

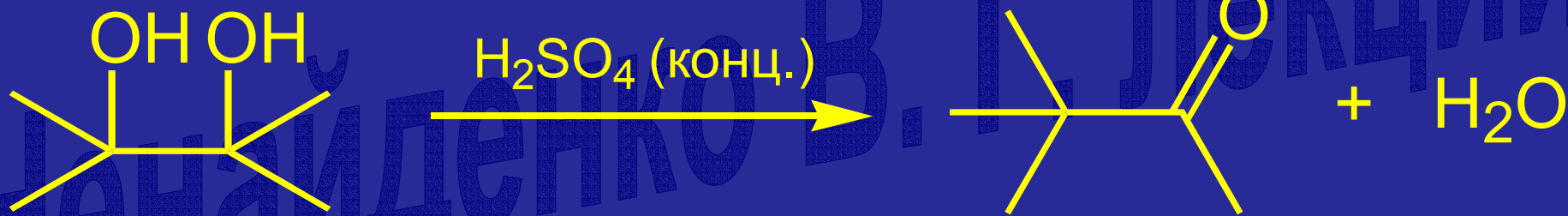
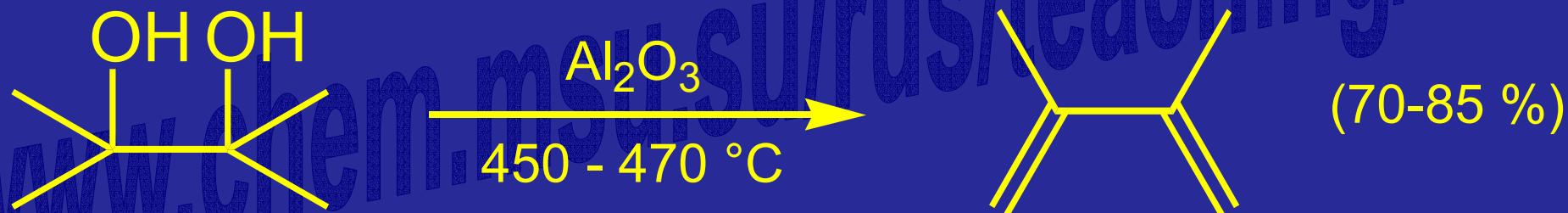
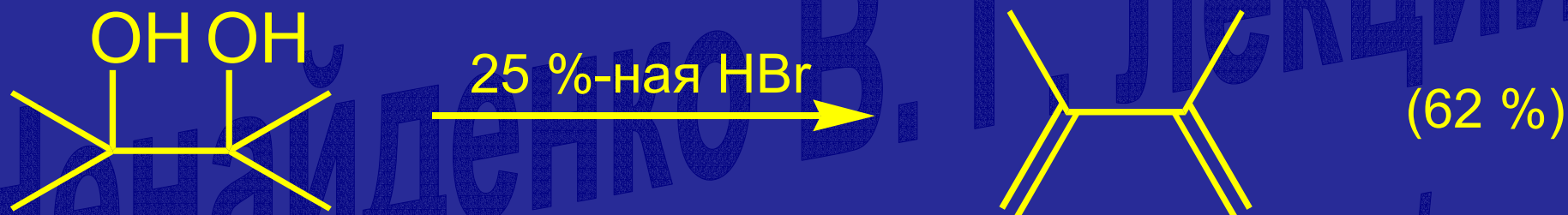
Лекция 23

Диолы. Простые эфиры. Эпоксиды

- ◆ Repetitio est mater studiorum
- ◆ Повторение – мать учения

- ◆ Свойства: окисление, ацилирование, дегидратация. Окислительное расщепление 1,2-диолов (йодная кислота, тетраацетат свинца). Пинаколиновая перегруппировка.
- ◆ Простые эфиры. Методы получения: реакция Вильямсона, алкоксимеркурирование алкенов, межмолекулярная дегидратация спиртов. Свойства простых эфиров: образование оксониевых солей, расщепление кислотами. Гидропероксиды. Получение и свойства галогенэфиров. Краун-эфиры. Получение и применение в синтетической практике.
- ◆ Оксираны. Способы получения. Асимметрическое эпоксицирование аллиловых спиртов по Шарплессу. Раскрытие цикла под действием нуклеофильных агентов в кислых и основных условиях. Дезоксигенирование под действием трифенилфосфина.

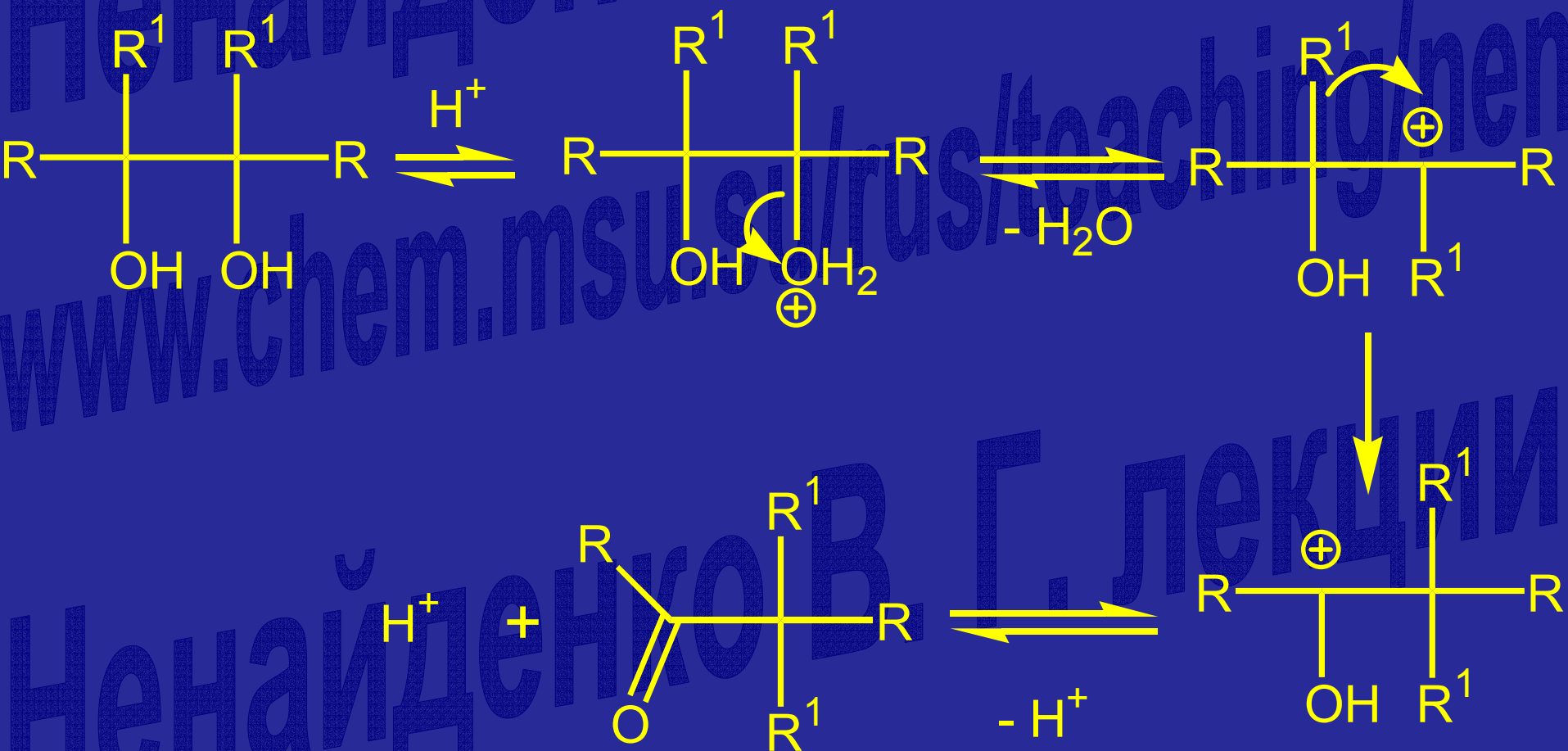
Дегидратация диолов

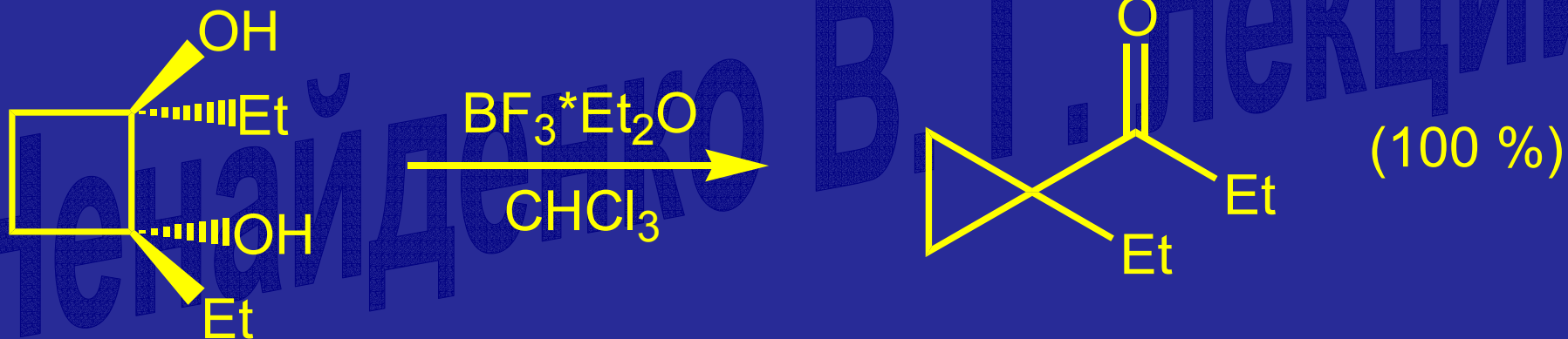
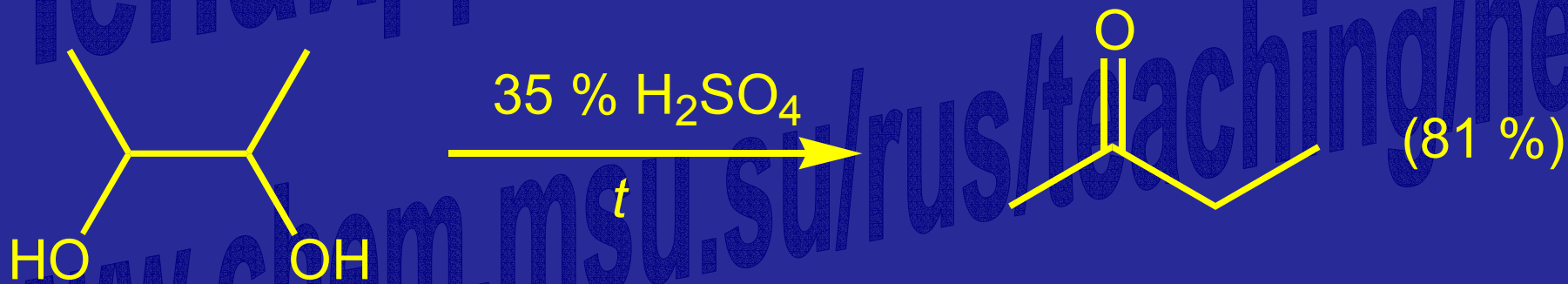
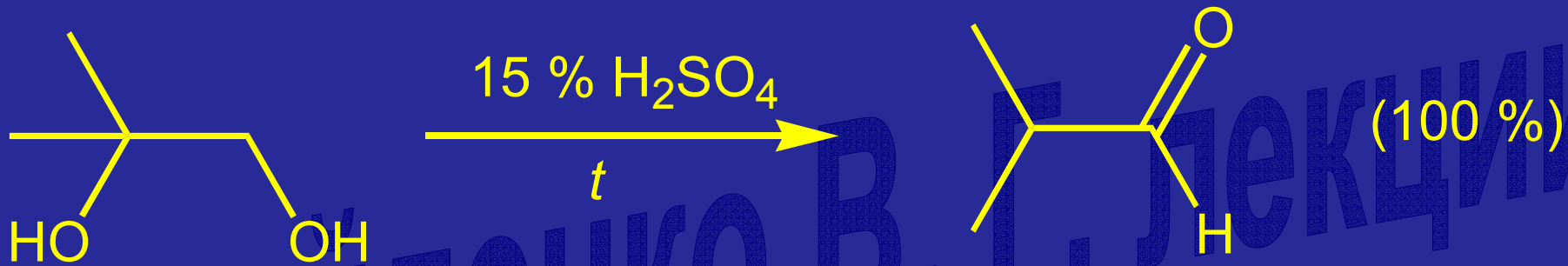


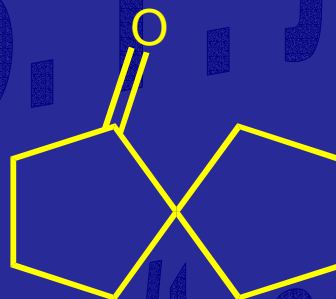
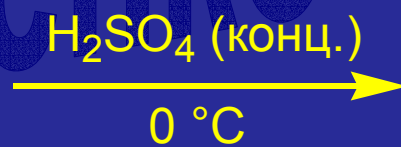
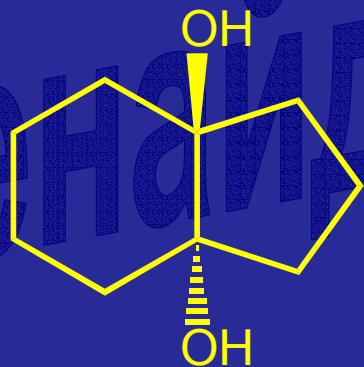
пинакон

пинаколин

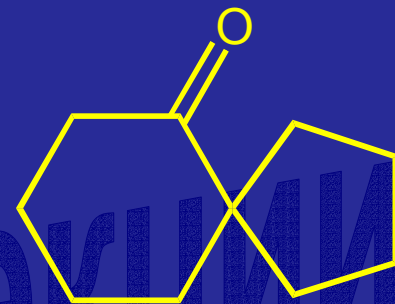
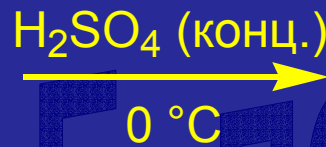
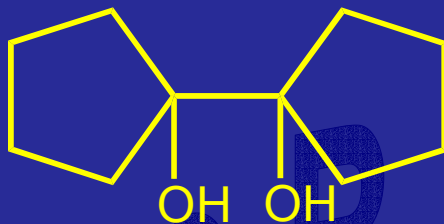
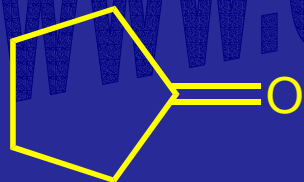
Пинаколиновая перегруппировка





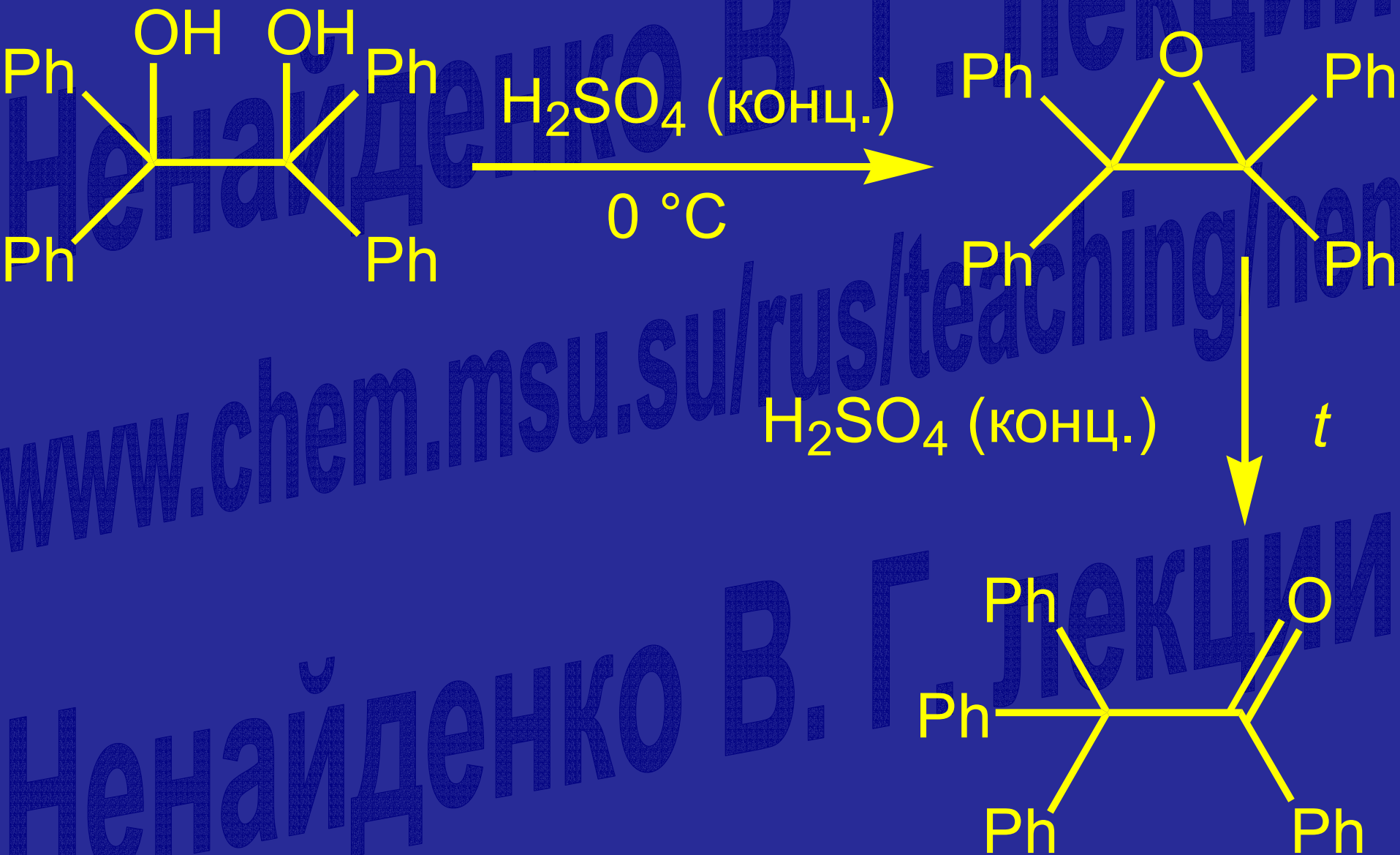


(100 %)

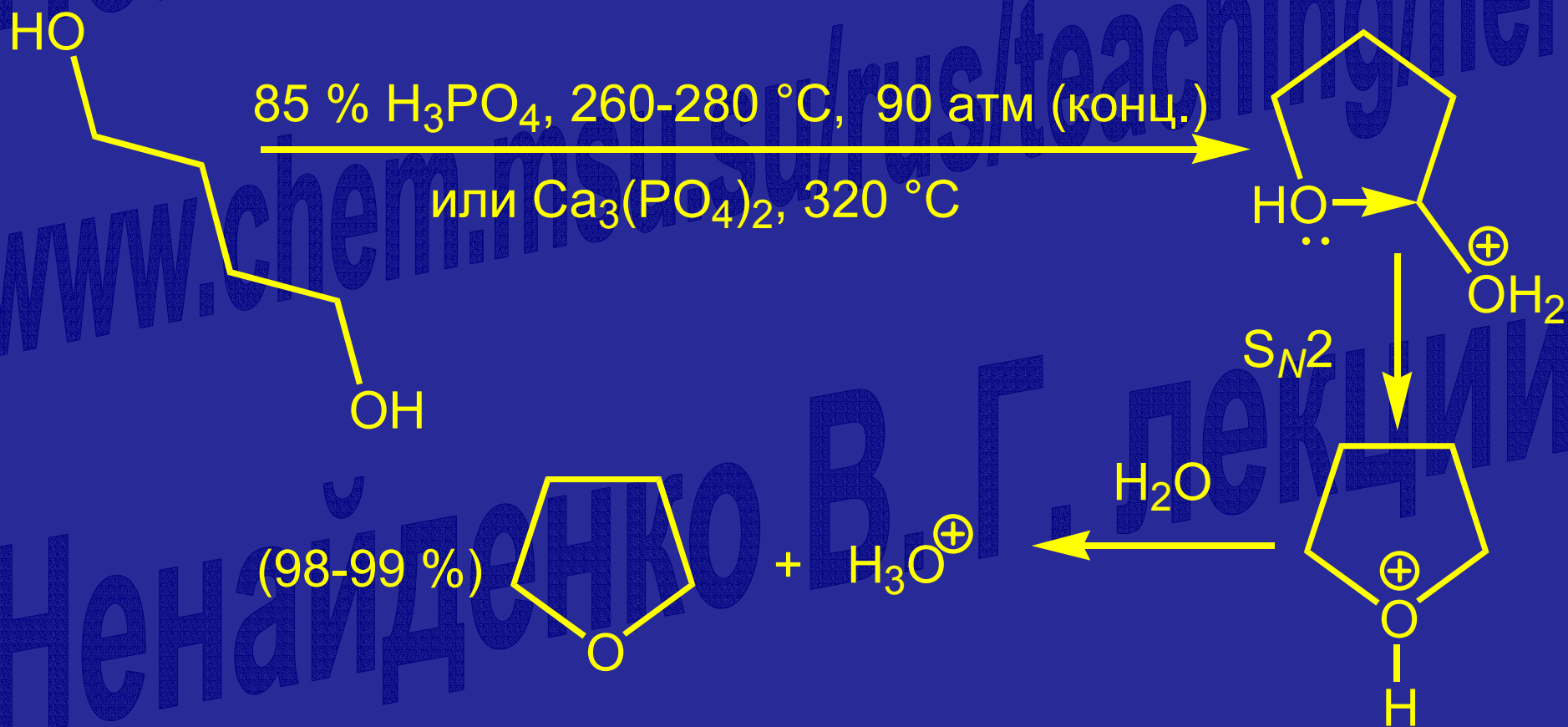
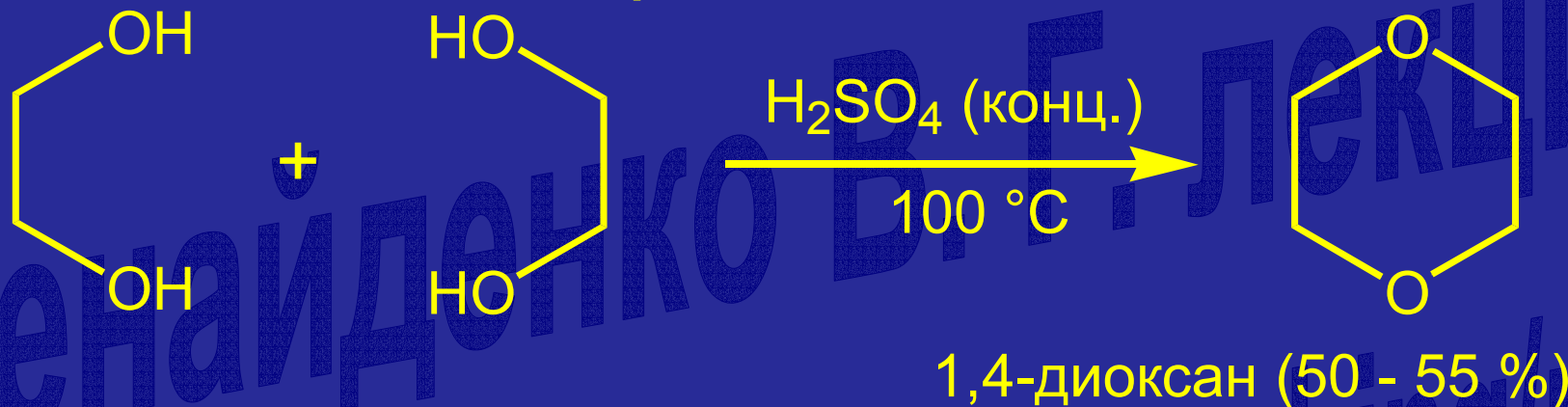


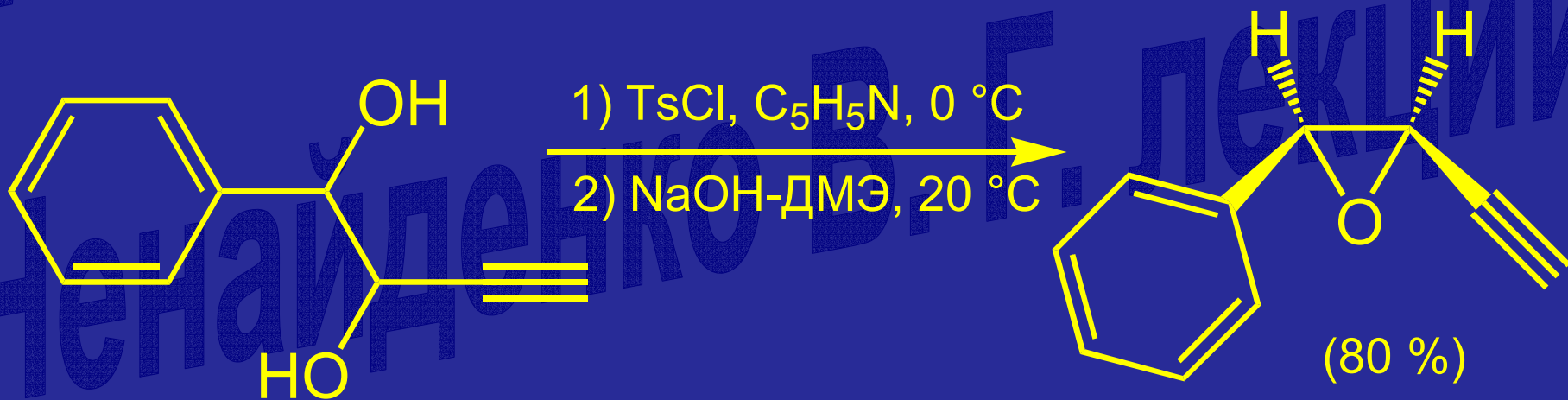
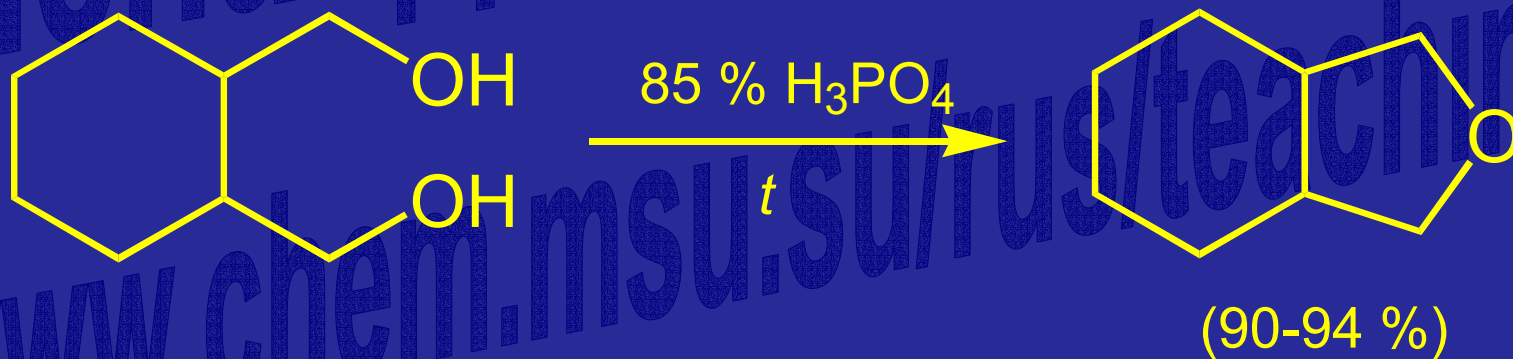
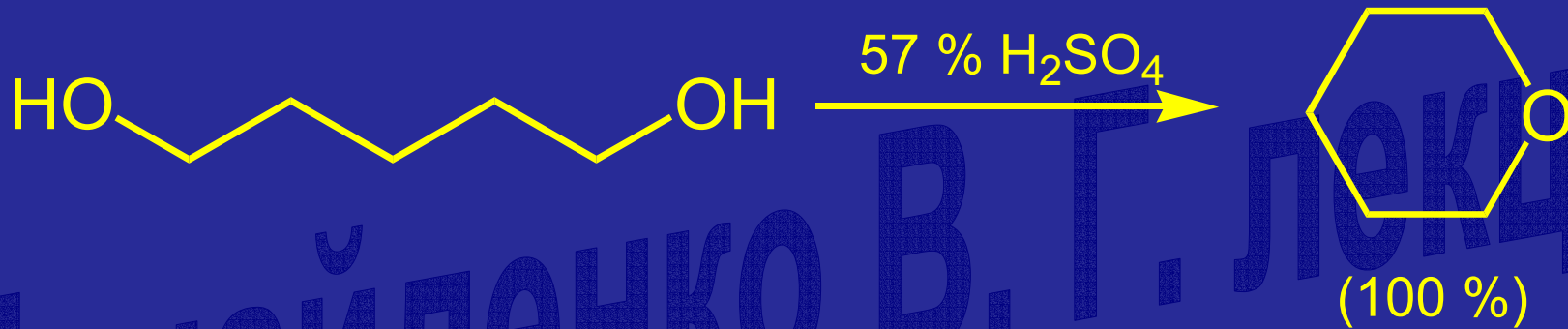
спиро[4,5]-деканон-6

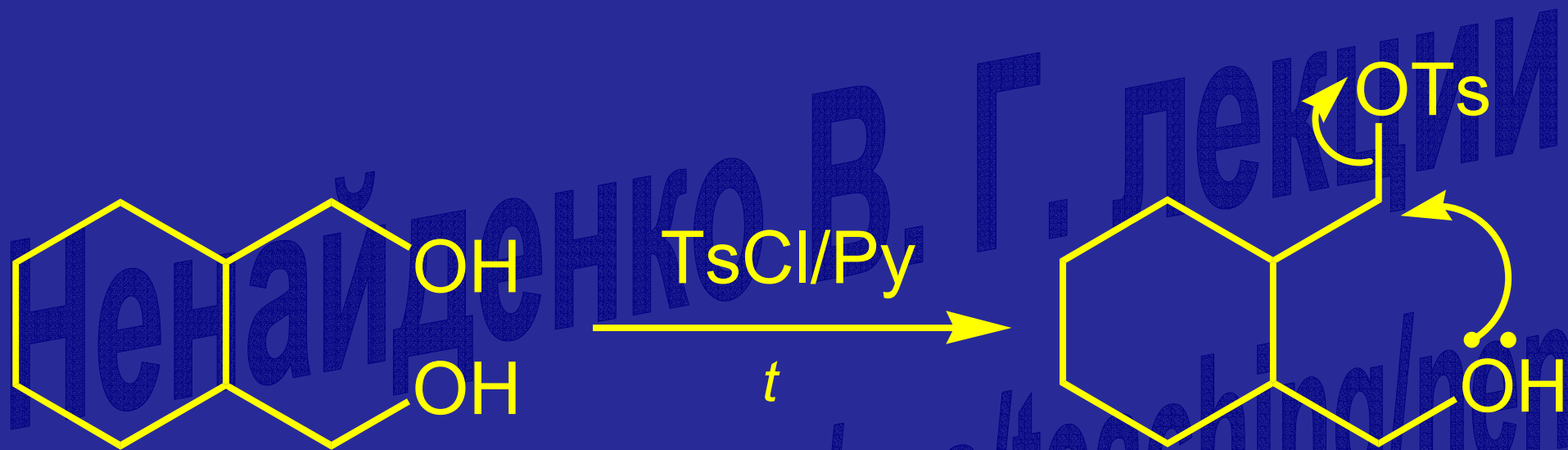
Побочно могут образовываться эпоксиды



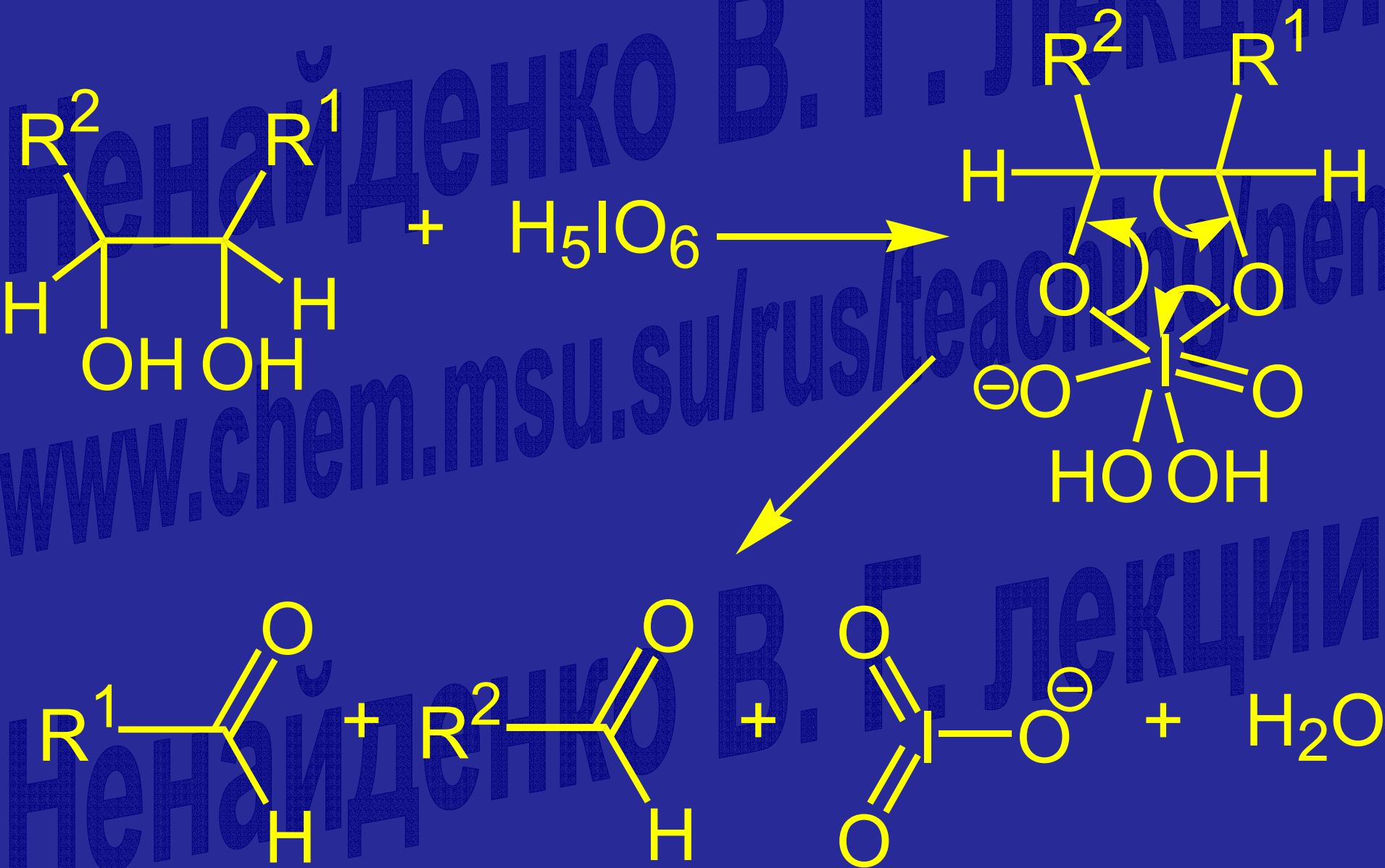
Дегидратация 1,ω-дио́лов



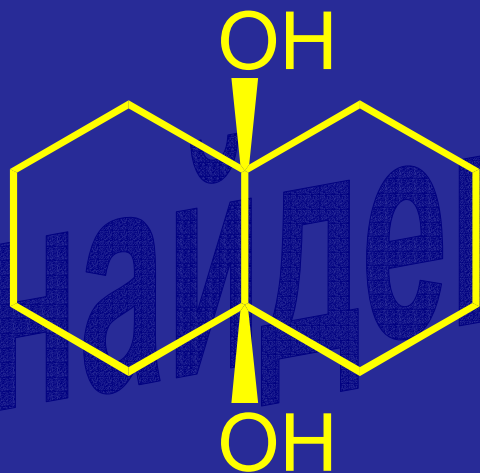




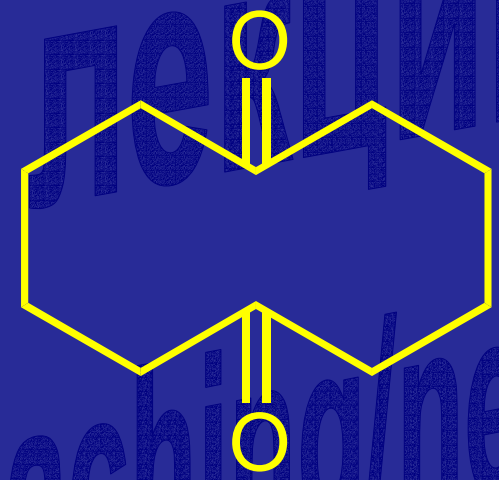
Окислительное расщепление 1,2-диолов



Расщепляются только цис-диолы



H_5IO_6

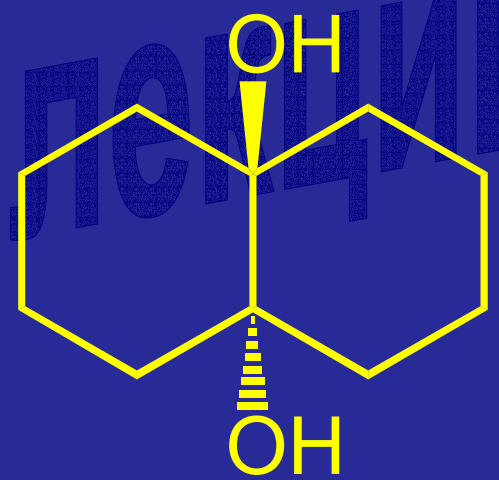


~~H_5IO_6~~



задание на дом

как получить из нафталина?

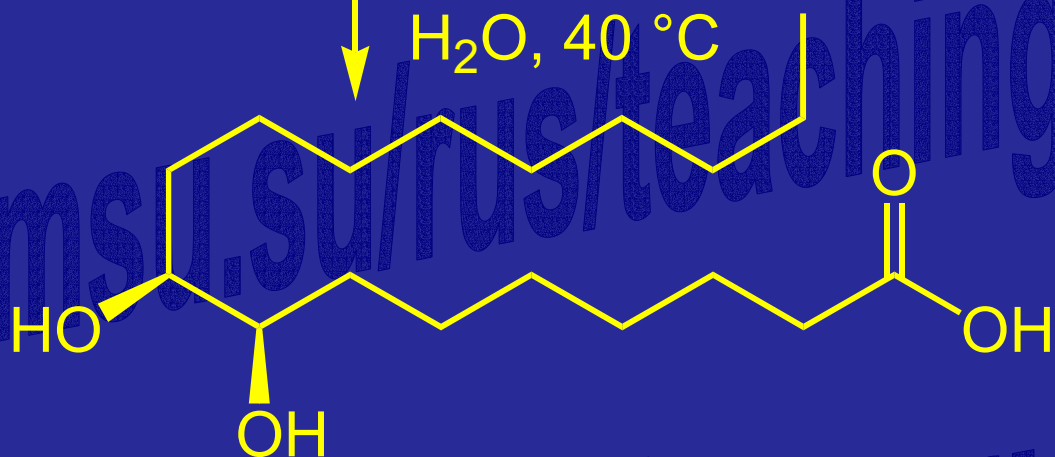


олеиновая кислота



KMnO_4

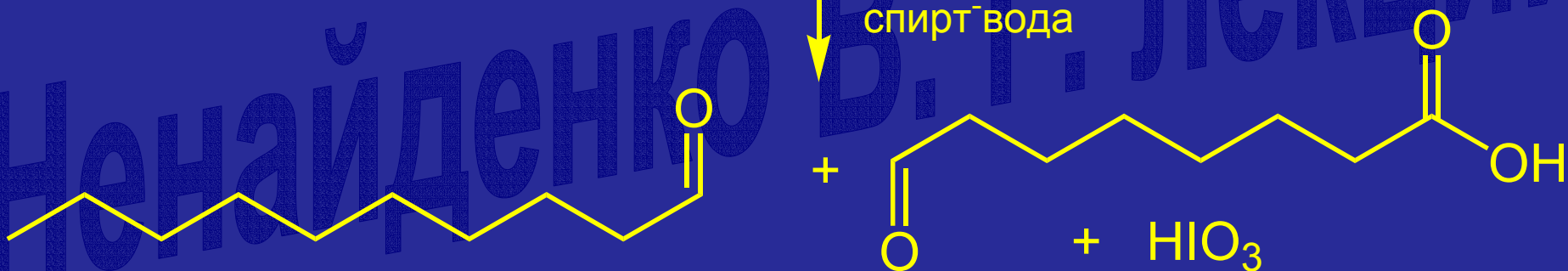
H_2O , 40°C



эритродиол

H_5IO_6

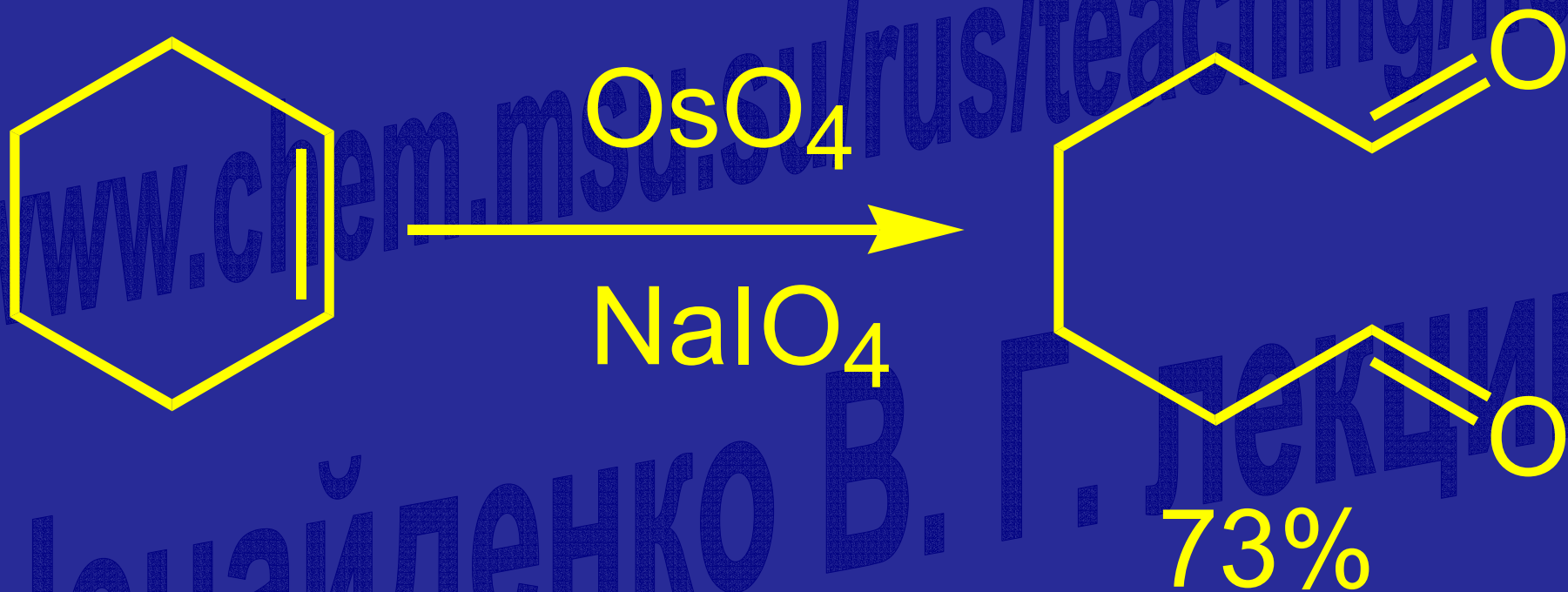
спирт-вода

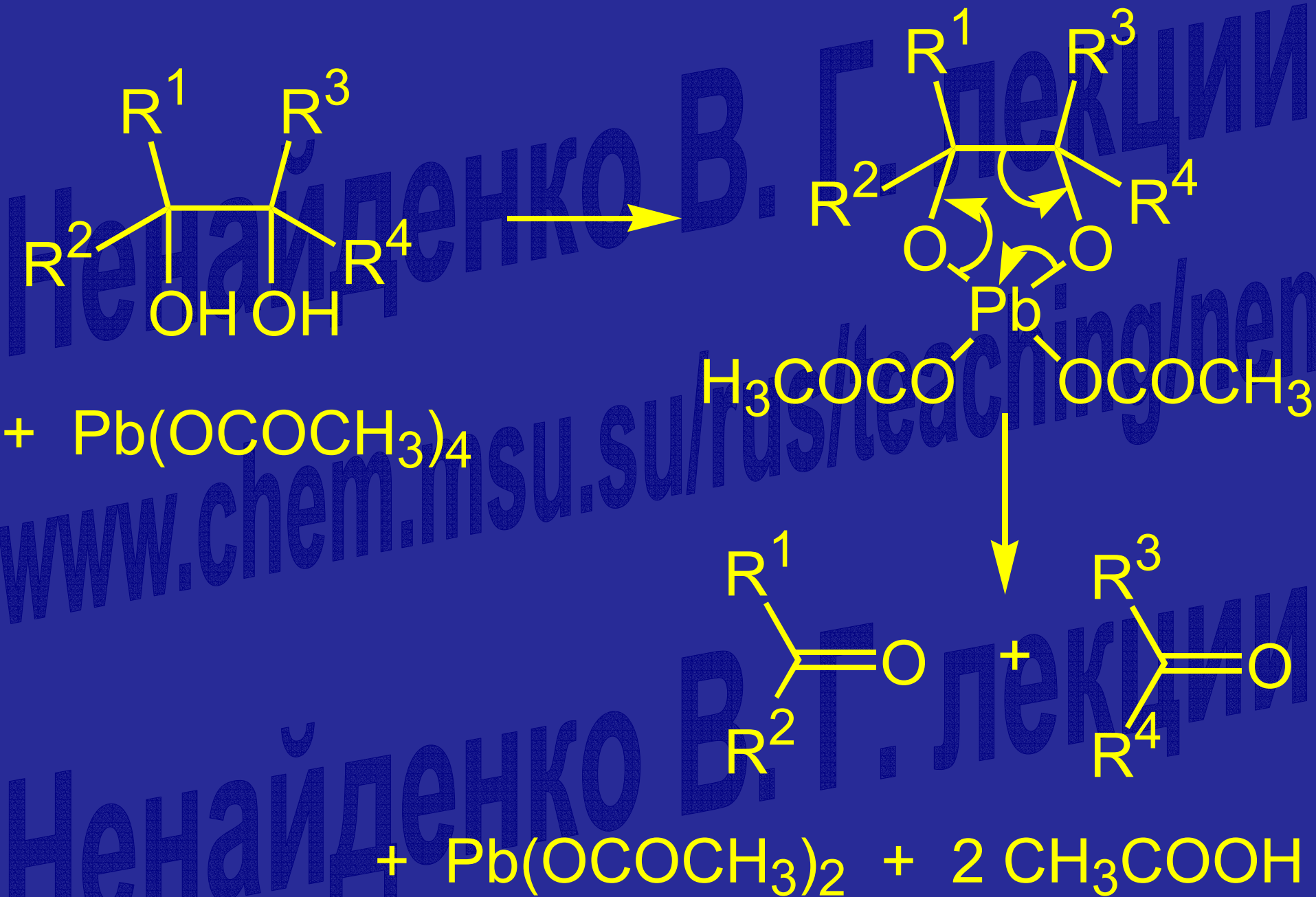


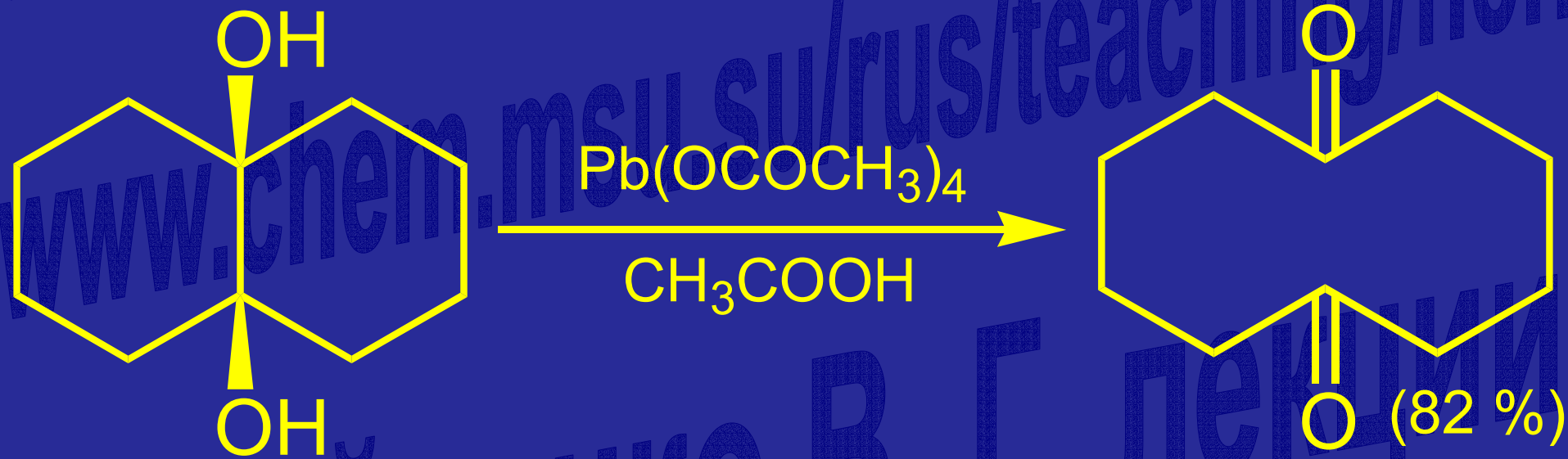
Диол можно не выделять

(бинарные окислительные системы – $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$, $\text{KMnO}_4/\text{NaIO}_4$)

Метод альтернативный озонолизу



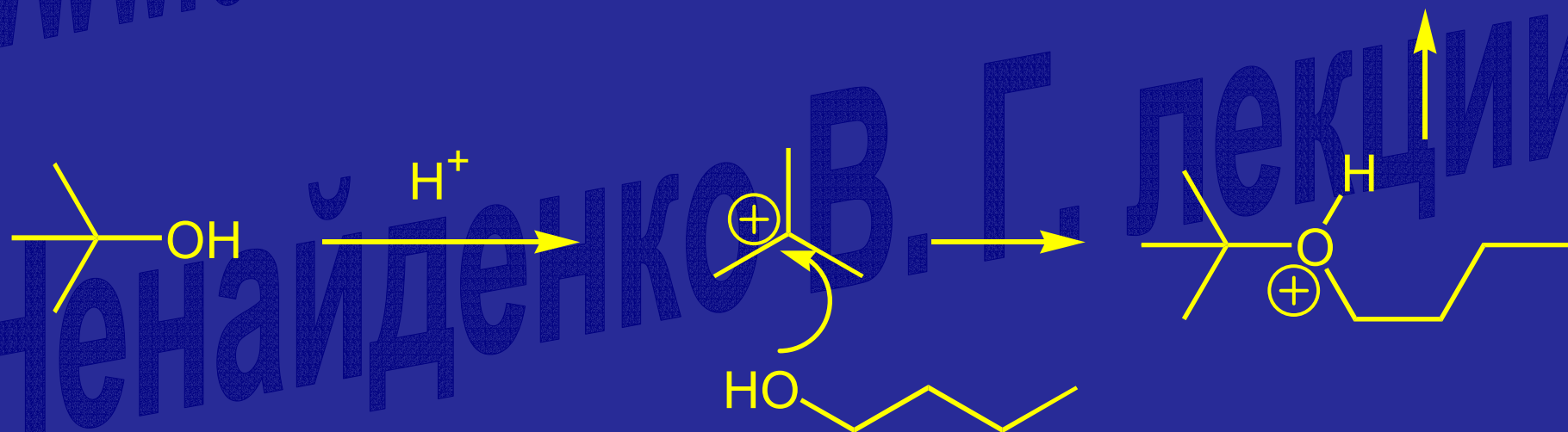
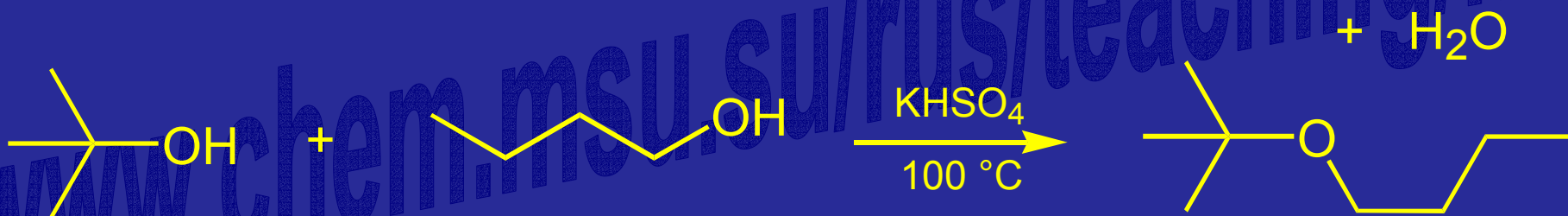
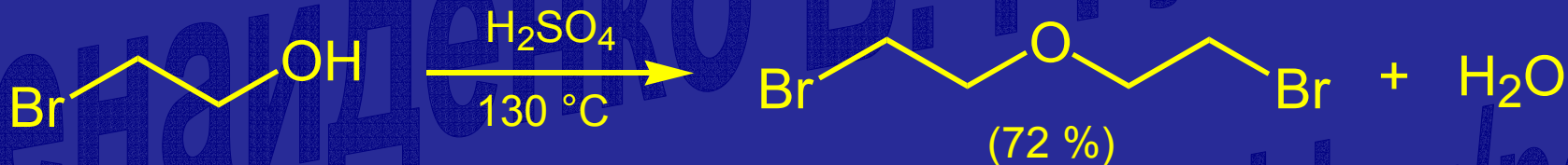




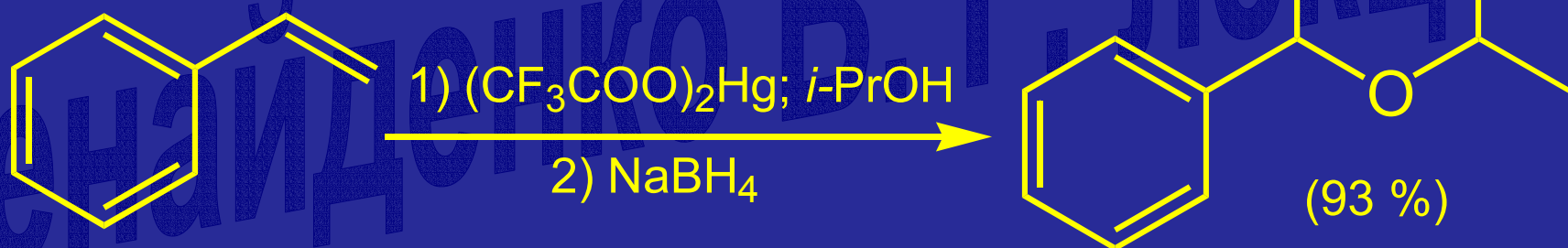
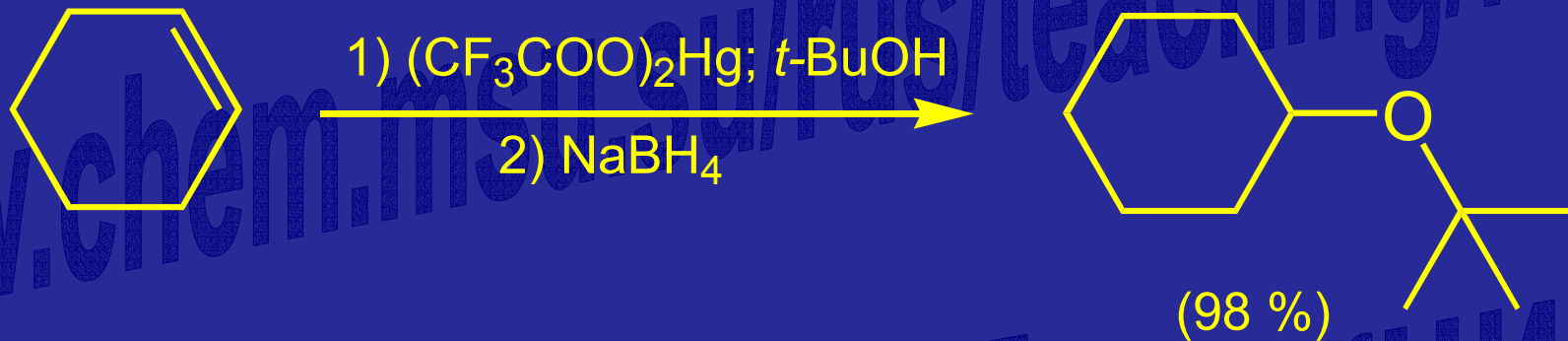
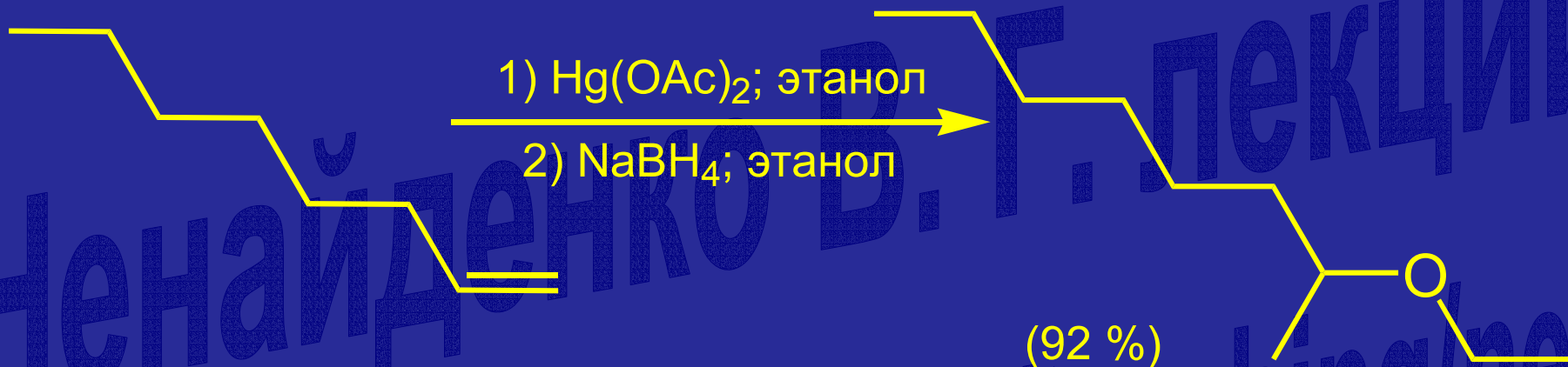
Транс-диол окисляется медленнее

Методы получения простых эфиров

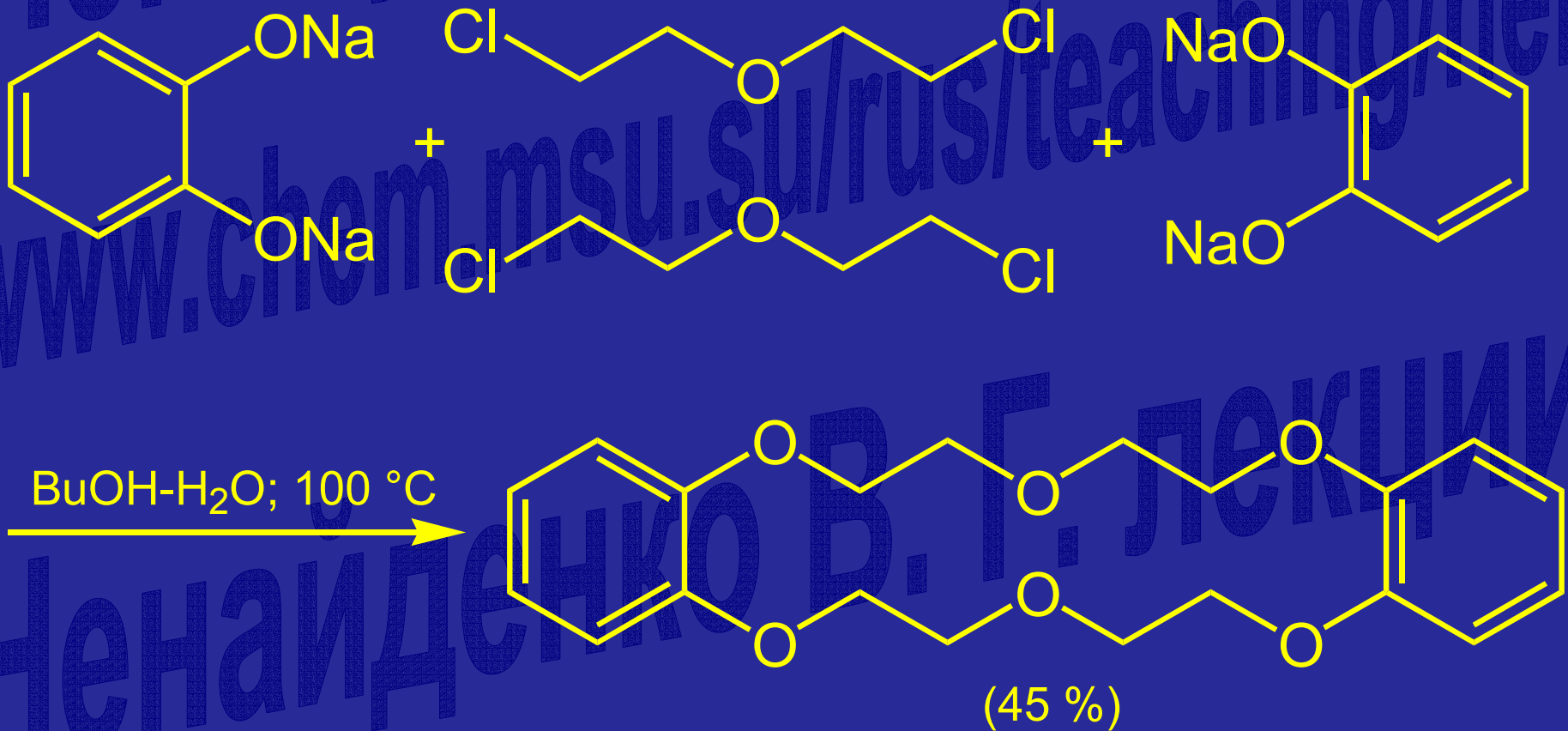
Дегидратация в кислой среде



Алкоксимеркурирование

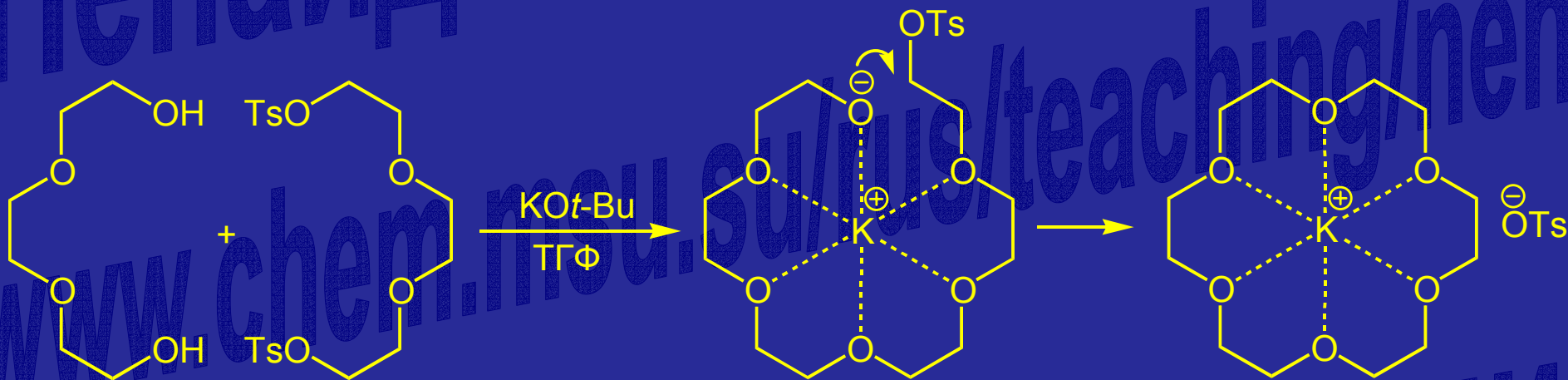


Реакция Вильямсона

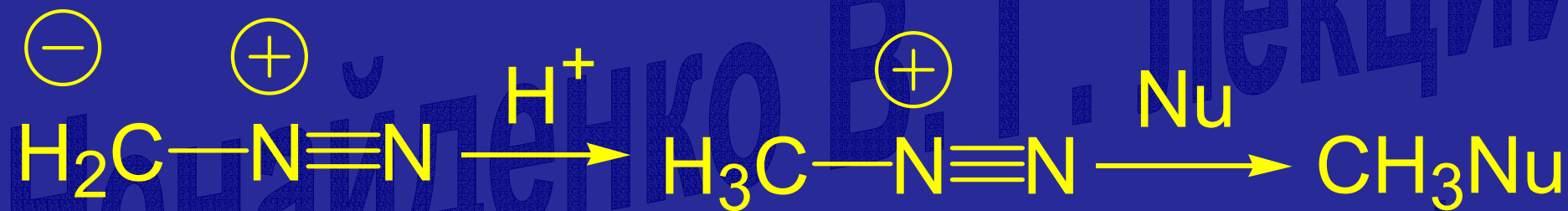




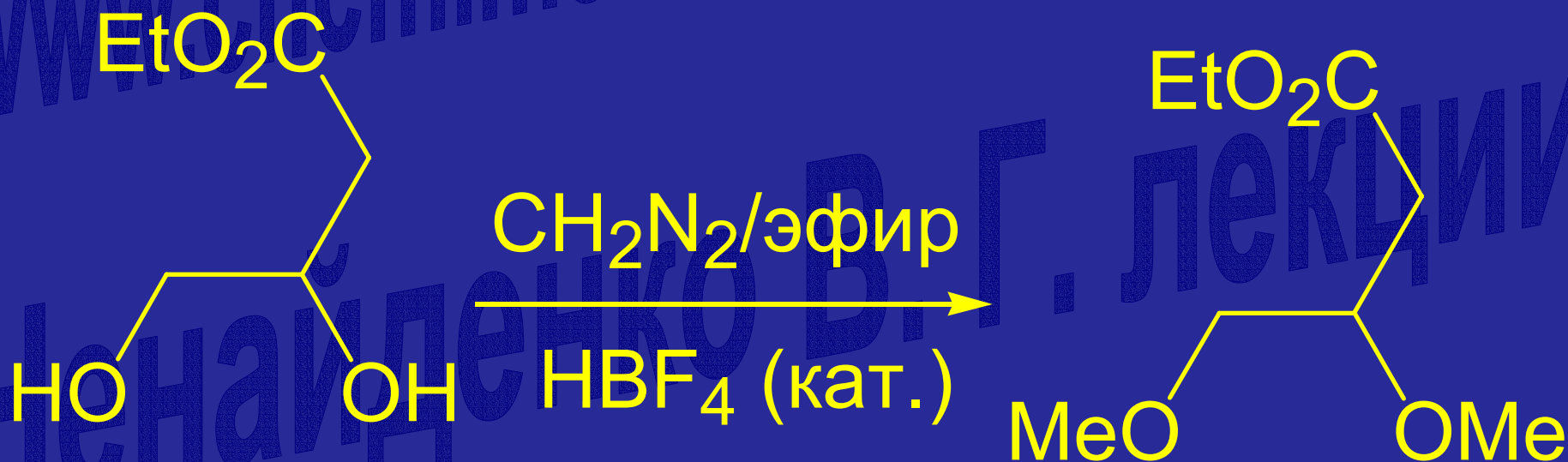
Темплатный синтез



Метилирование диазометаном



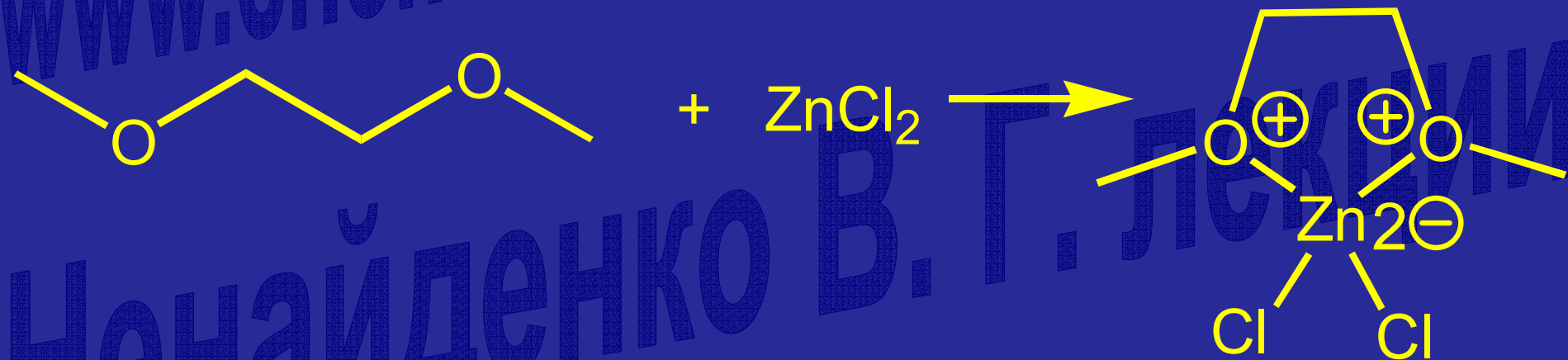
↑
супер-нуклеофуг



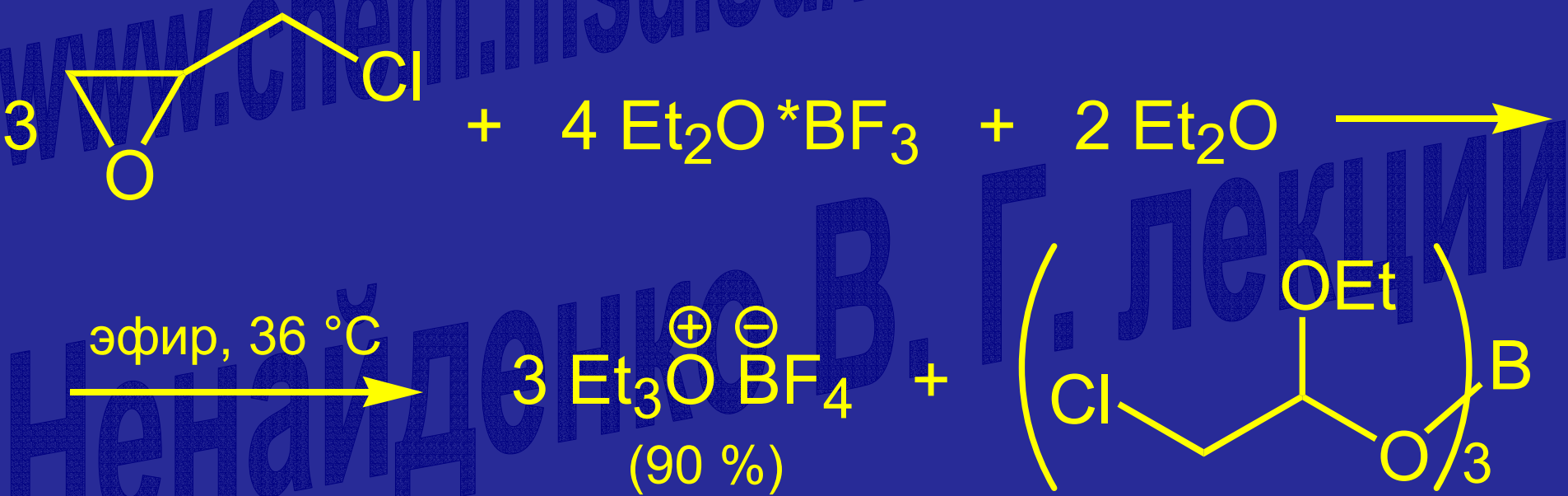
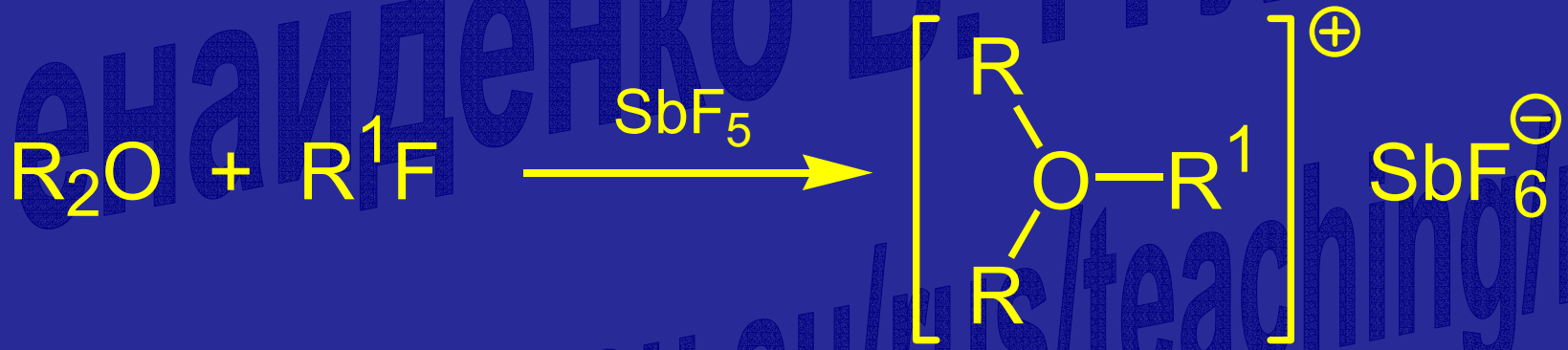
Комплексы с кислотами Льюиса (эфираты)



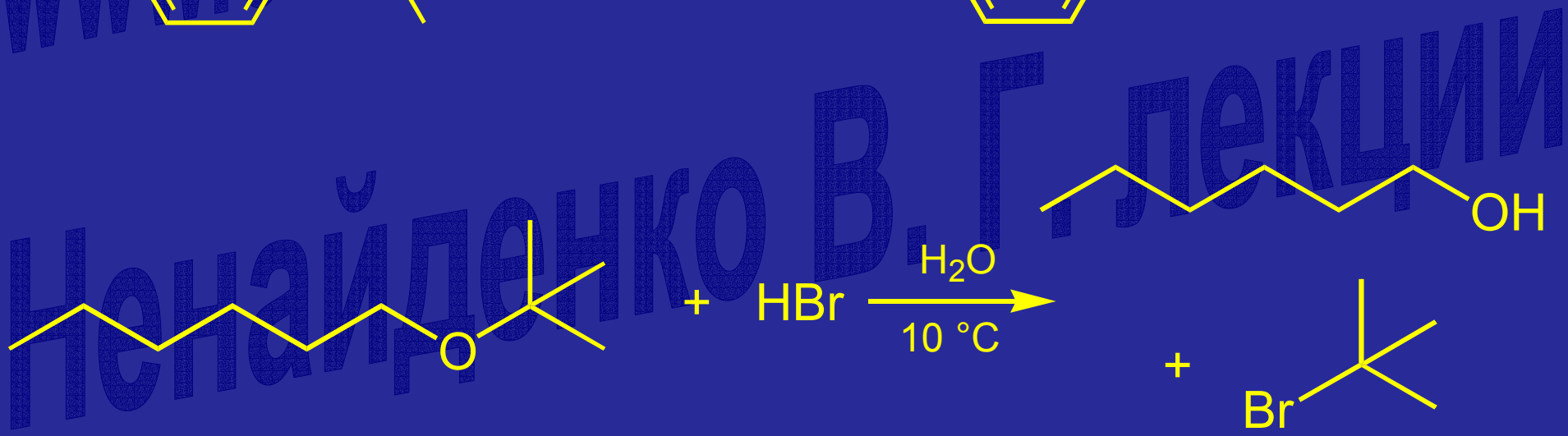
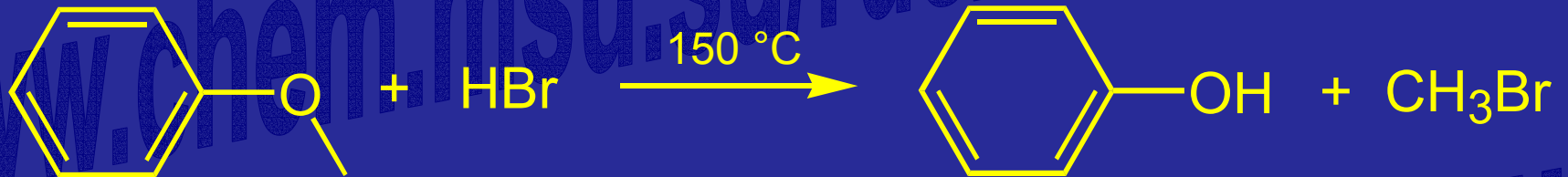
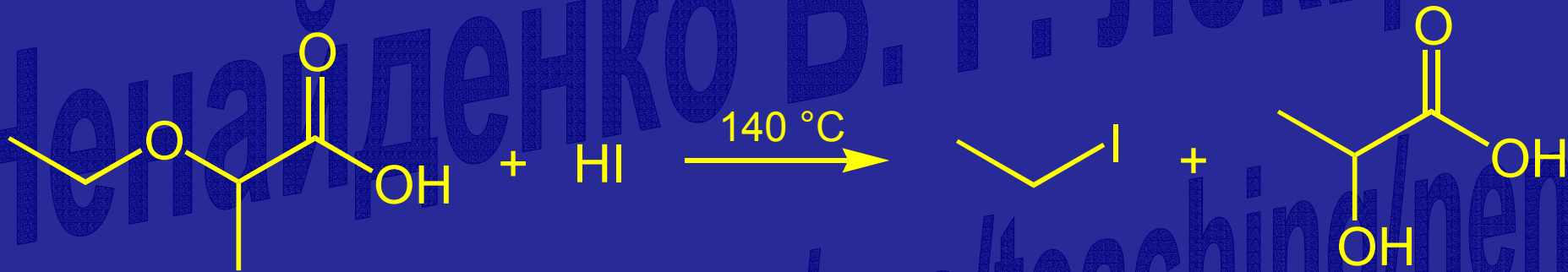
перегоняется
без разложения

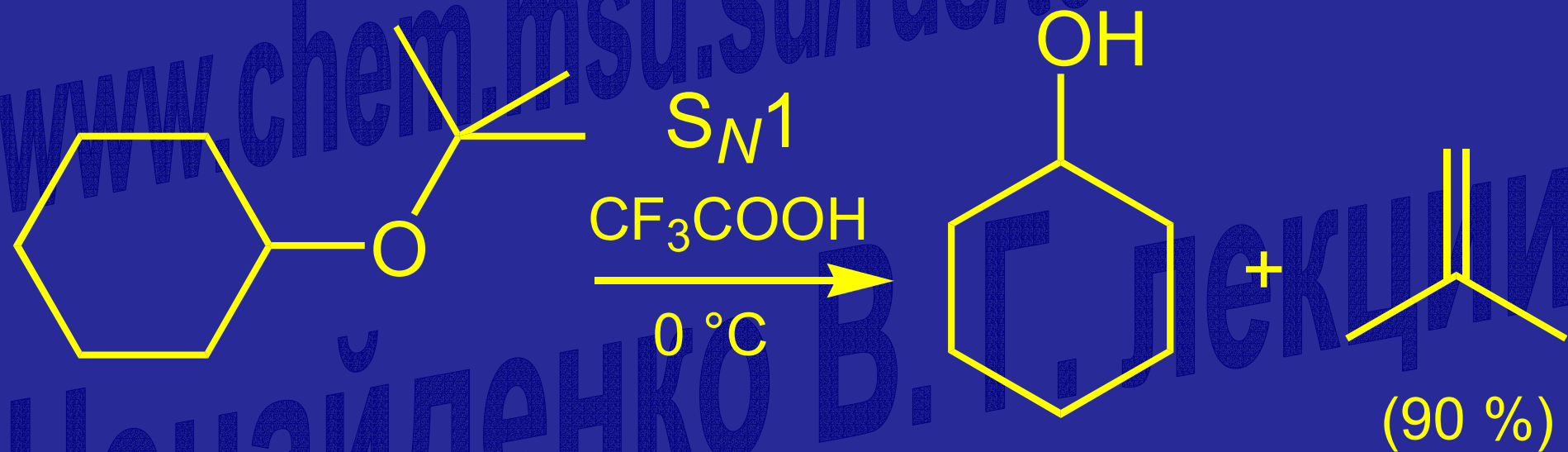
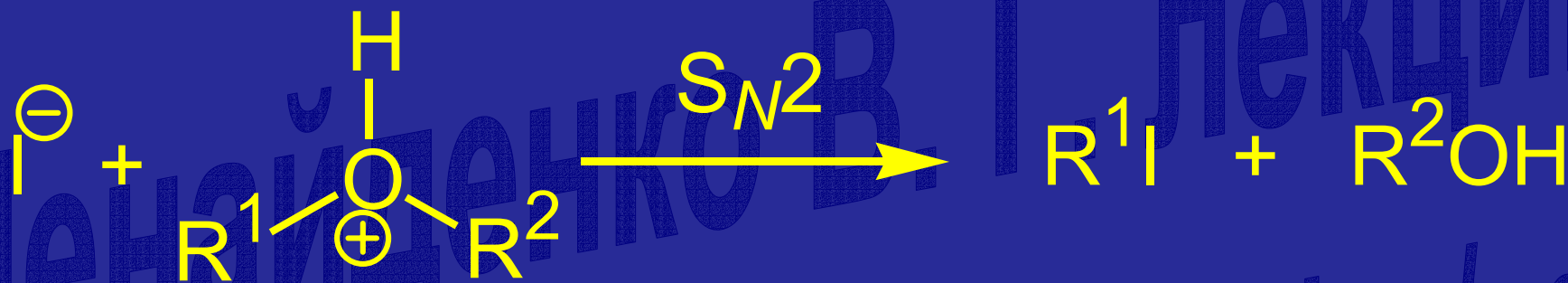


Триалкилоксониевые соли - мощнейшие алкилирующие агенты

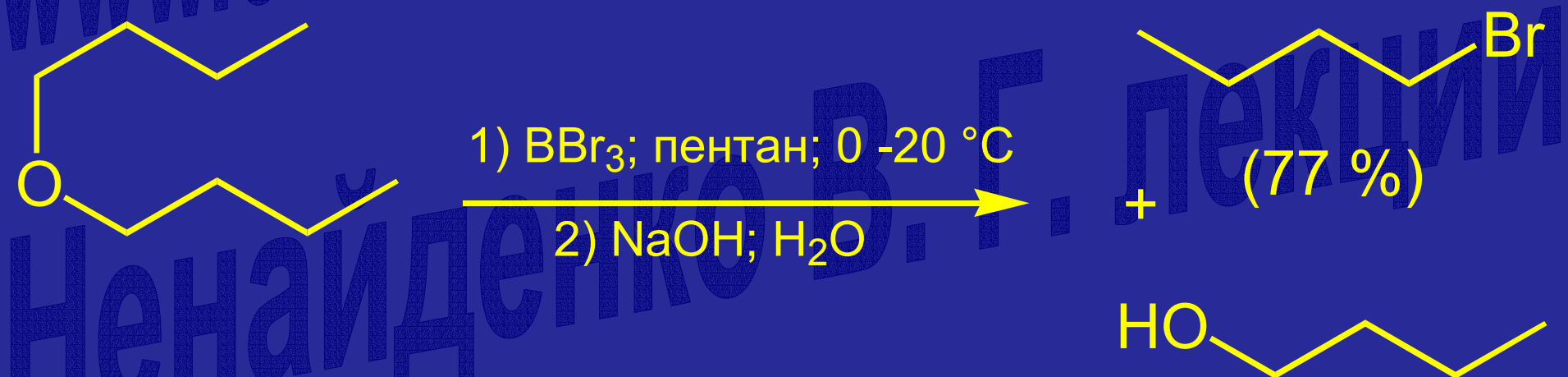
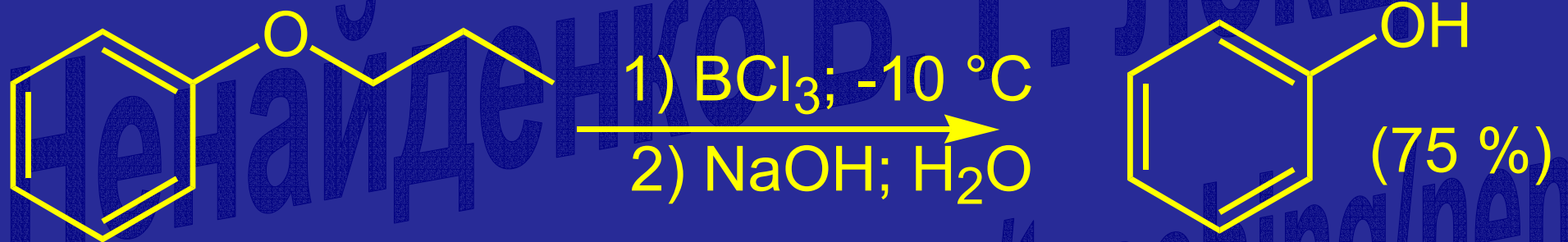


Расщепление эфиров

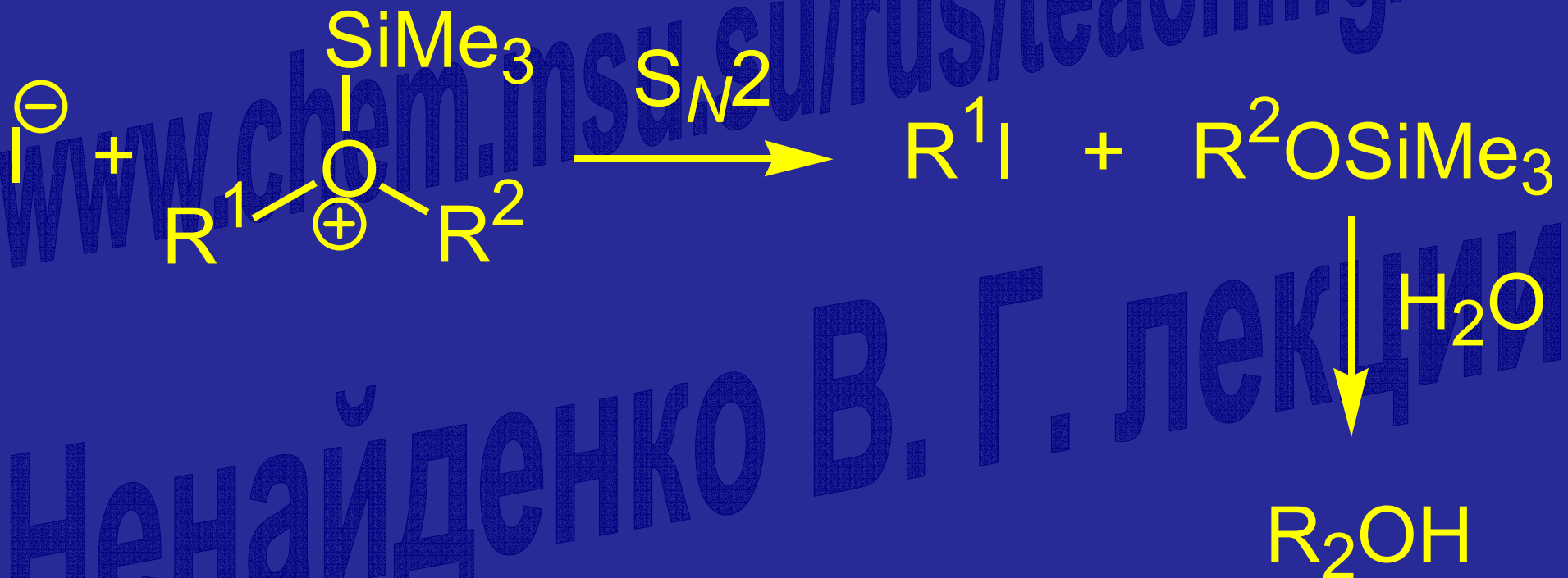
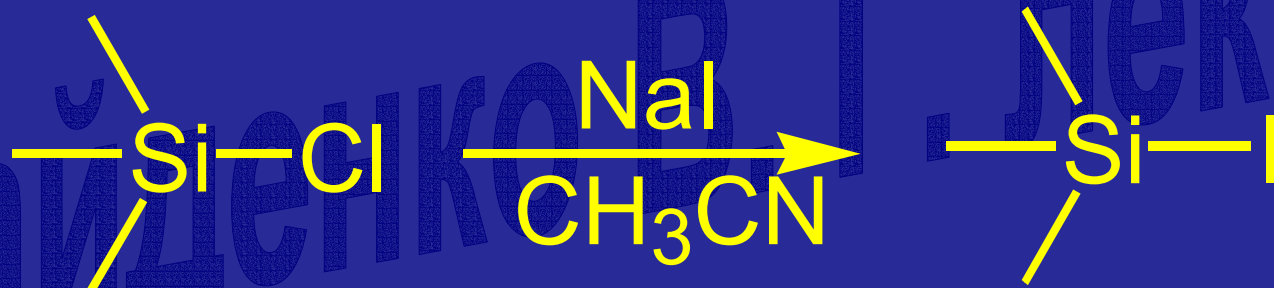




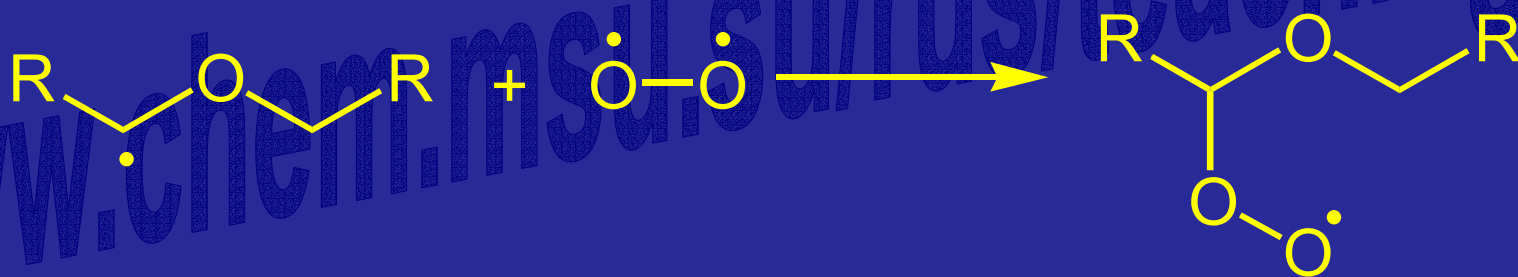
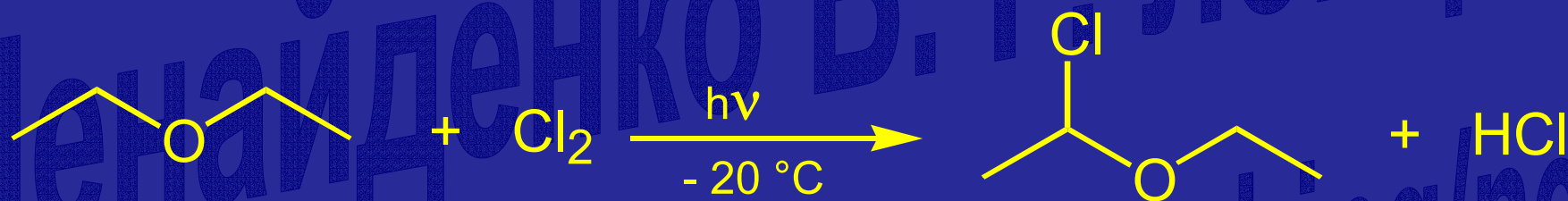
Использование кислот Льюиса для расщепление эфиров



Расщепление эфиров с TMSI

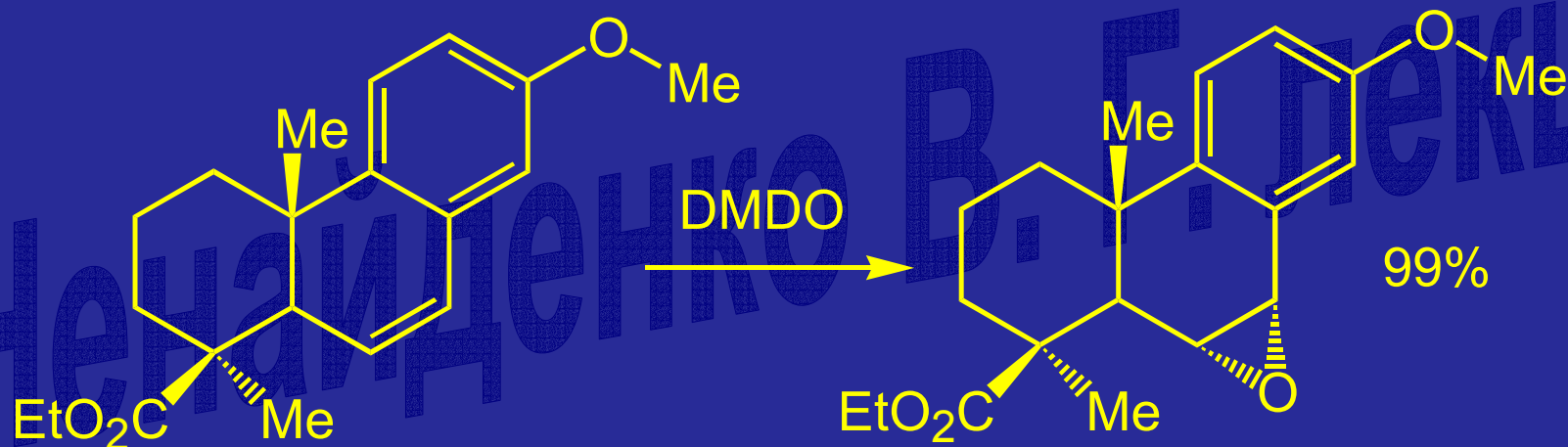
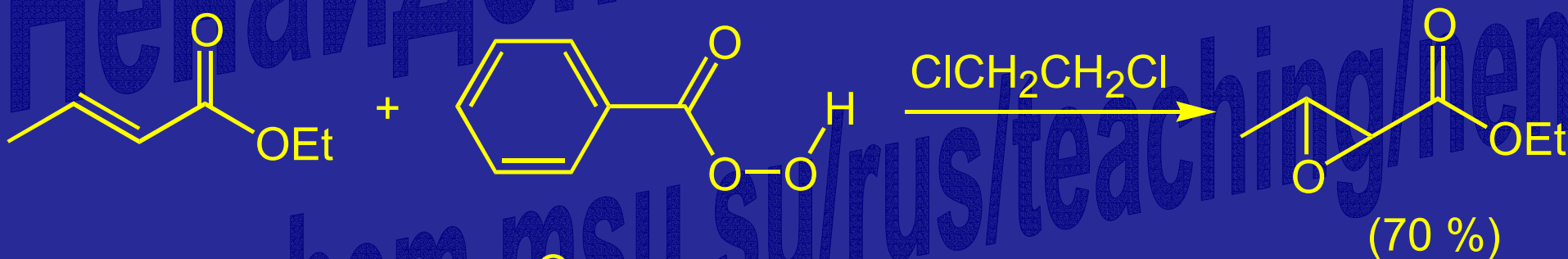
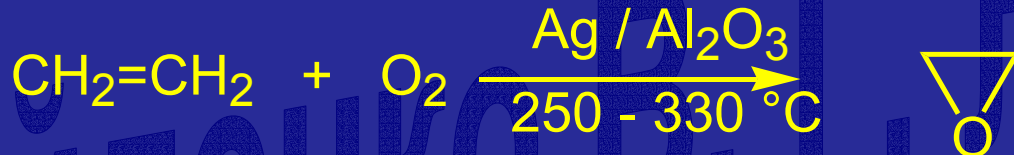


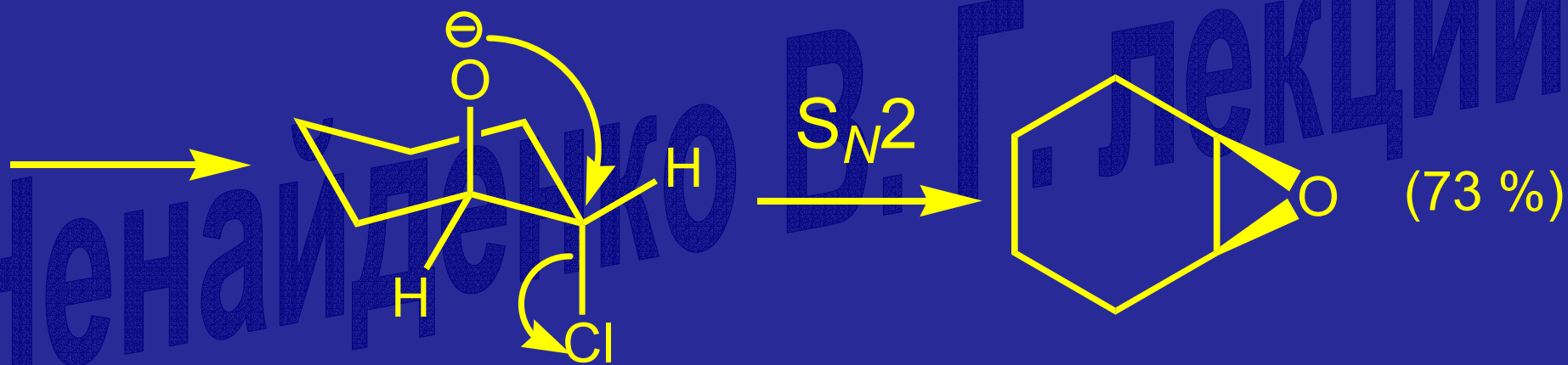
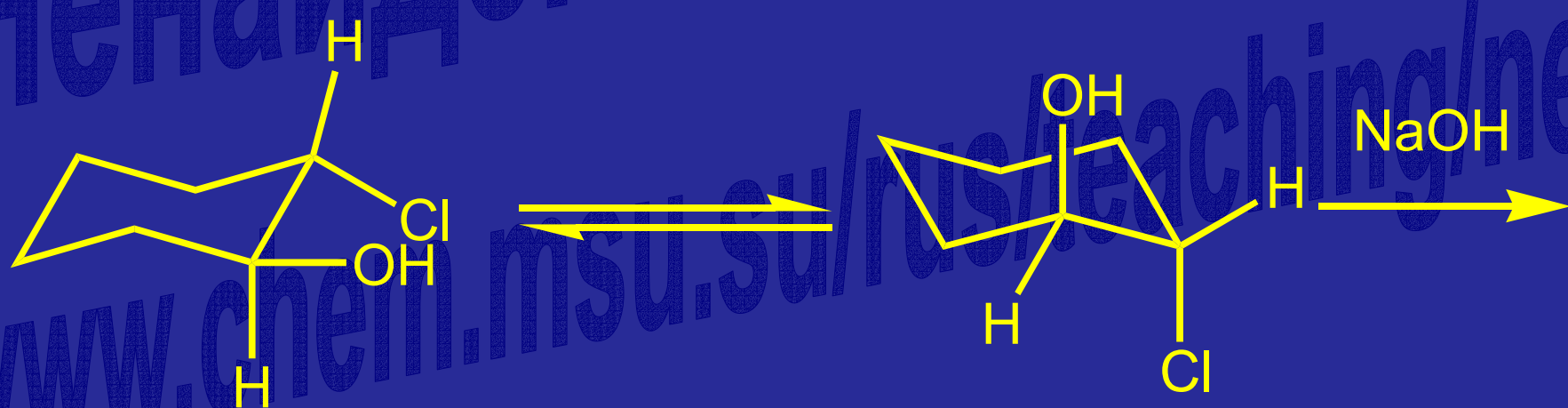
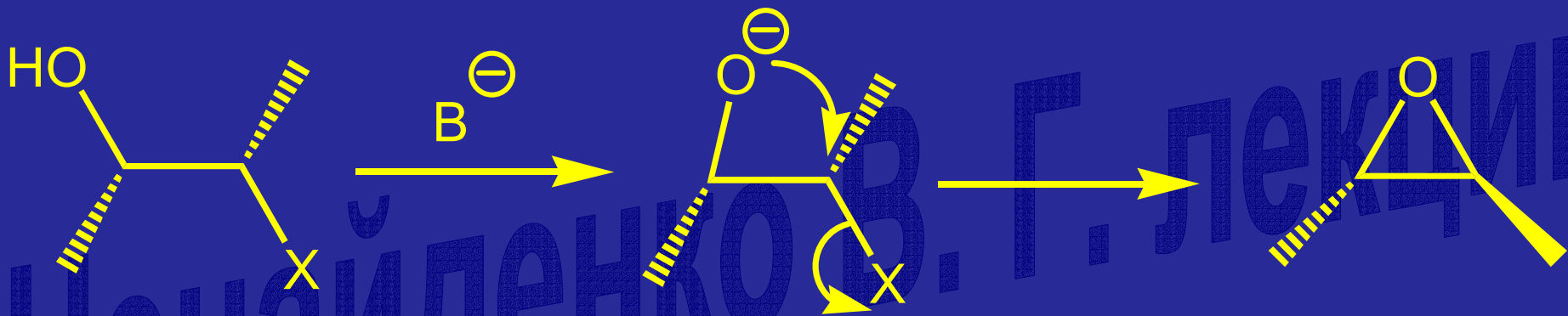
α -положение активировано для свободнорадикальных реакций



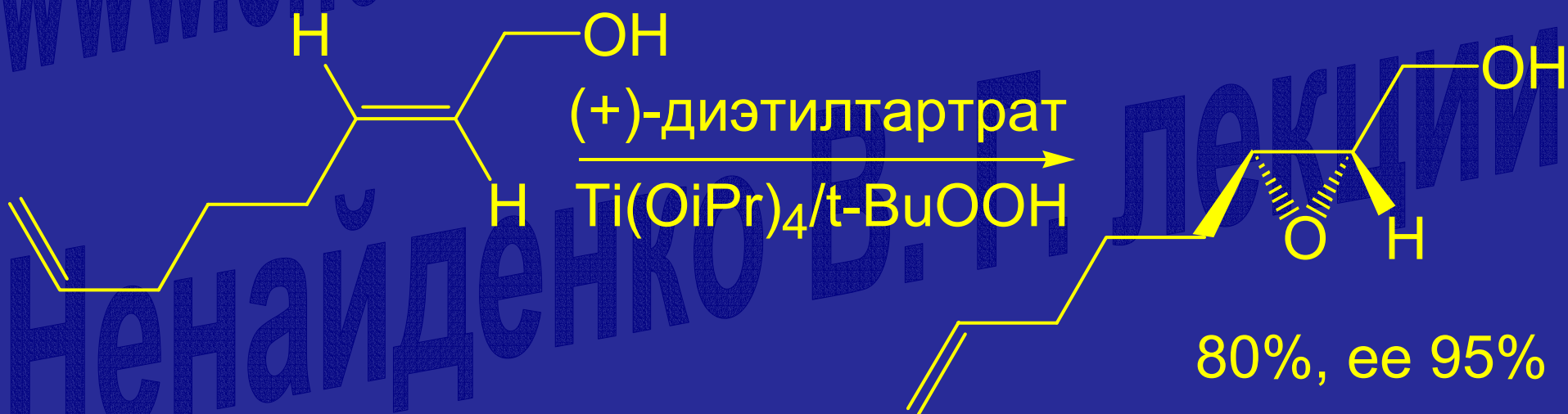
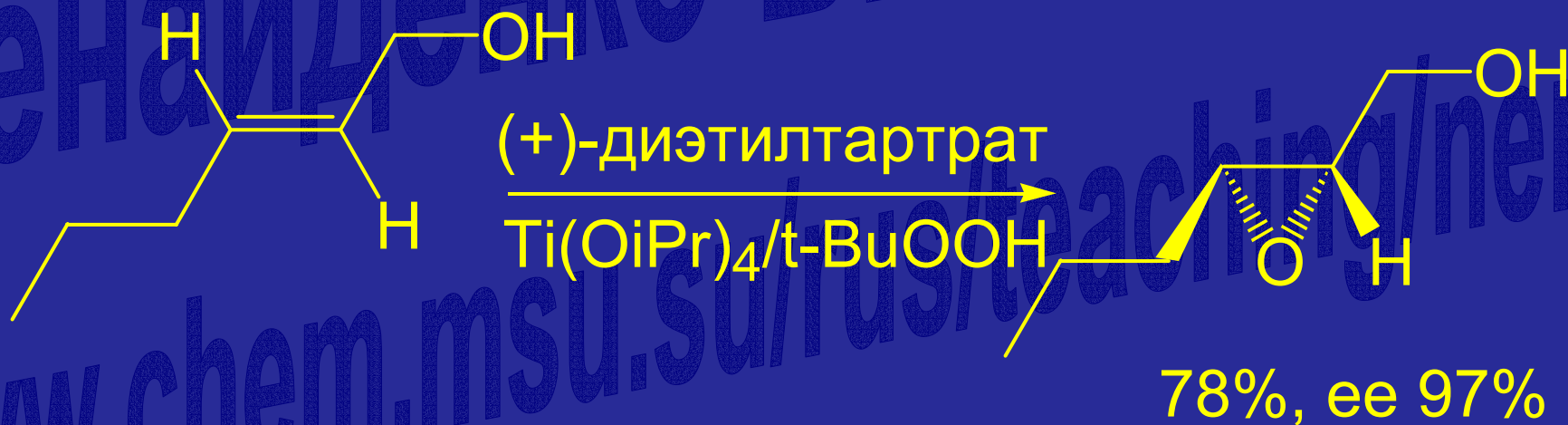
Окисление эфиров опасно - гидропероксиды взрываются !!!

Получение эпоксидов





Асимметрическое эпоксидирование по Шарплессу (K.B. Sharpless) Нобелевская премия 2001





Ненай

www.che

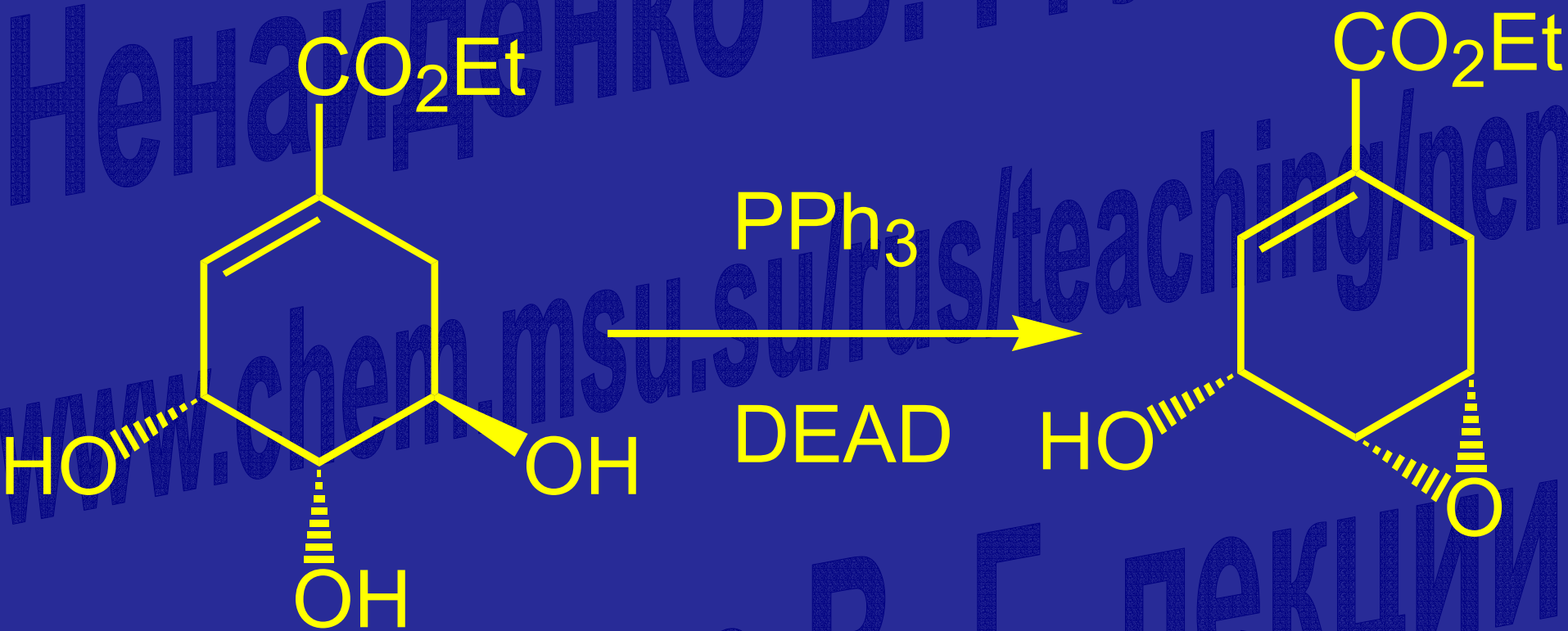
Ненай

екции

hing/nen

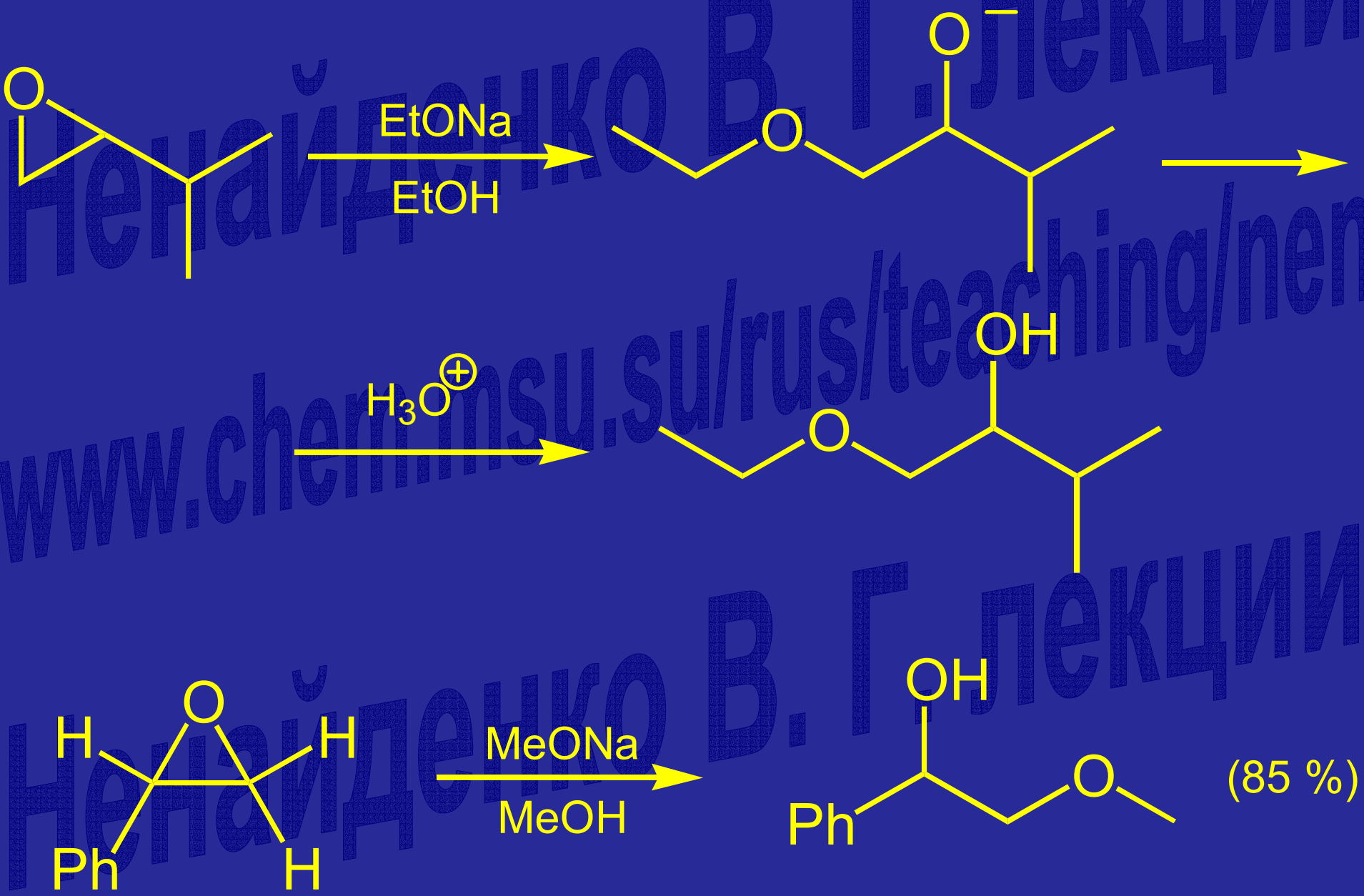
екции

Использование реакции Мицунобу для синтеза эпоксидов

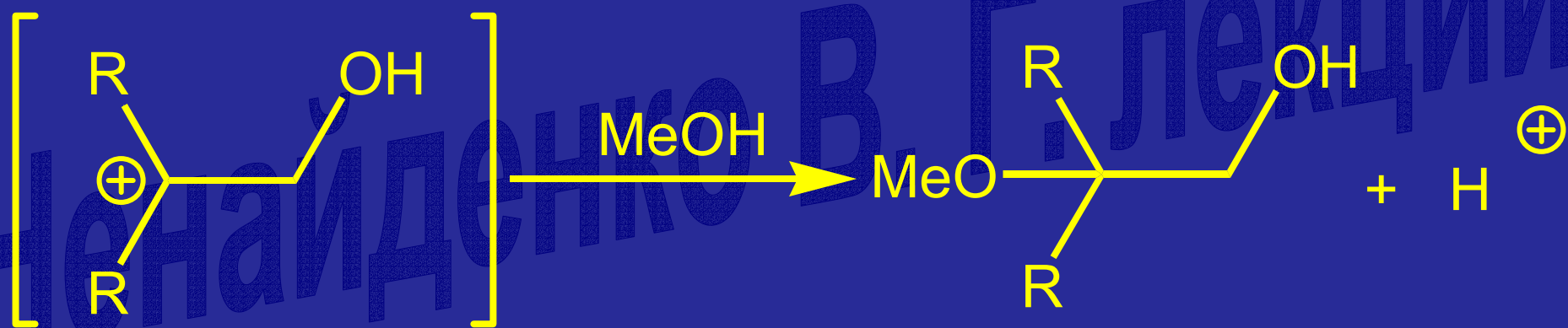
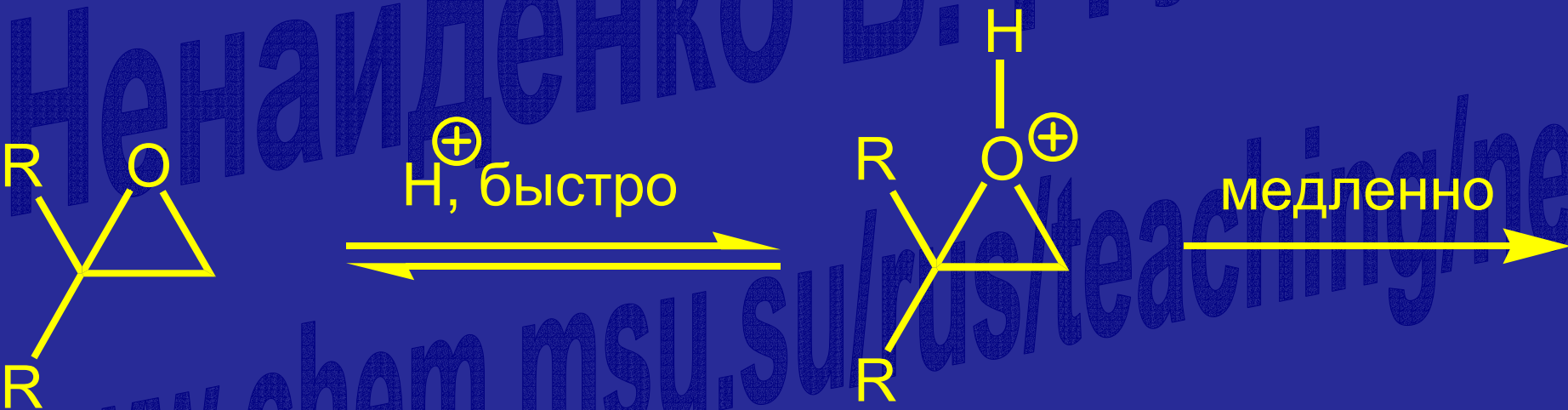


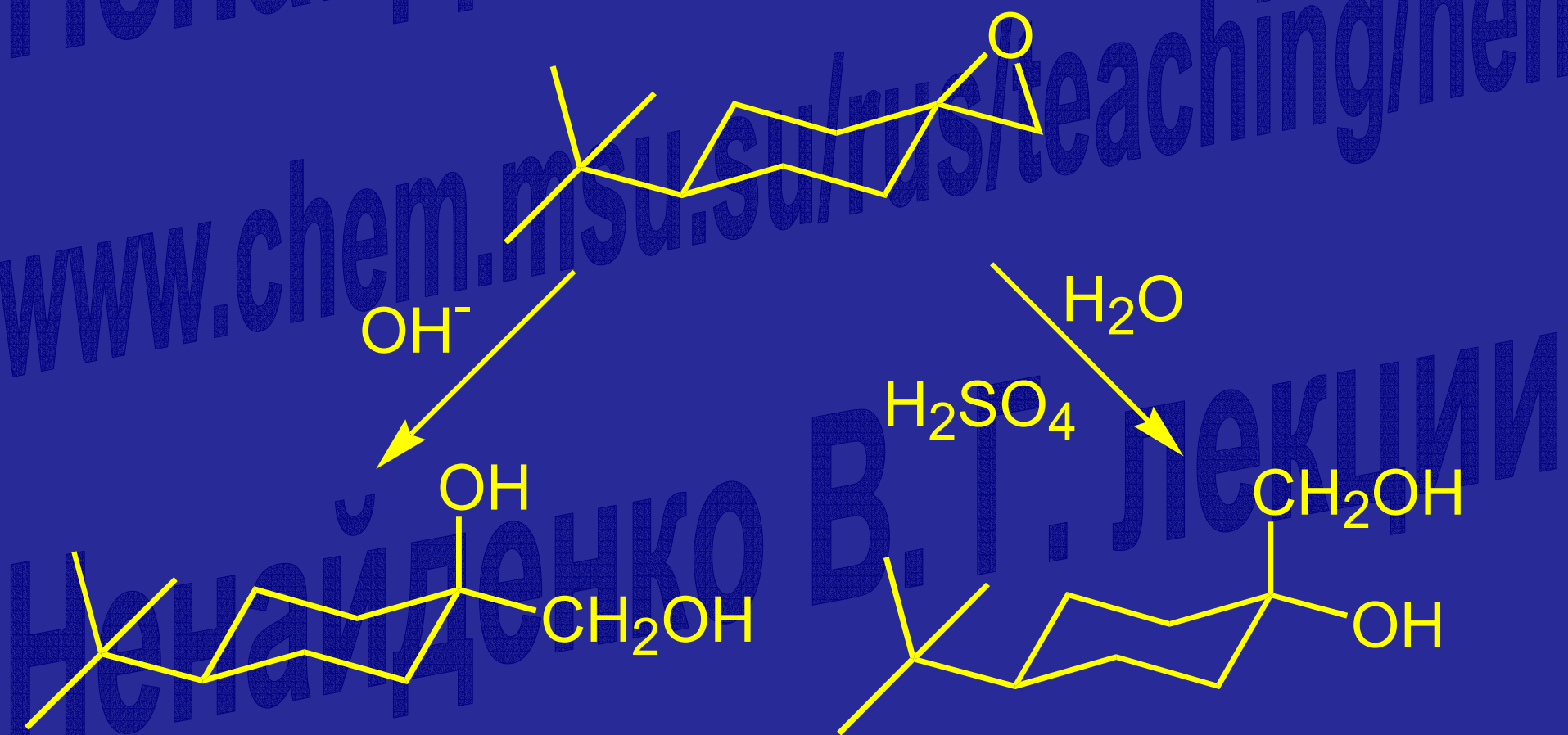
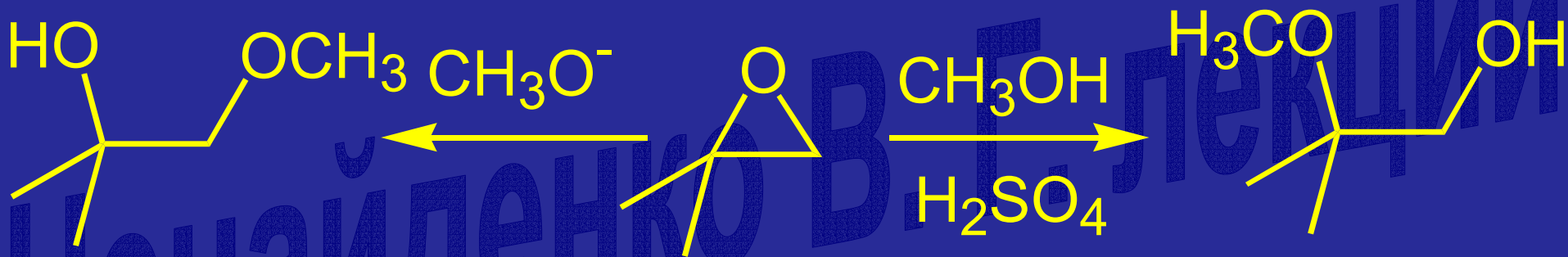
Домашнее задание: предложите механизм реакции и объясните регио- и стереоселективность

Эпоксиды напряжены и легко раскрываются нуклеофилами

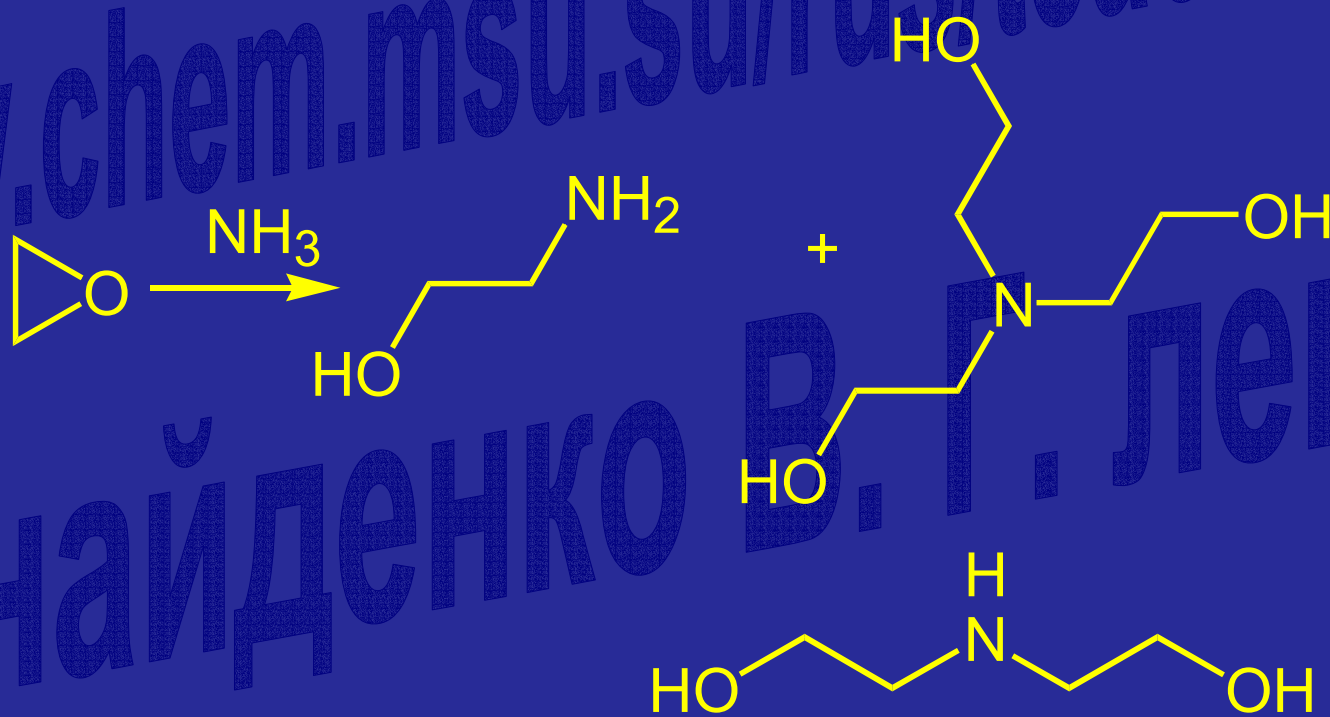
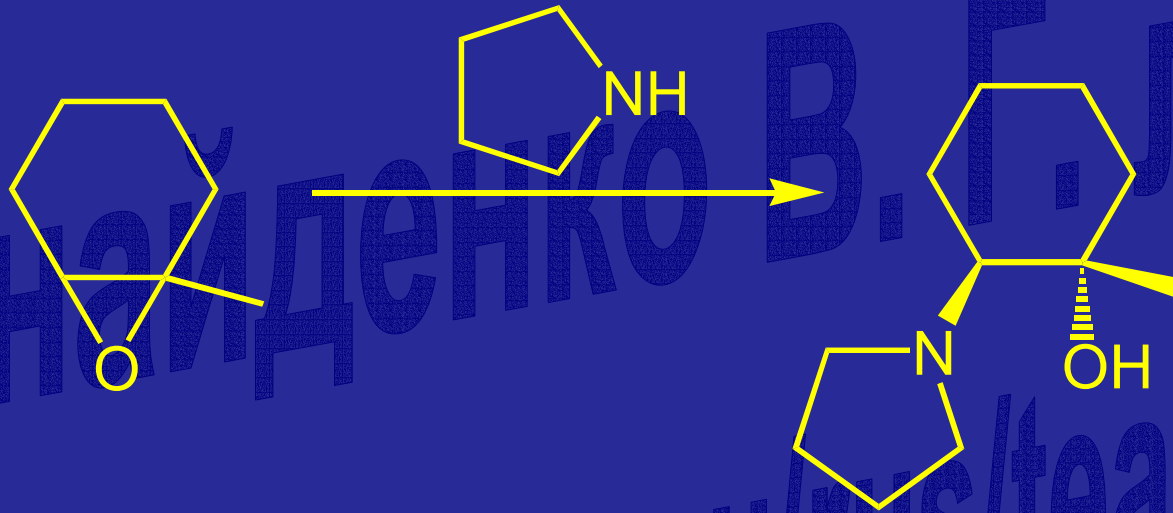


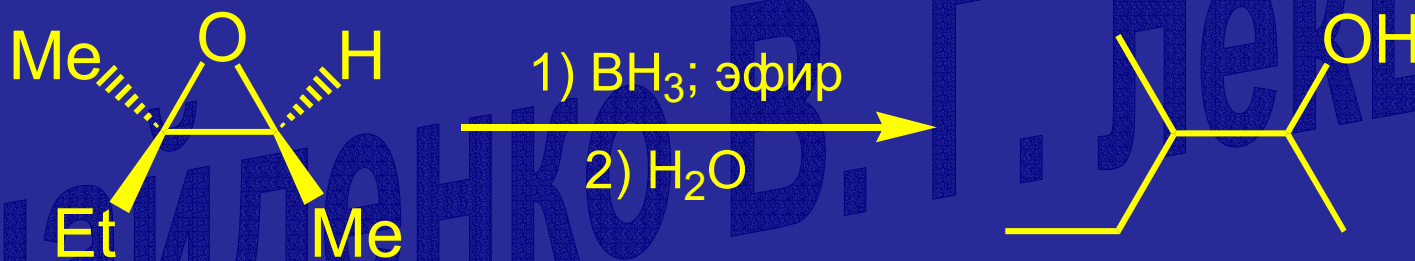
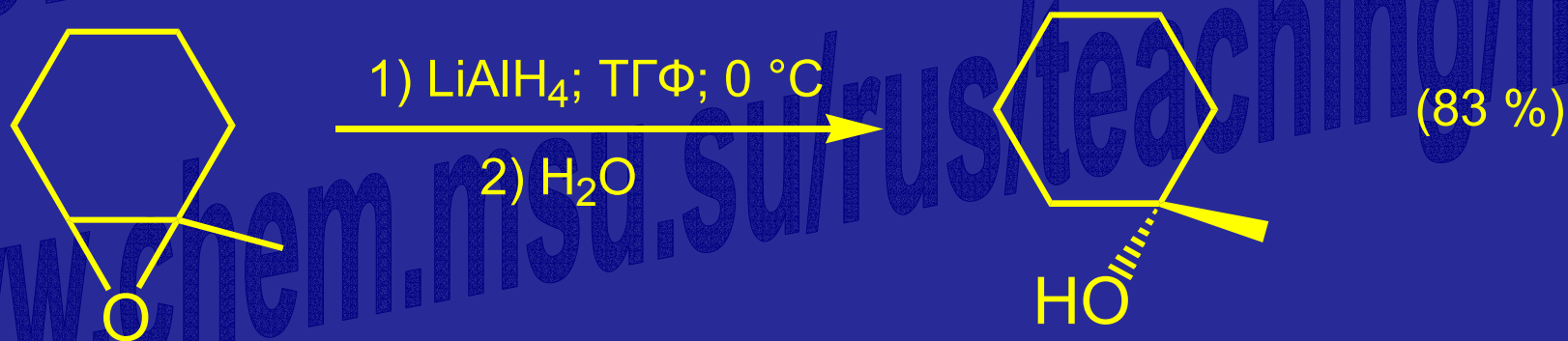
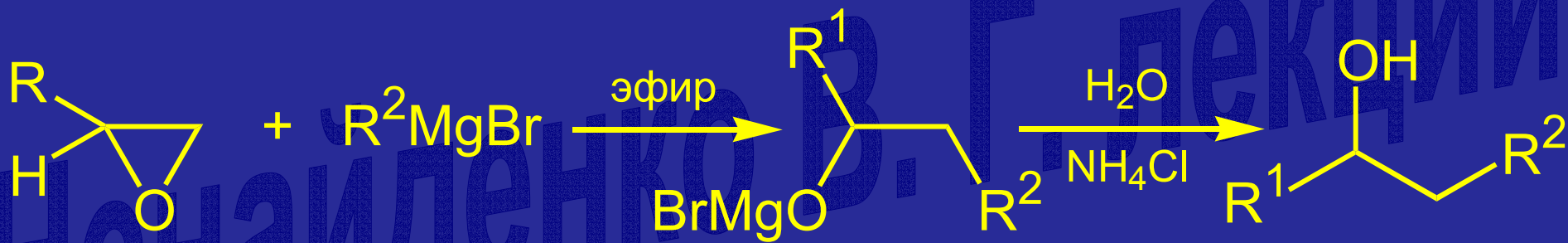
Раскрытие в основных и кислых условиях может давать разные результаты (S_N2 и S_N1)





Раскрытие аминами

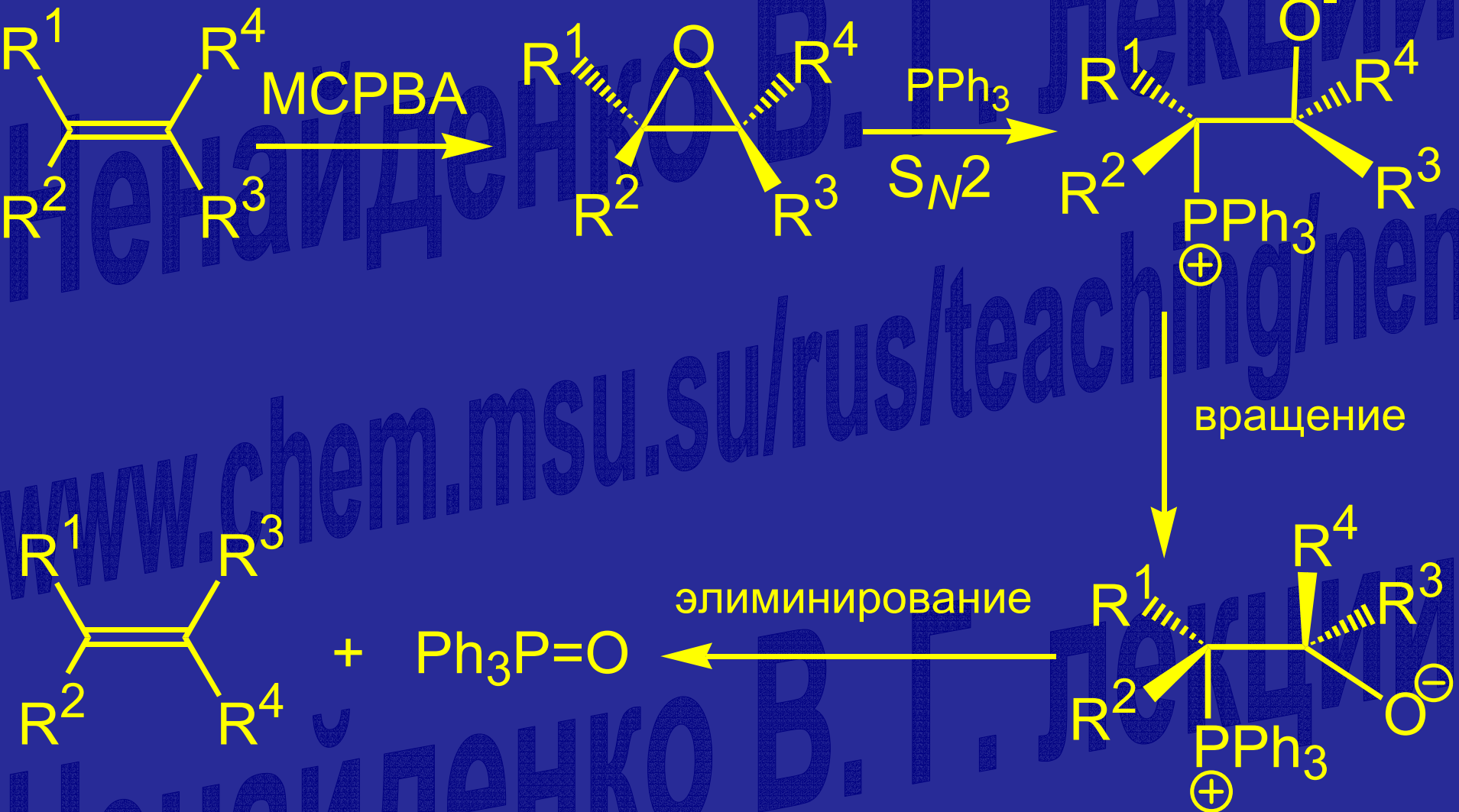




Нуклеофильное замещение S_N2'



Дезоксигенирование эпоксидов



Обращение конфигурации алкенов