

Лекция 22

Спирты. Диолы

- ◆ Quidquid discis, tibi discis
- ◆ Чему бы ты не учился, ты учишься для себя

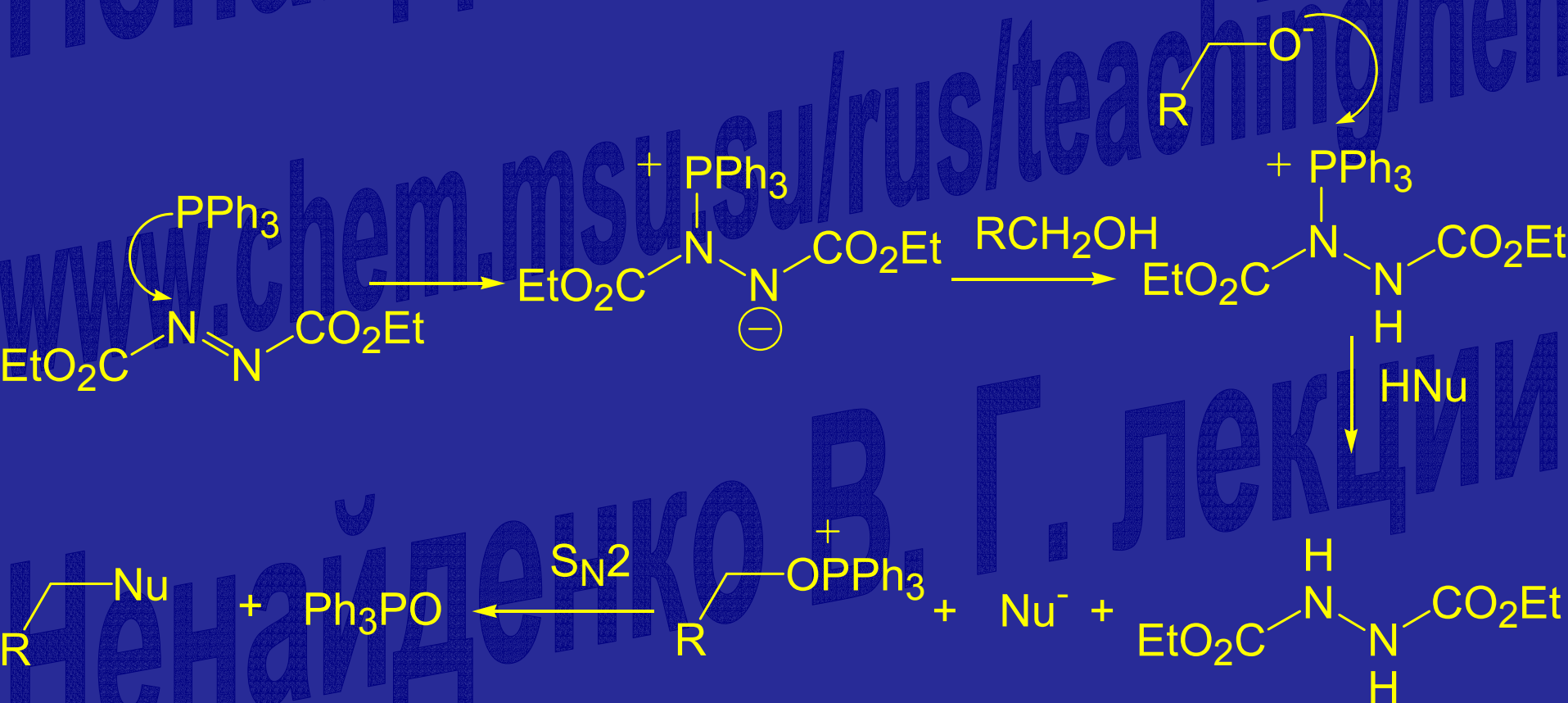
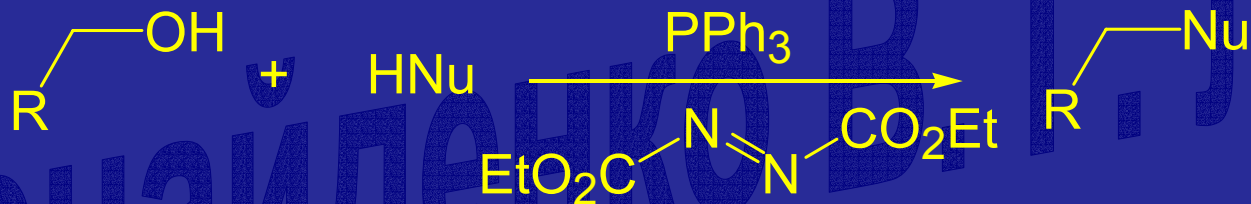
◆ Окисление первичных спиртов до альдегидов и карбоновых кислот, вторичных спиртов до кетонов. Современные реагенты окисления на основе хромового ангидрида, марганца, рутения, солей сульфония (примеры и механизм), TEMPO.

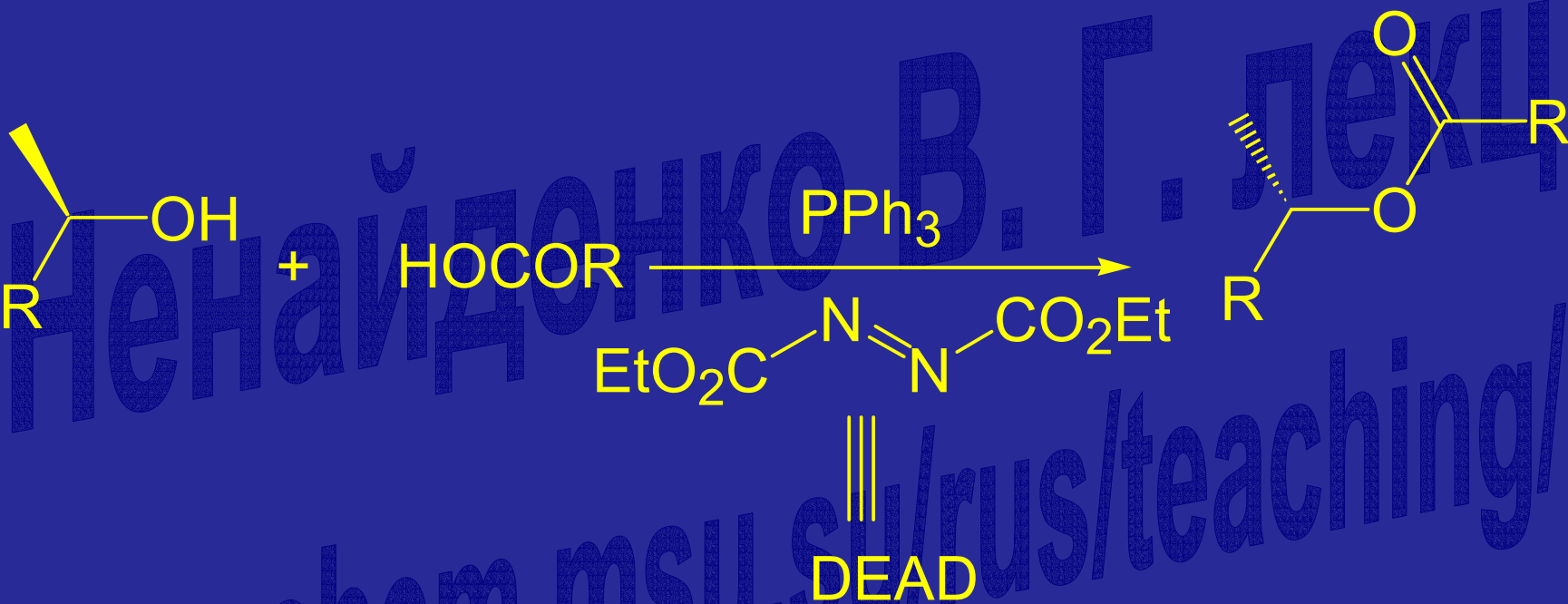
◆ Двухатомные спирты. Методы синтеза и стереохимия. Реакция Кори-Уинтера

www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

Ненайденко В. Г. лекции

Реакция Мицунобу (Mitsunobu)





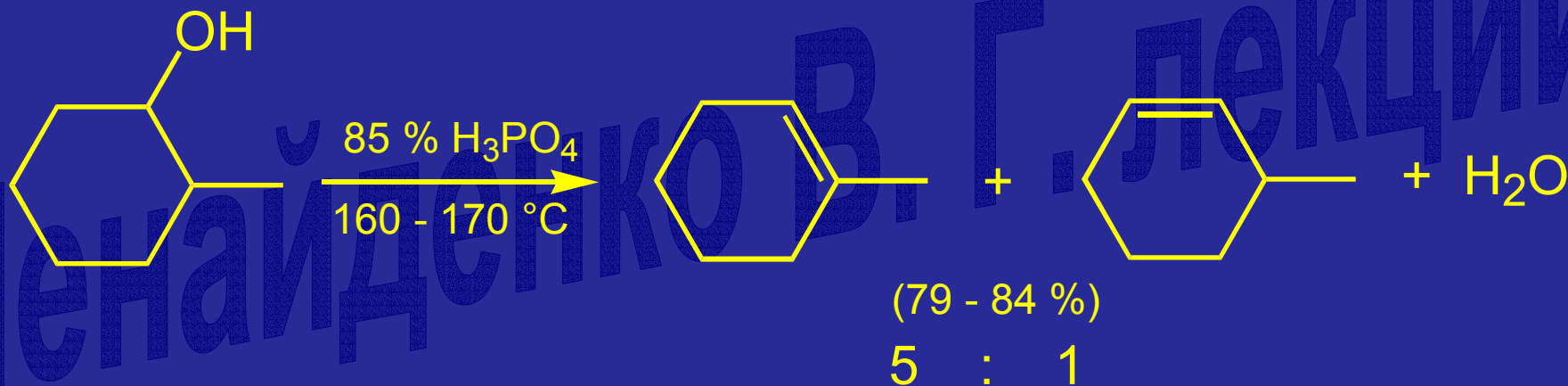
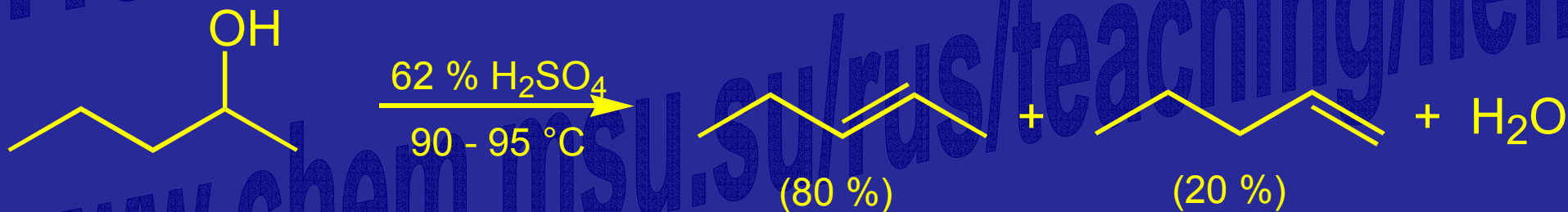
Замещение сульфонатов

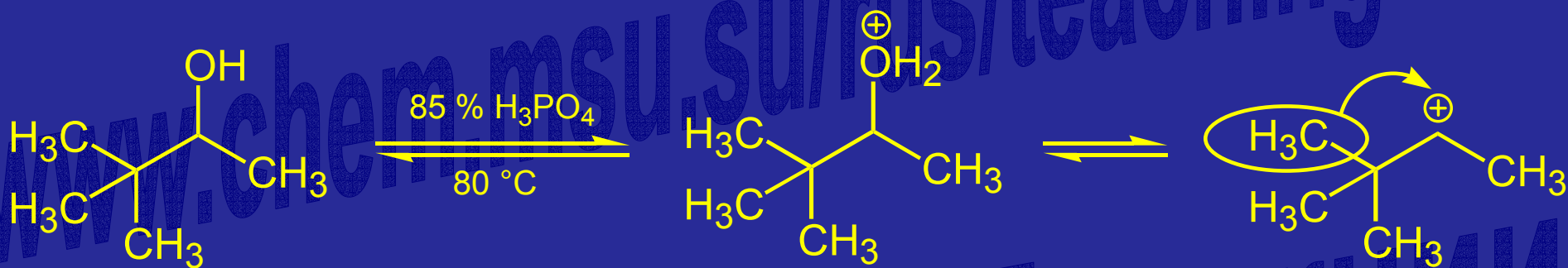
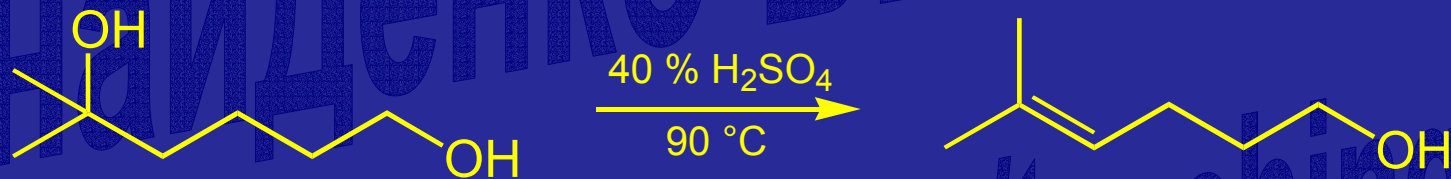
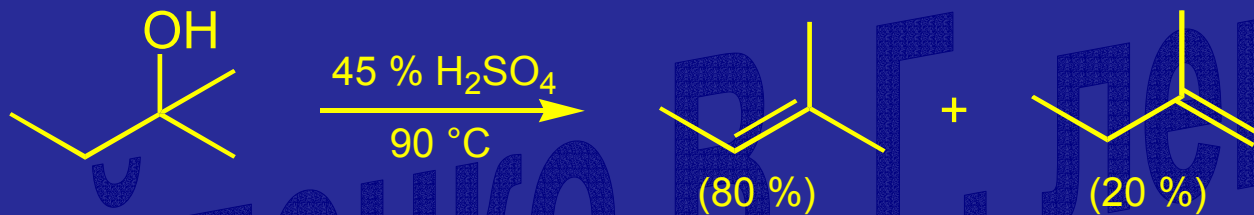


Элиминирование

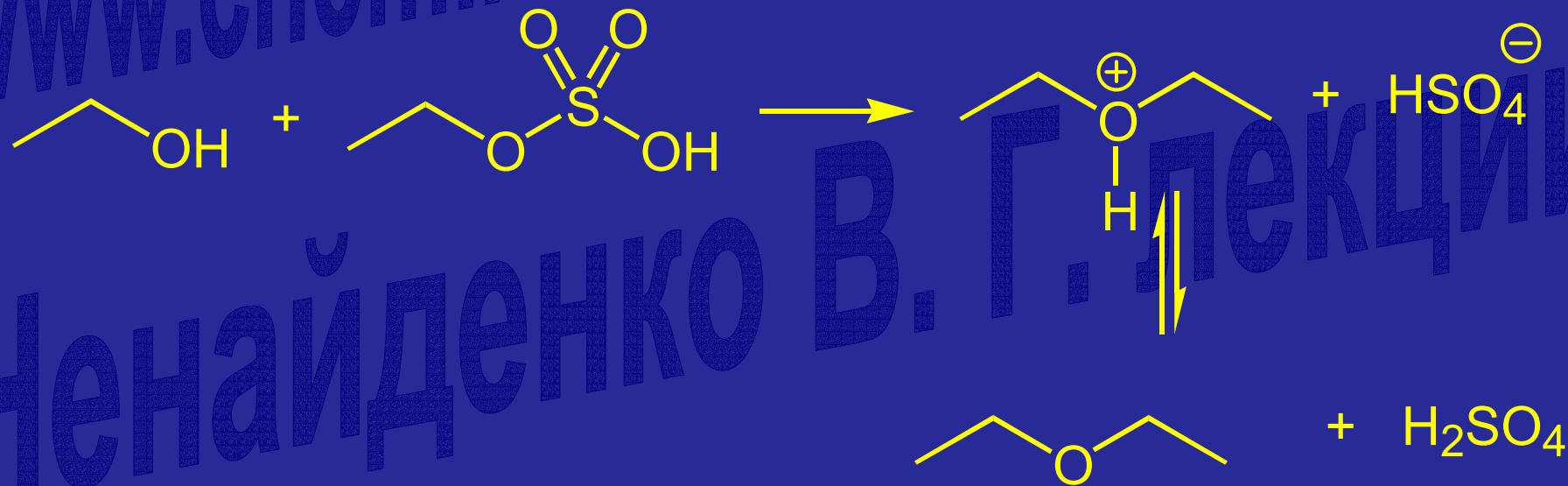
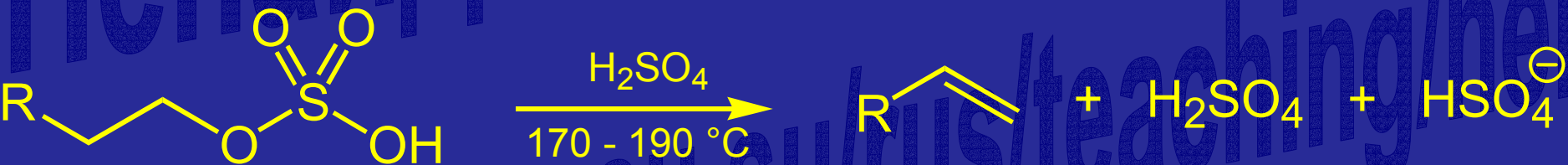
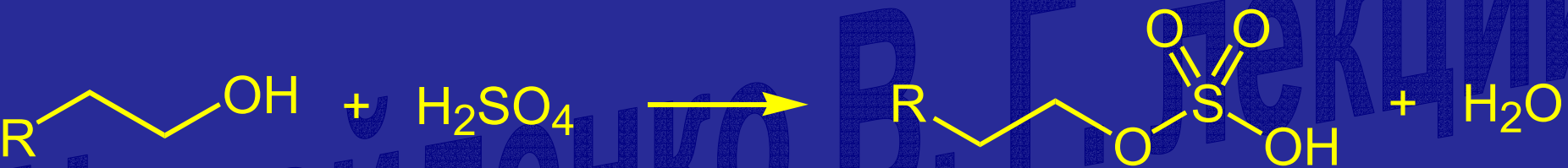
E_1 - элиминирование

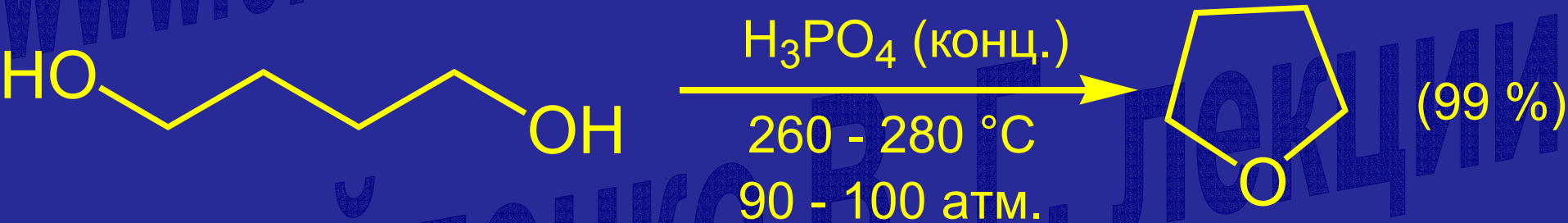
ОН не может быть уходящей группой в E_2

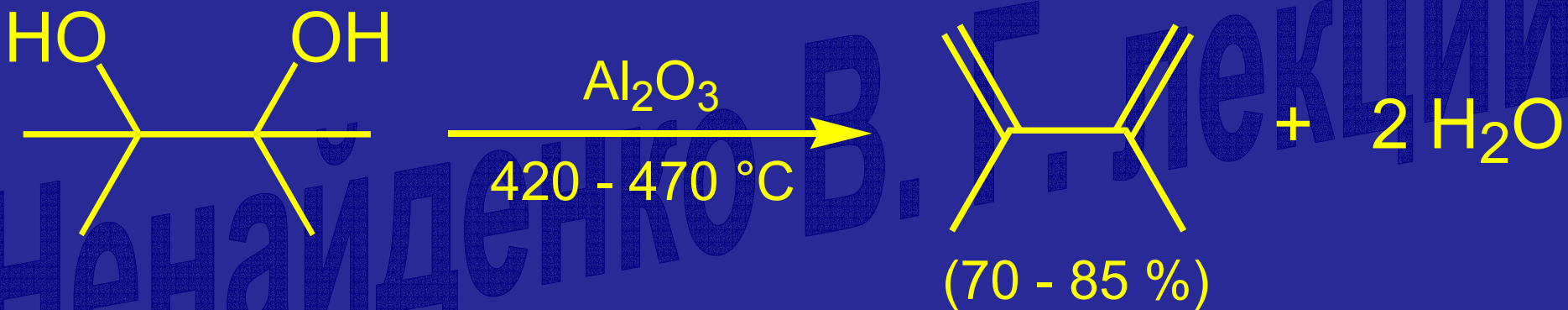
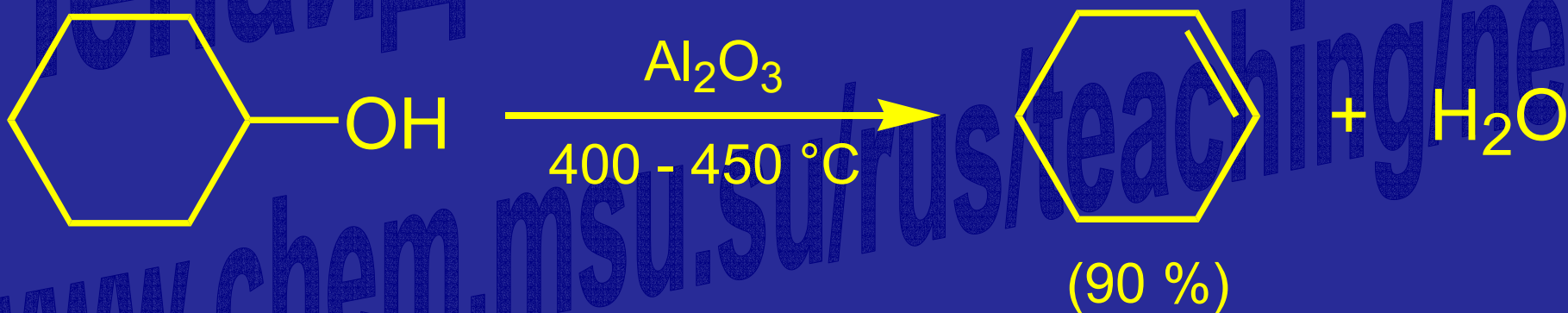
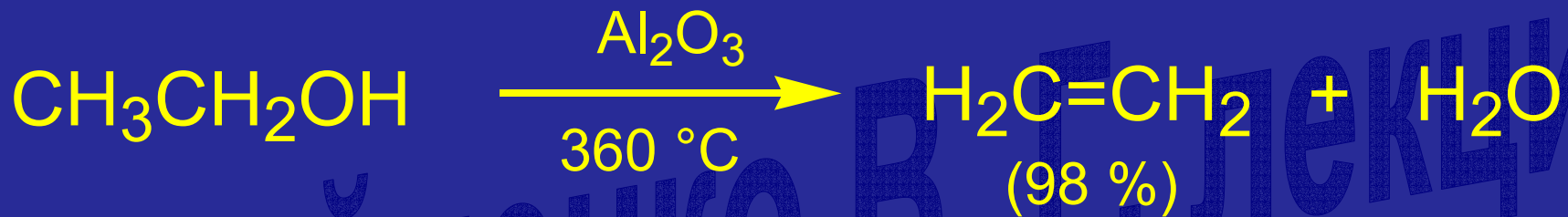




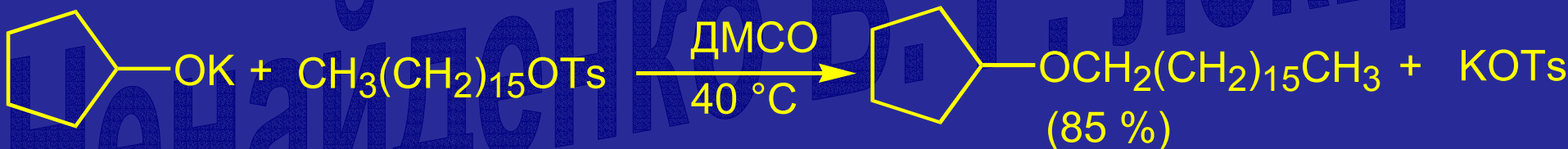
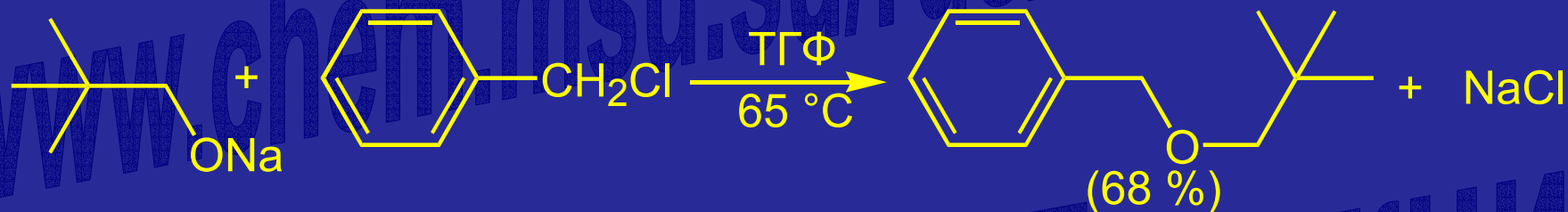
E₂- элиминирование для первичных спиртов

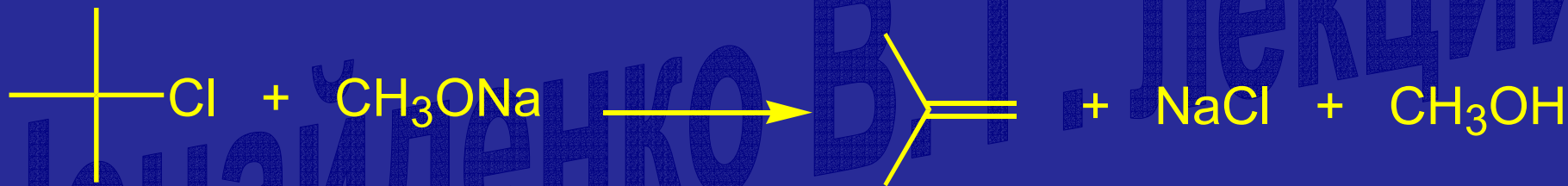
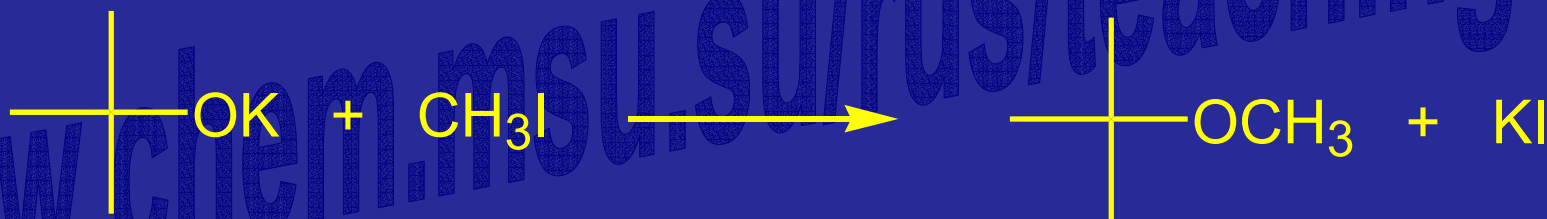




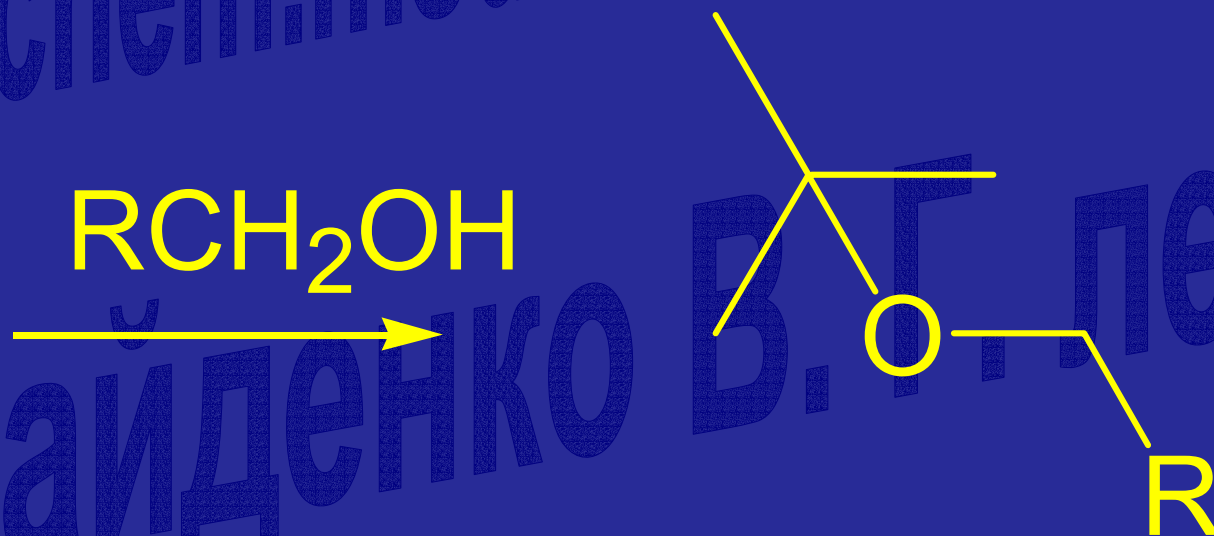


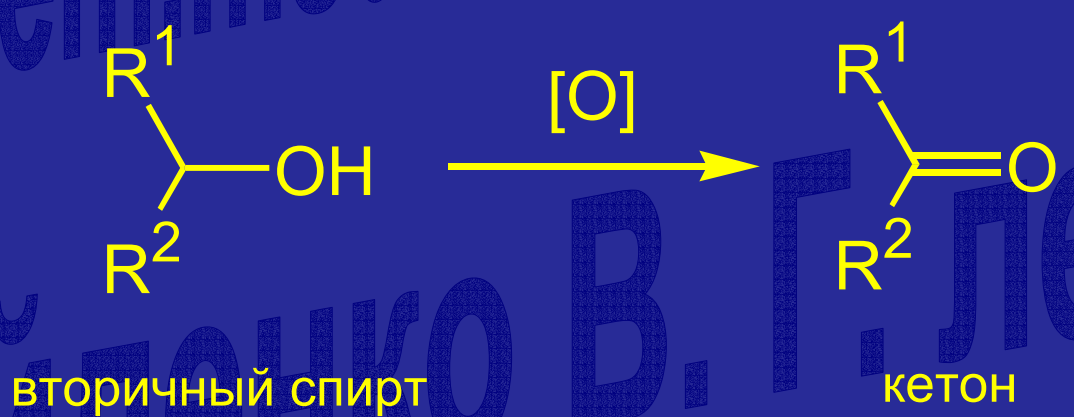
Реакция Вильямсона

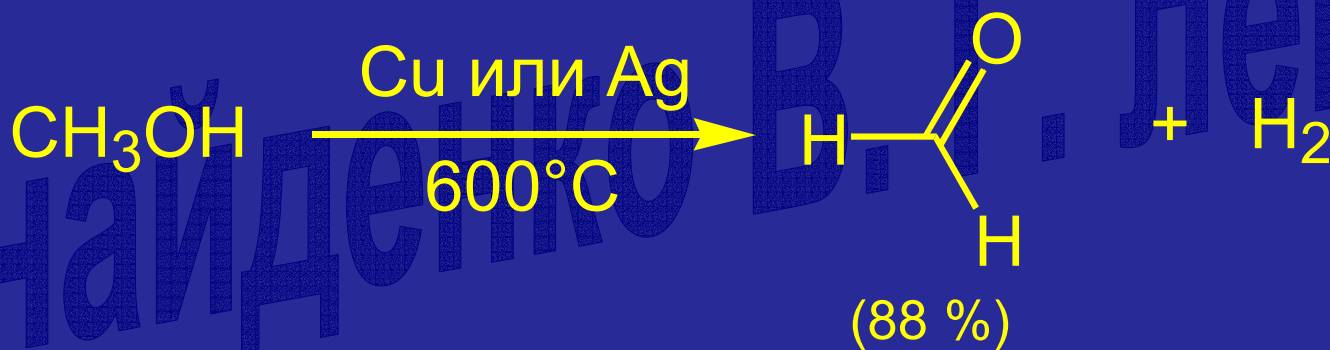
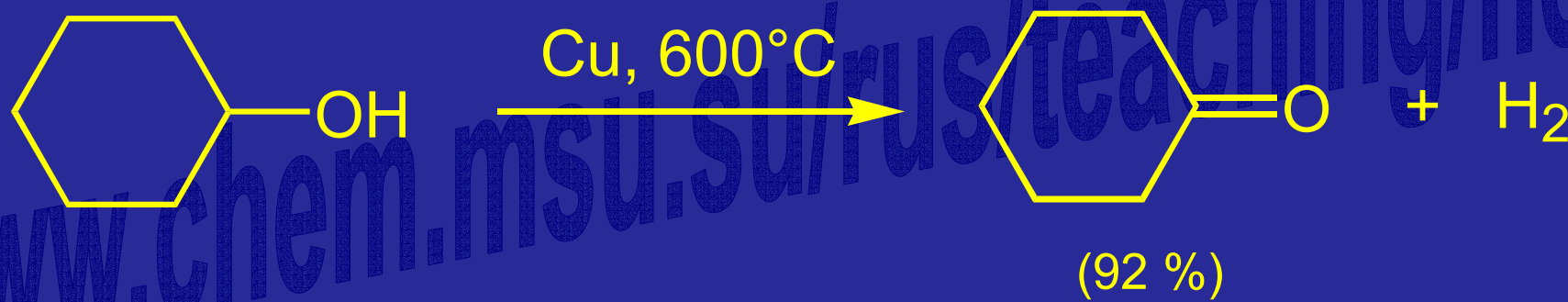
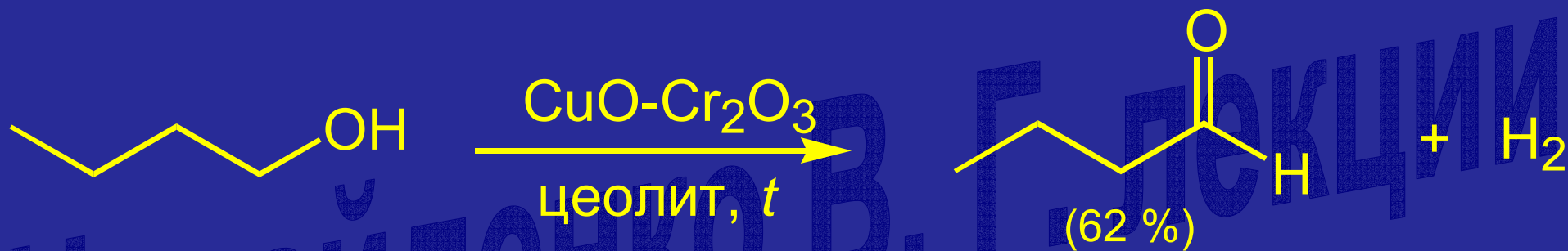


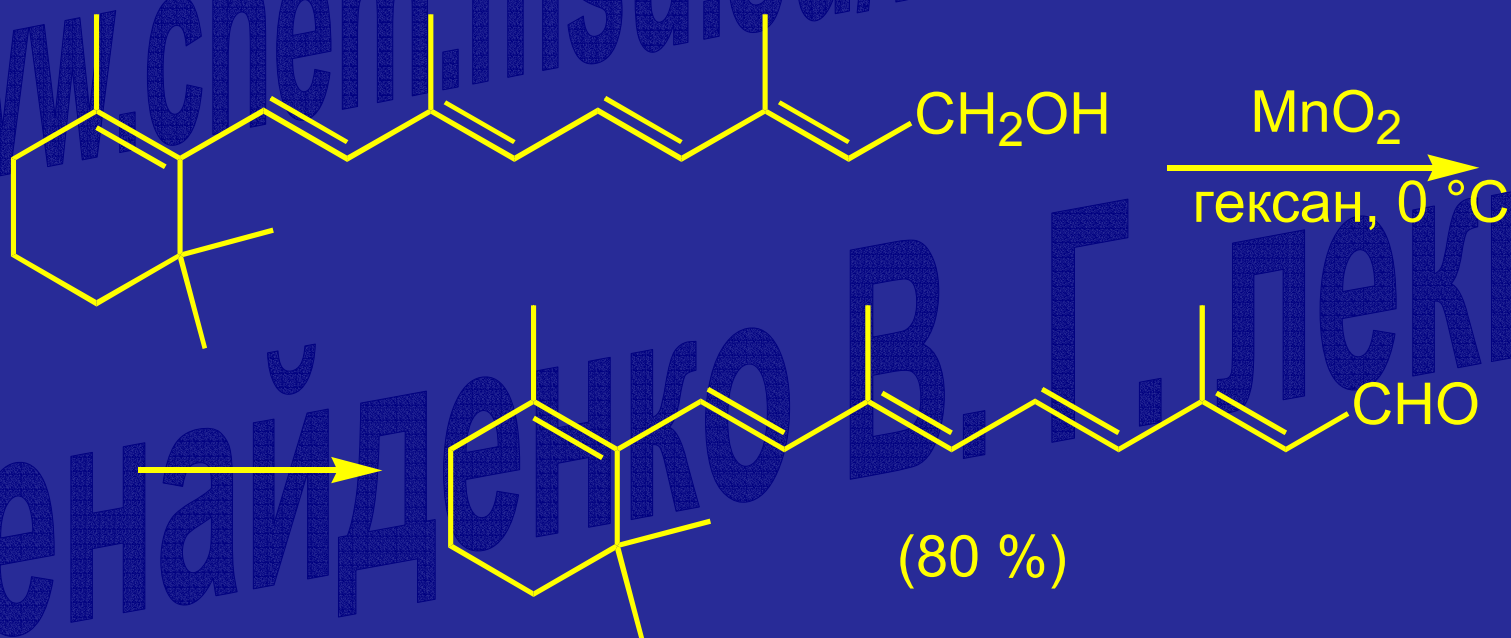
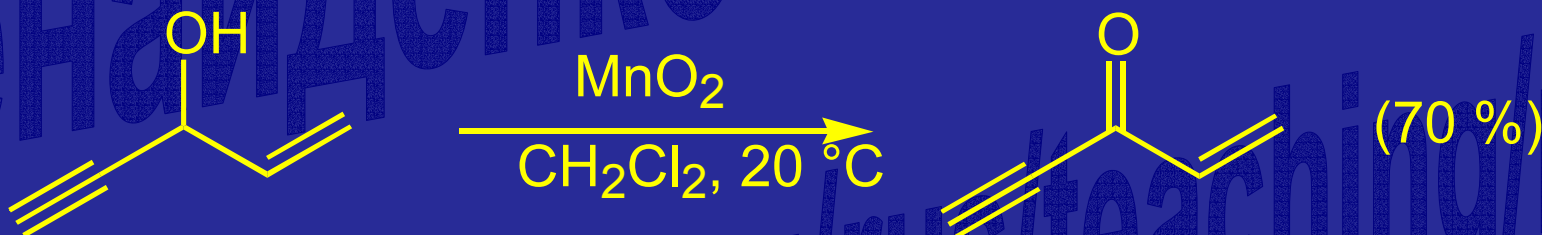
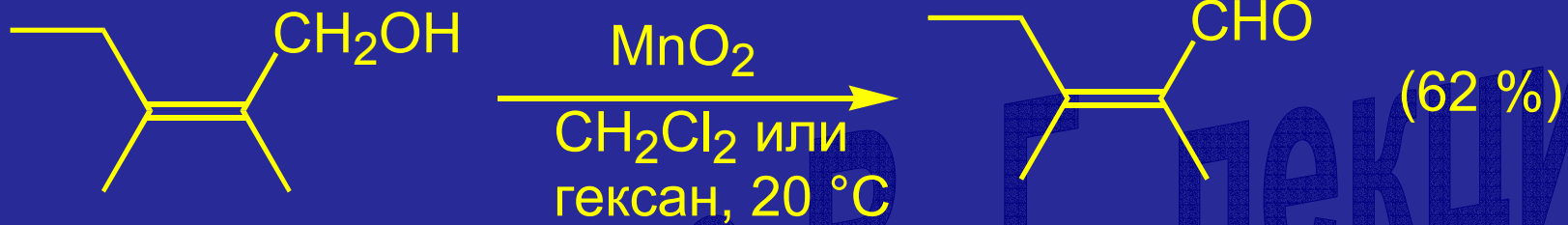


Третбутилирование спиртов

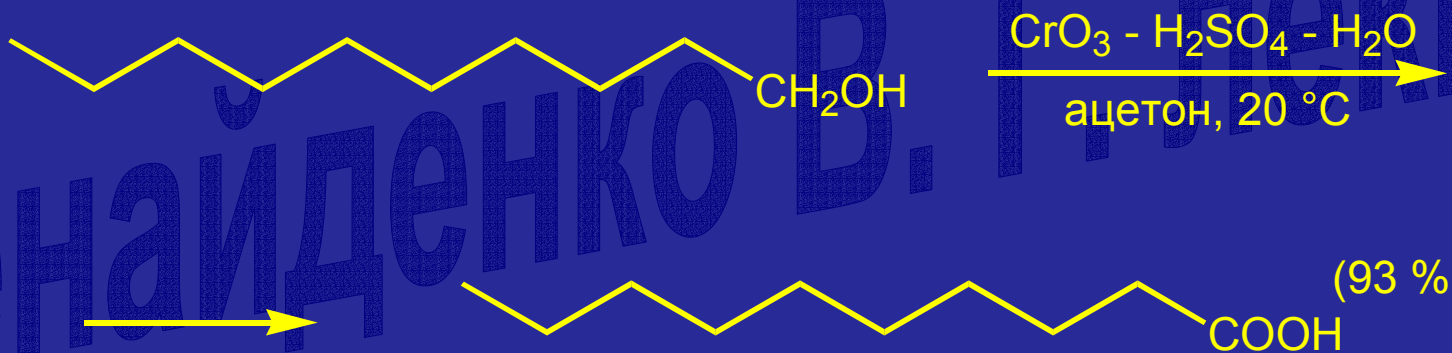
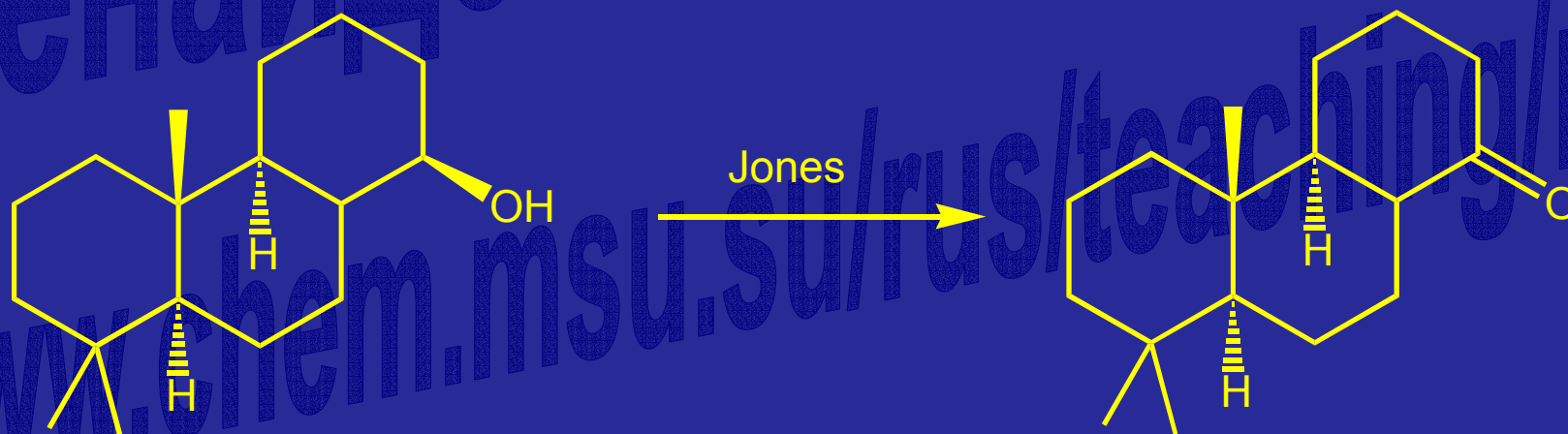
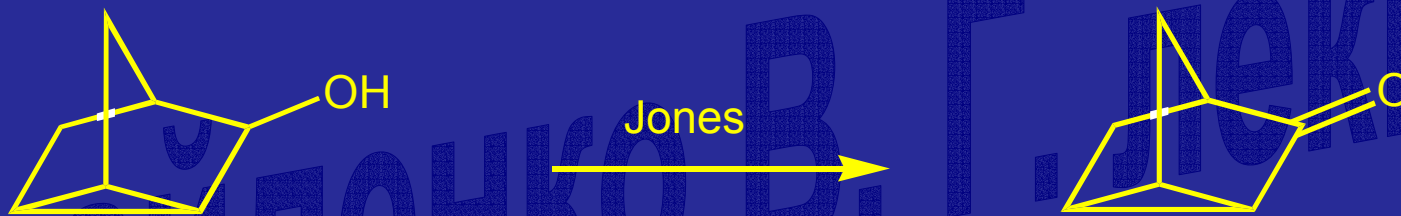




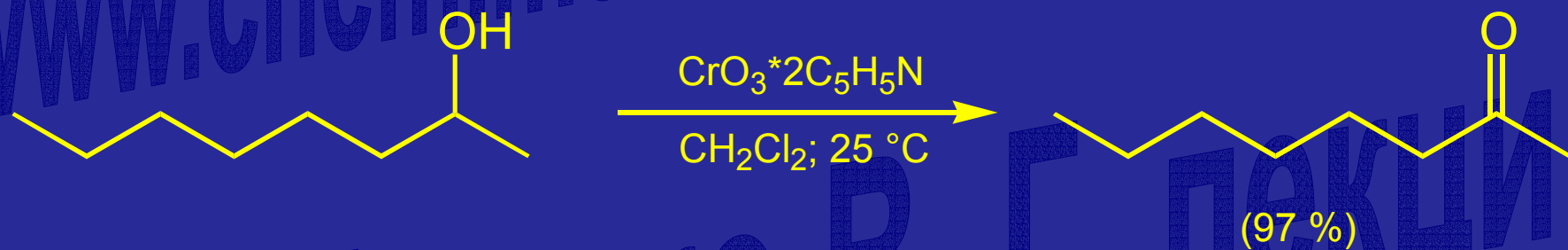
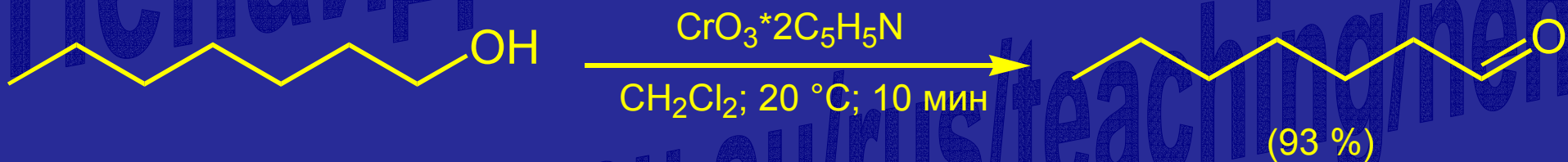




$\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ окисление по Джонсу (Jones)



Окисление по Коллинзу-Саррету



Е.Кори (E.J. Corey) Нобелевская премия 1990 г.



Ненайд

www.chem

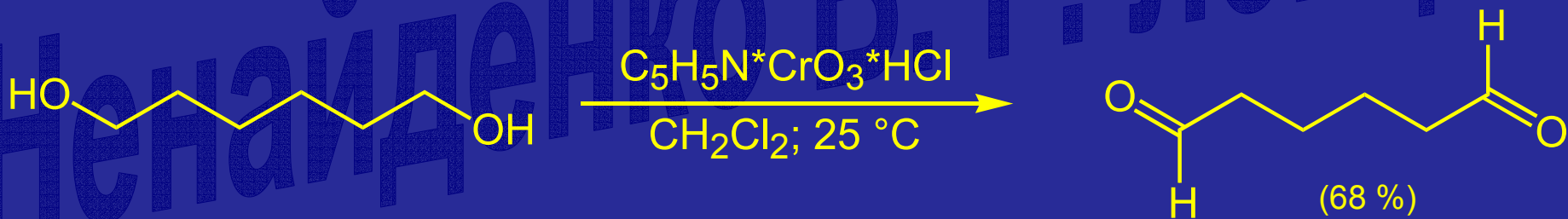
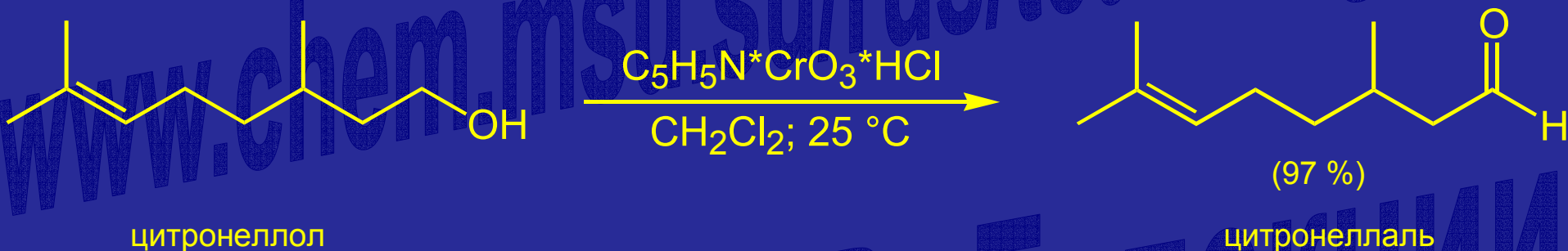
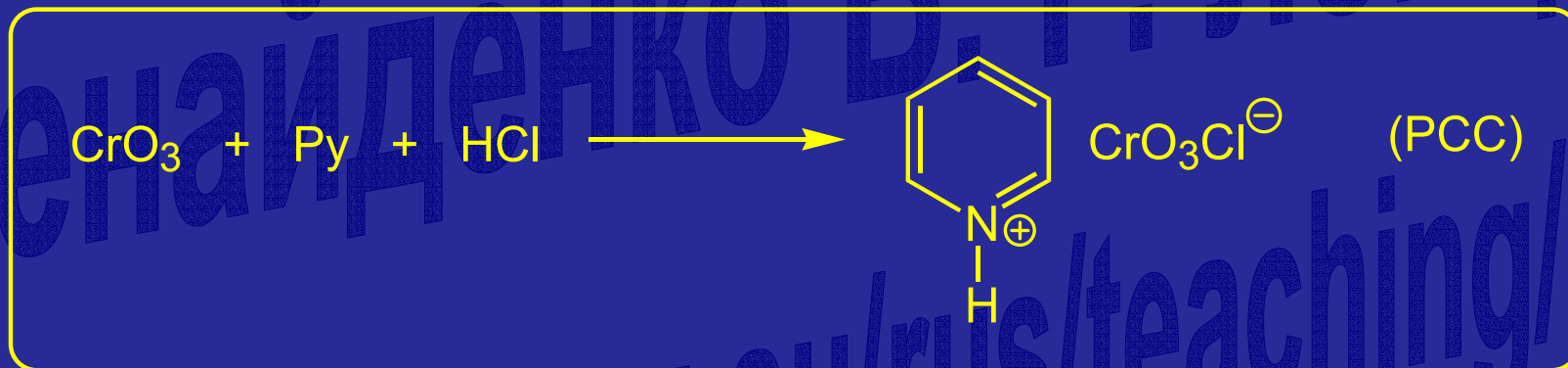
Ненайд

лекции

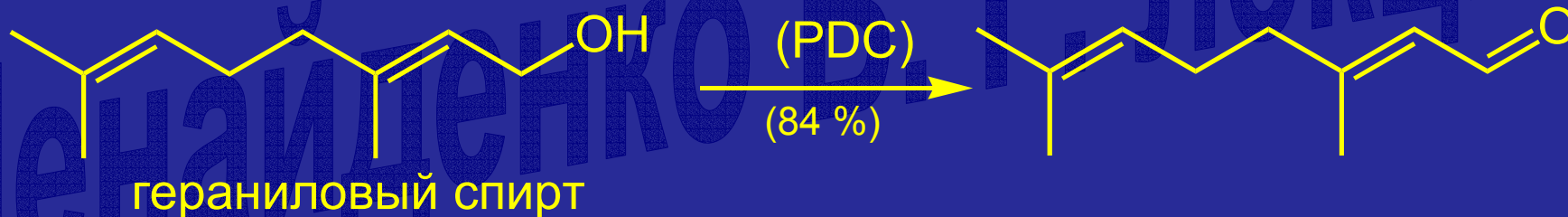
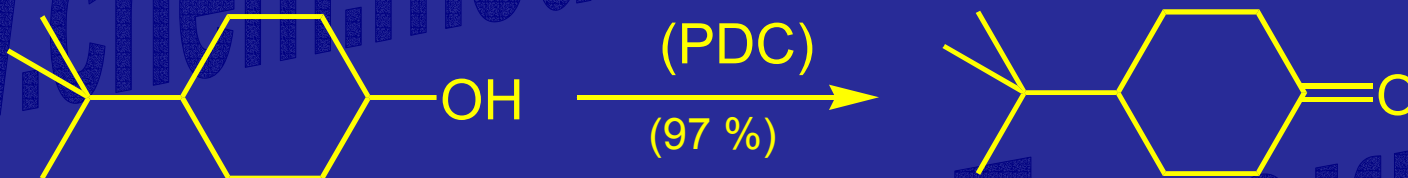
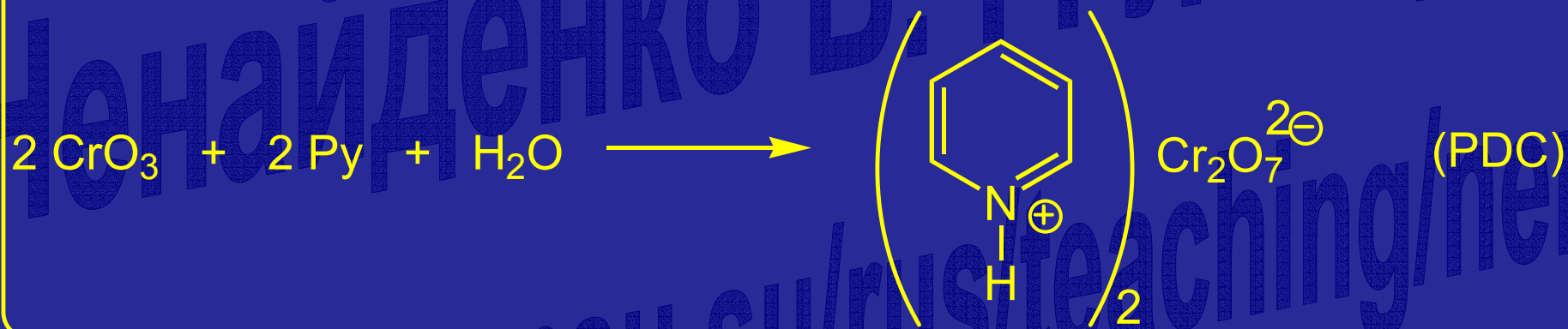
aching/nen

лекции

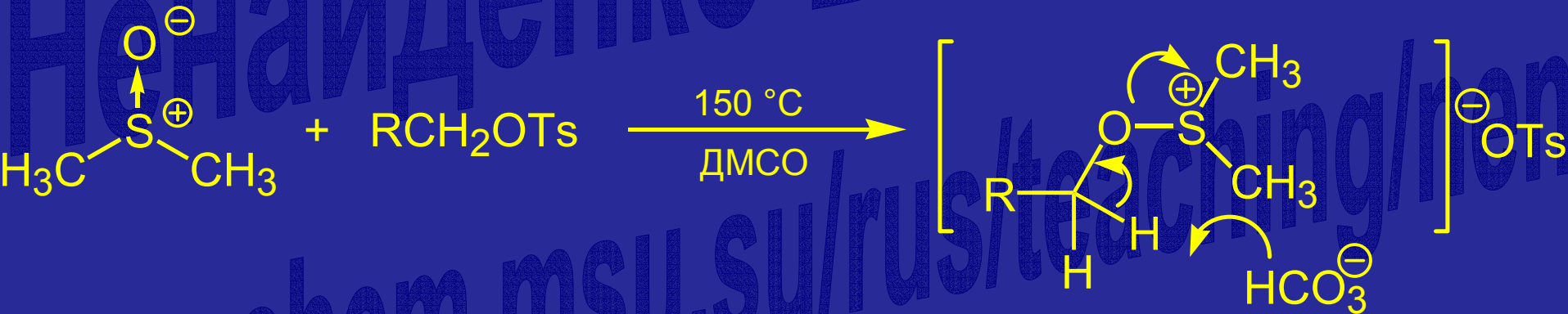
Хлорхромат пиридиния PCC



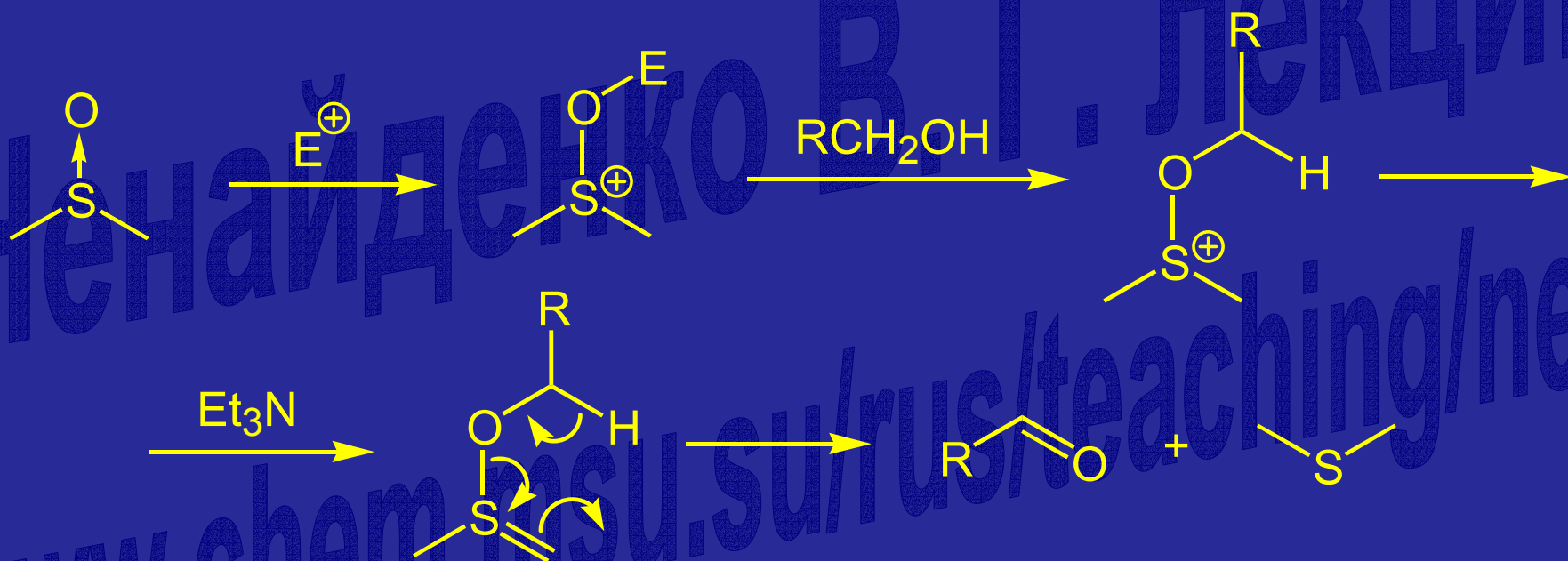
Дихромат пиридиния PDC



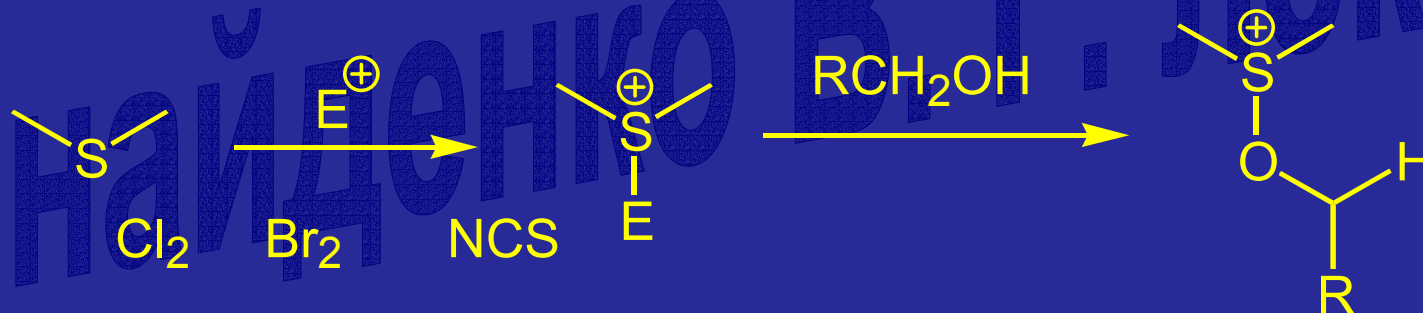
Окисление по Корнблему

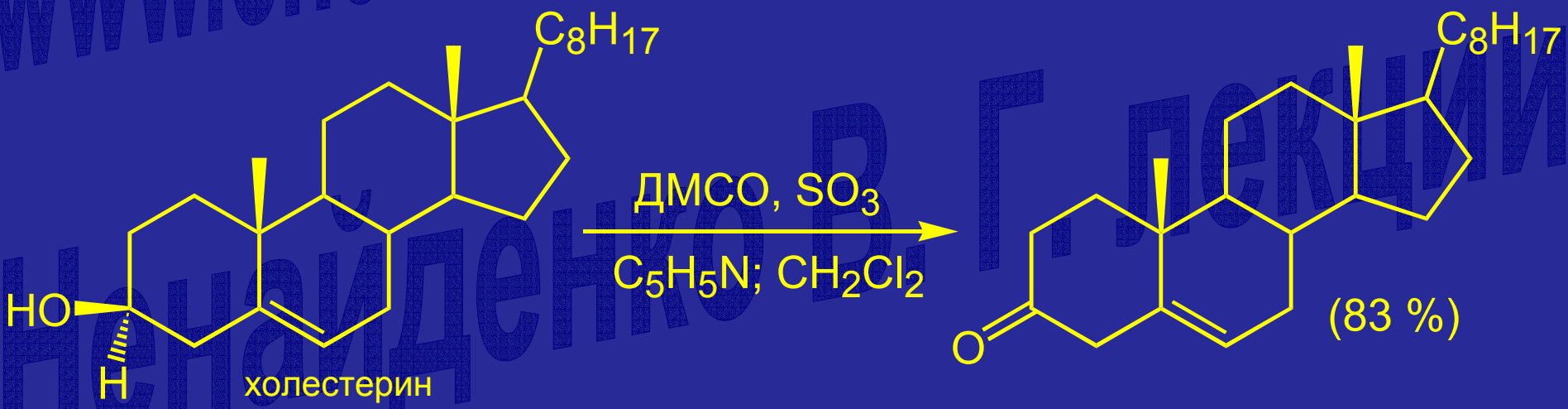
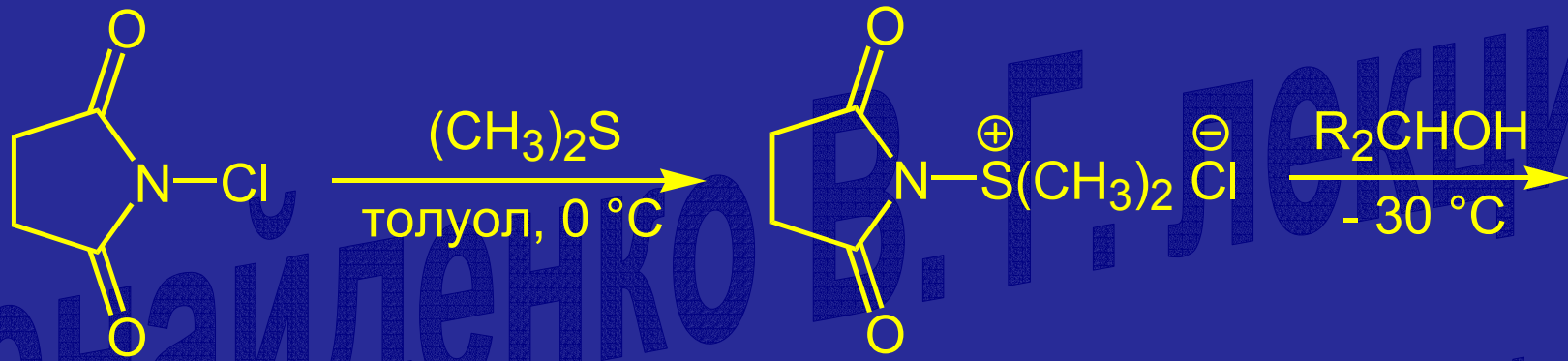


Алкоксисульфониевые соли

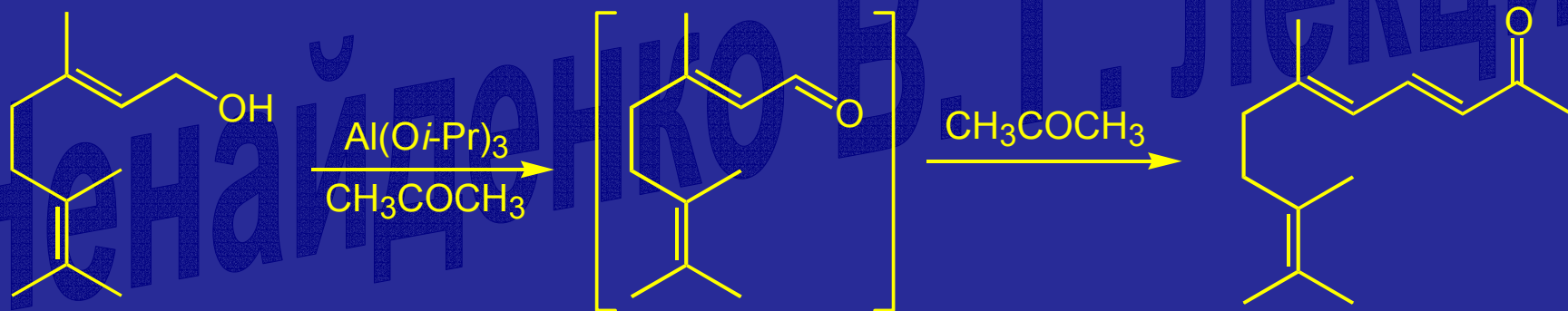
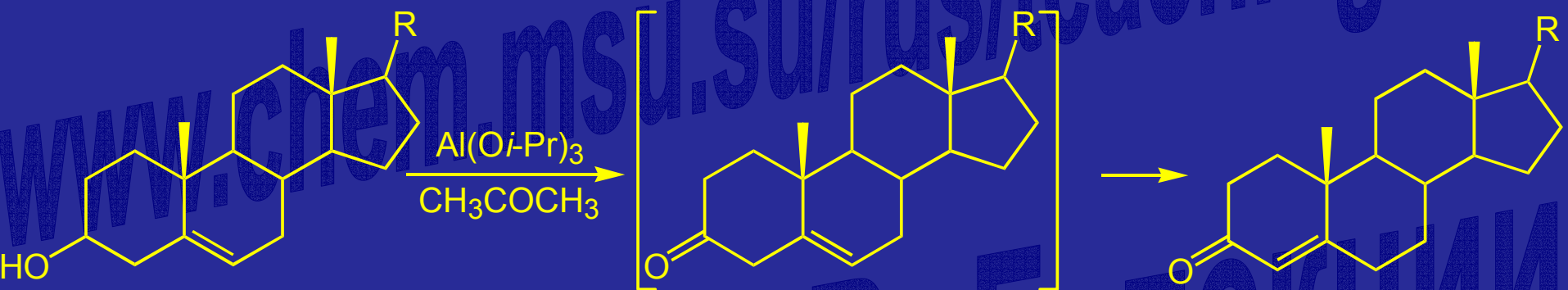
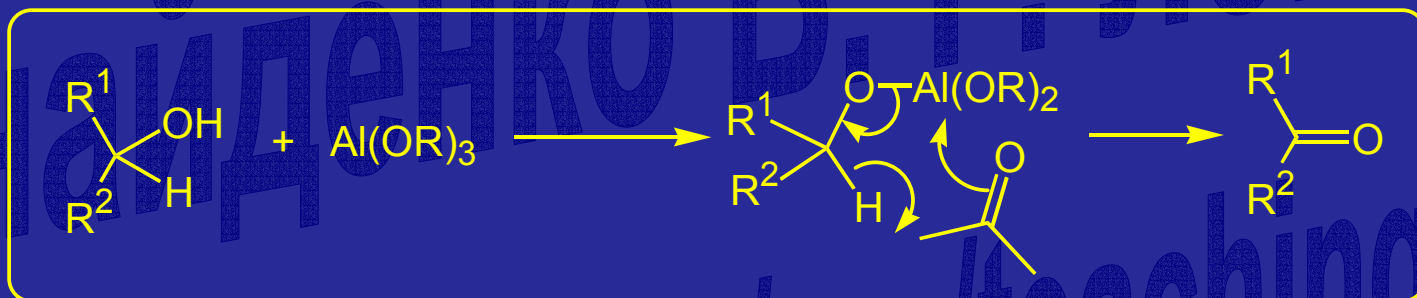


COCl_2 ClCOCOCI Ac_2O SO_3 DCC / H^+ P_2O_5 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$

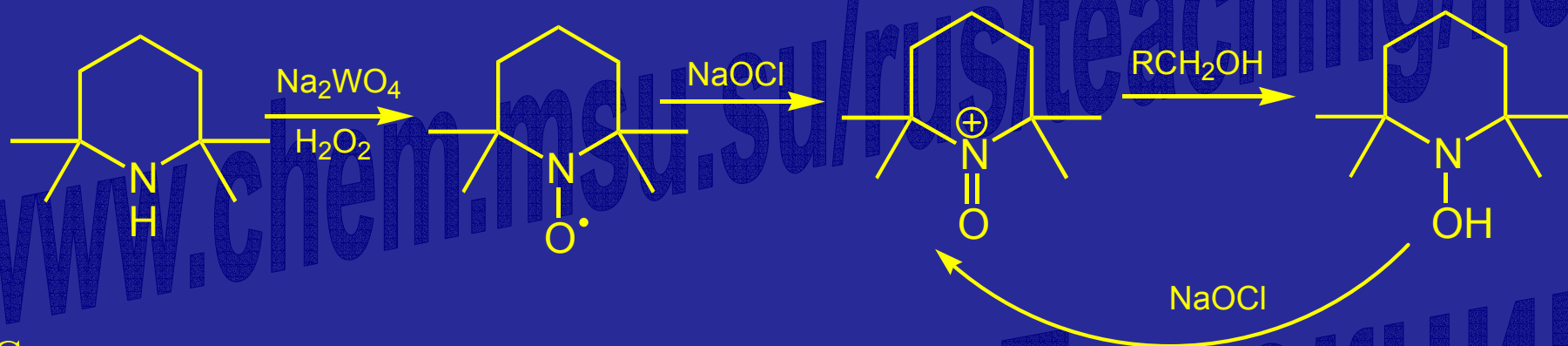
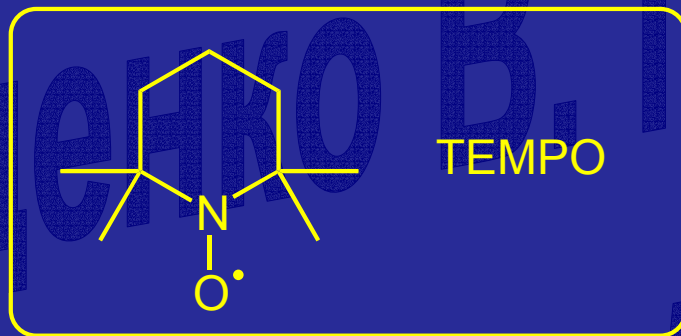




Окисление по Оппенауэру (Oppenauer)
восстановление по Мейервейну-Пондорфу-Верлею
(Meerwein-Ponndorf-Verley)



Окисление в присутствии TEMPO



Стандартные условия:

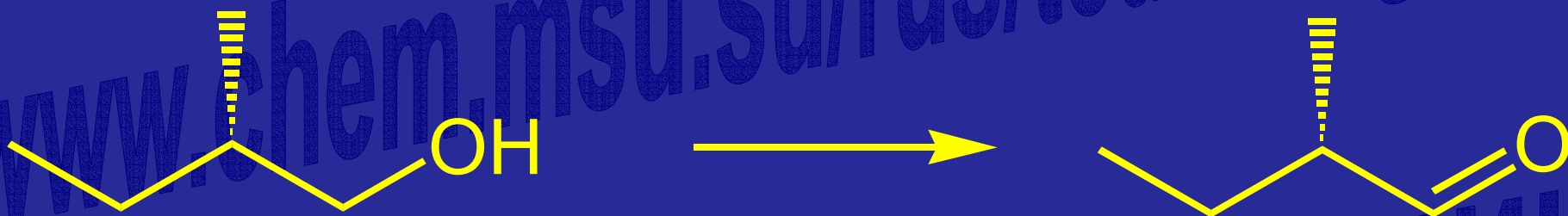
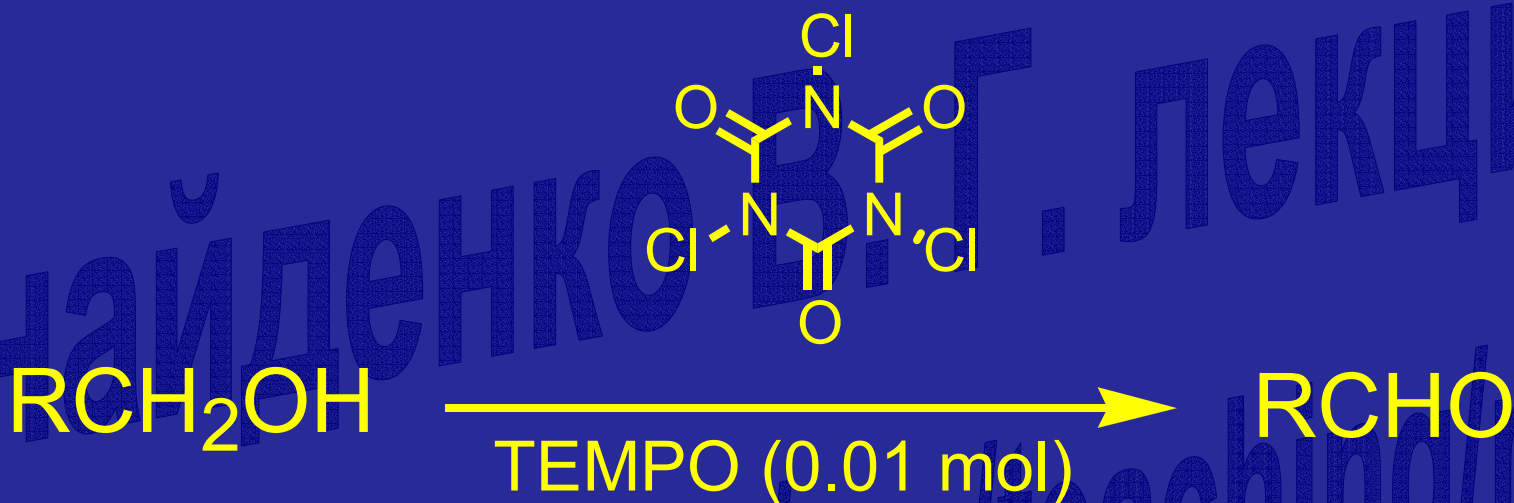
TEMPO 0.01-0.02 экв.

KBr- 0.05 экв. (используется как соокислитель)

NaOCl- $H_2O-CH_2Cl_2$ $0^\circ C$,

буфер $NaHCO_3$ (NaH_2PO_4) – pH 8.5-9.5

+ RCHO



Выходы 70-99%

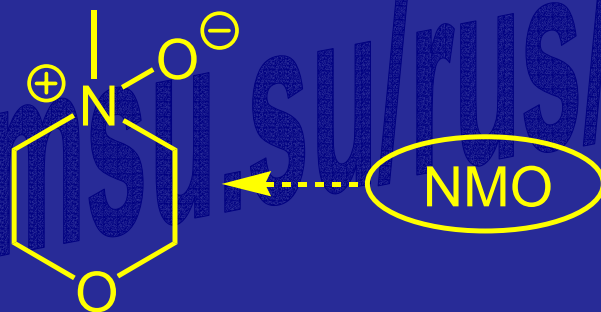
реакция проводится при комнатной температуре в CH_2Cl_2

Селективно окисляет первичные спирты в присутствии вторичных

$\text{Pr}_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$ ТРАР – Tetrapropylammonium perruthenate

Выходы 60-97%

Реакция проводится при комнатной температуре в CH_2Cl_2
ТРАР катализатор 1%, окислитель NMO N-methylmorpholine oxide

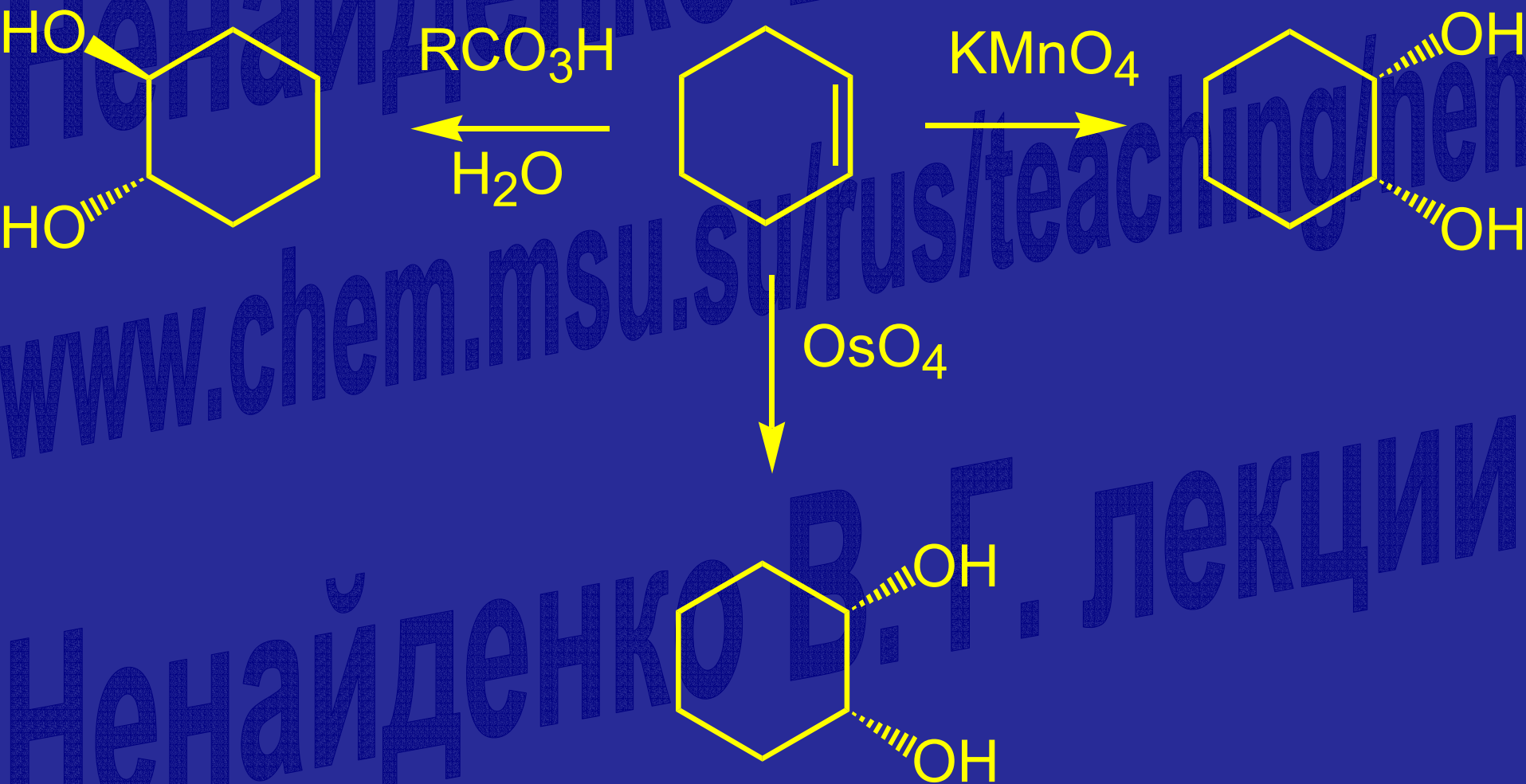


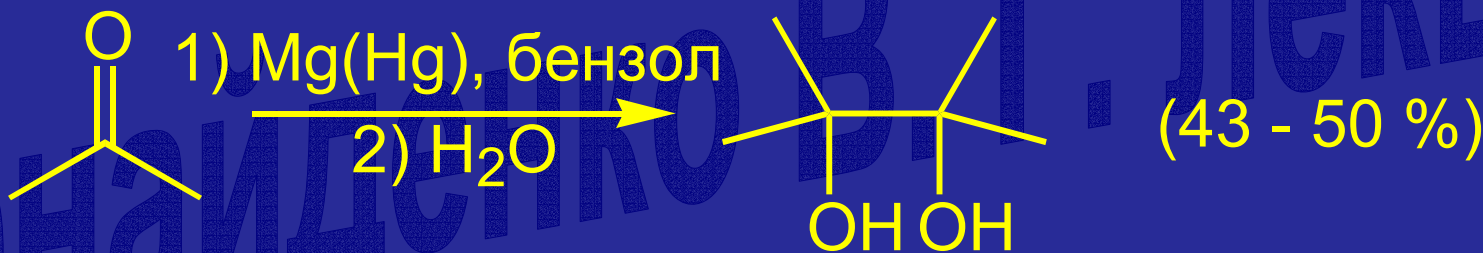
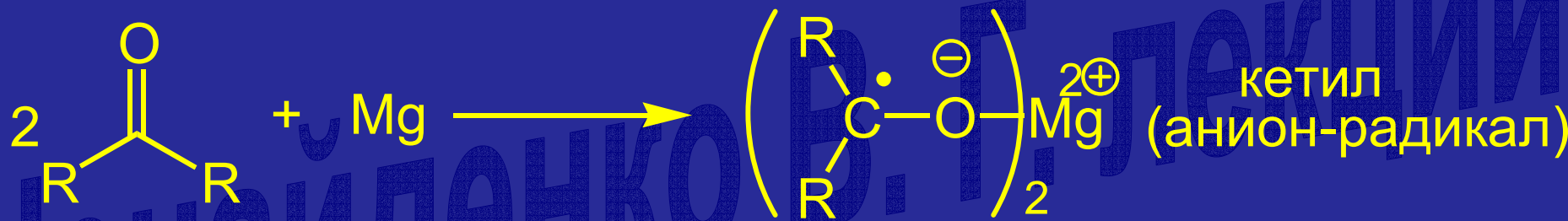
необходимо связывать воду в процессе реакции (молекулярные сита)

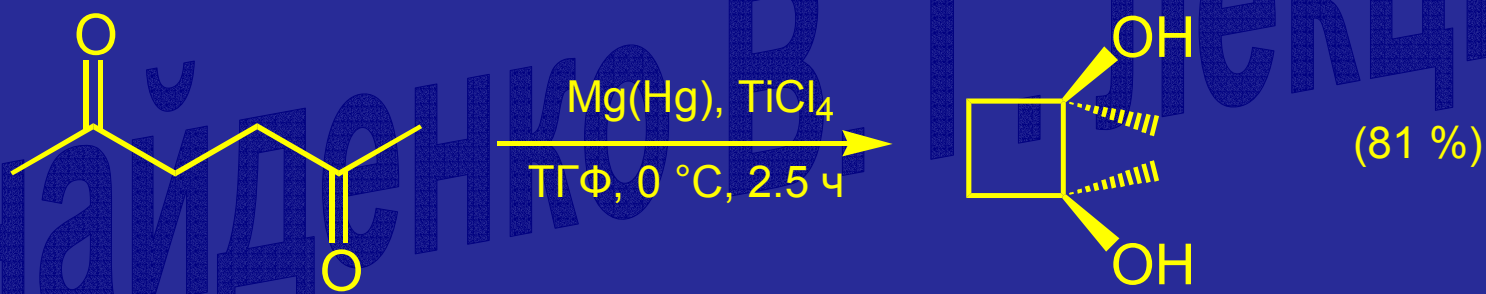
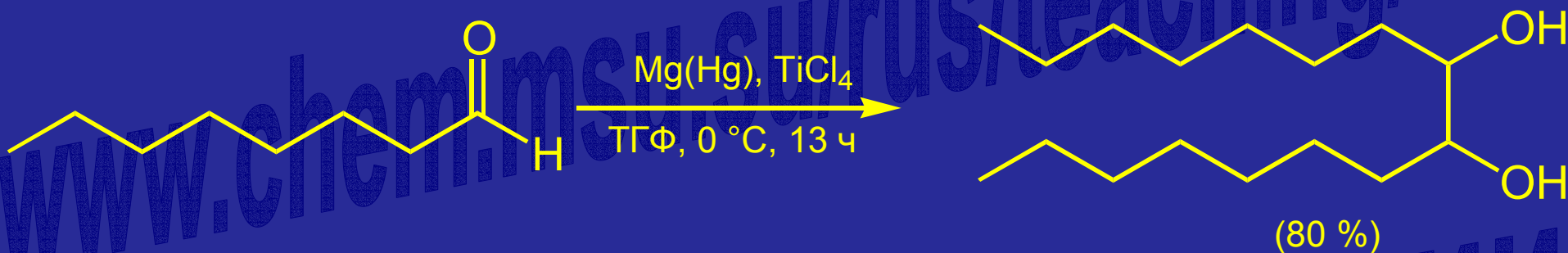


аналогично окисляются вторичные и непредельные спирты

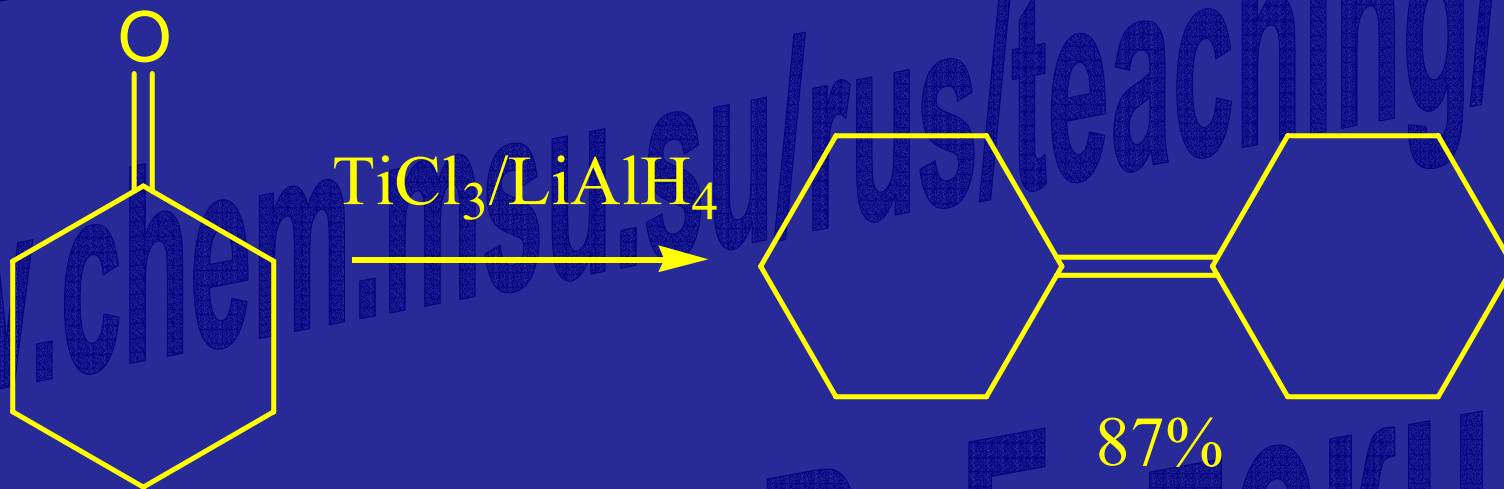
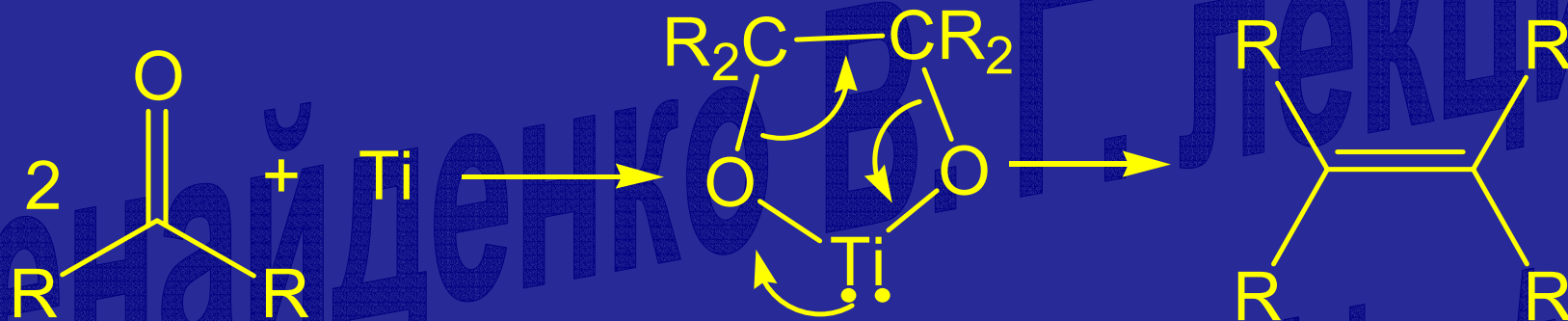
Диолы

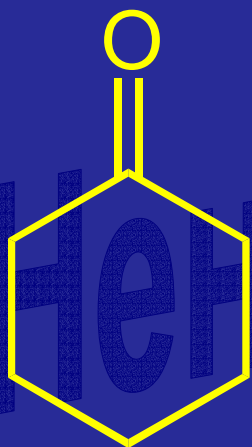






Реакция МакМурри (McMurry)





1) $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$; TГФ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$
2) Me_3SiCl ; TГФ; $-78\text{ }^\circ\text{C}$

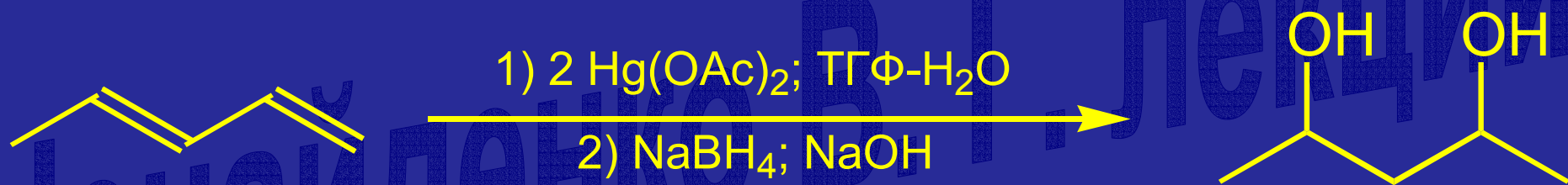
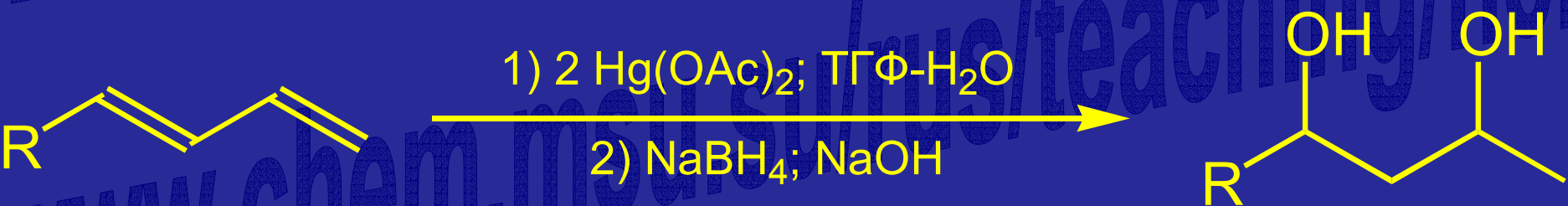


1) B_2H_6 ; TГФ

2) $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2$; MeONa ; MeOH



(81 %)



(79 %)



Реакция Кори-Уинтера

