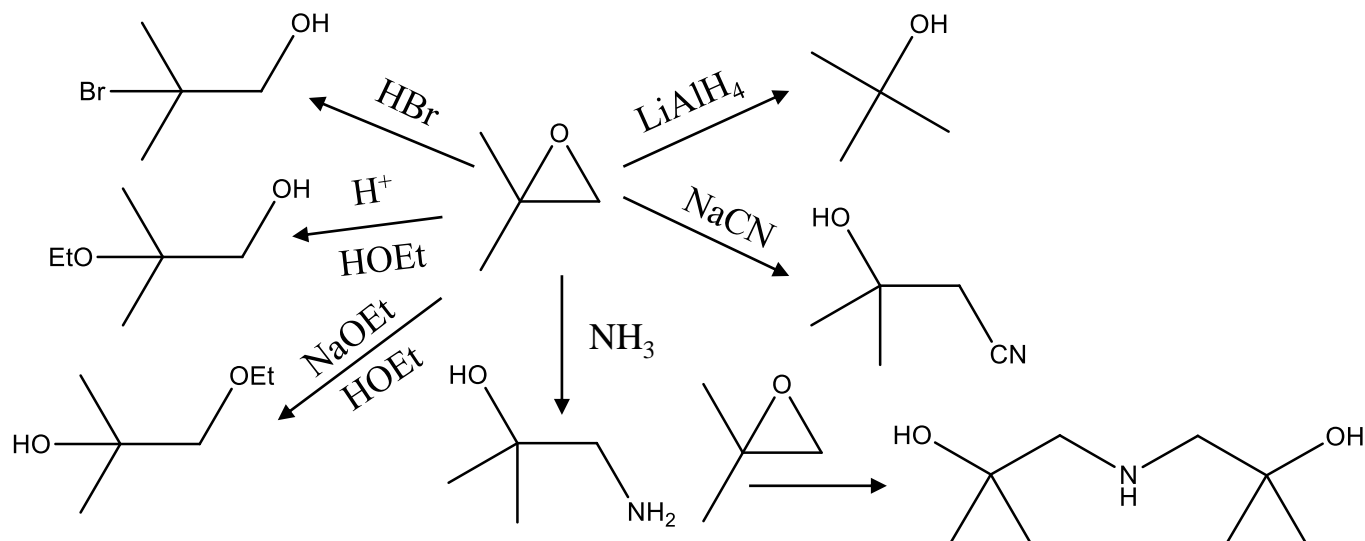
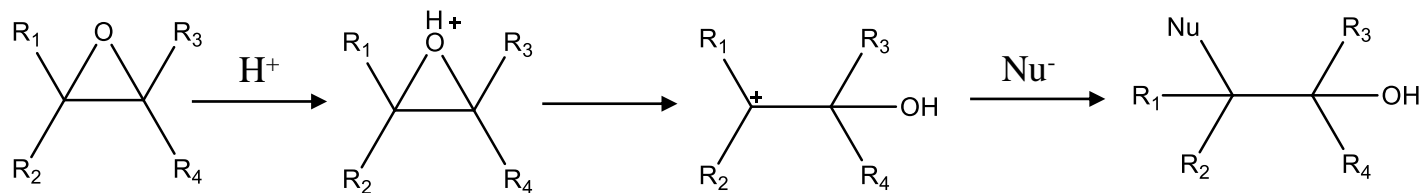
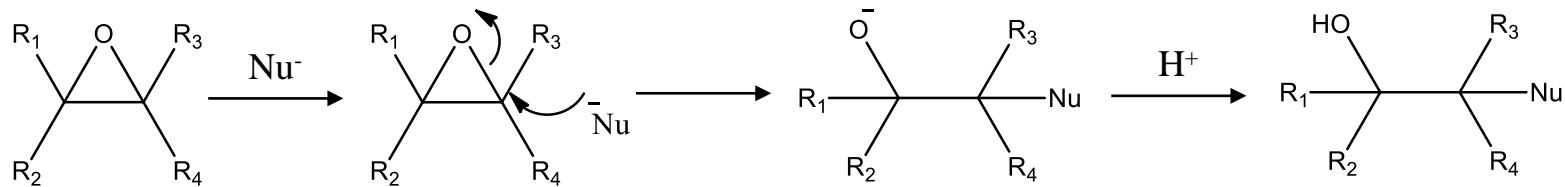


Эпоксицирование по Шарплессу



По Шарплессу окисляются двойные связи, по соседству с которыми находятся ОН-группы. В зависимости от конфигурации диэтилтартрата образуются разные комплексы с титаном, которые приводят к образованию продуктов с разной конфигурацией.

Раскрытие эпоксидов



Раскрытие эпоксидов возможно, как в кислой среде, так и в щелочной. В кислой среде реакция происходит по S_N1 механизму, поэтому нуклеофил атакует по наиболее замещённому углероду, в основной среде реакция происходит по S_N2 – нуклеофил атакует с менее замещённым углеродом.