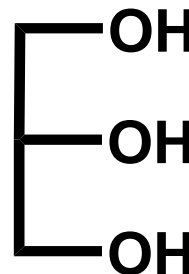
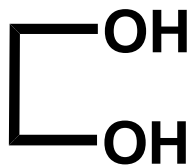
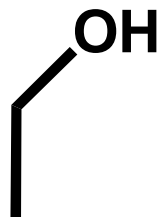
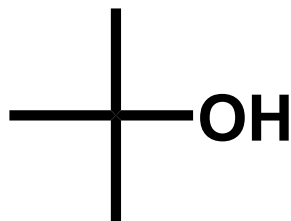
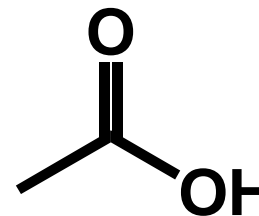
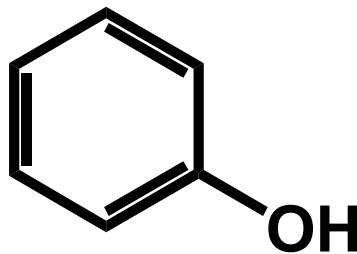
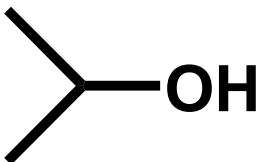
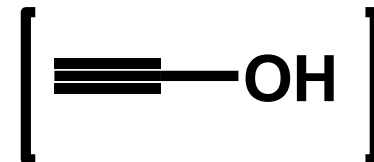
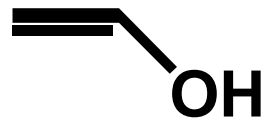
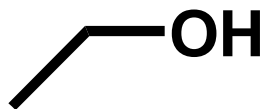


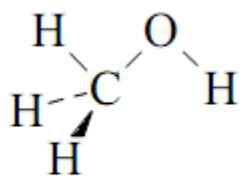
# 13. *Спирты*

- Классификация спиртов
- Некоторые свойства
- Общие подходы к синтезу – замещение, присоединение, восстановление
- Типичные свойства: дегидратация, замещение гидроксила, окисление, нуклеофильные свойства
- Диолы – классификация, синтез, свойства

## • Классификация



- Некоторые свойства



Длина связи, Å

C—H, 1,10

O—H, 0,96

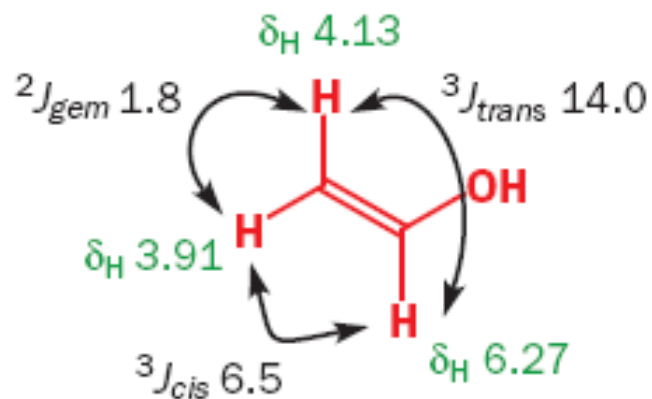
C—O, 1,43

Валентный угол

H—C—H, 109°

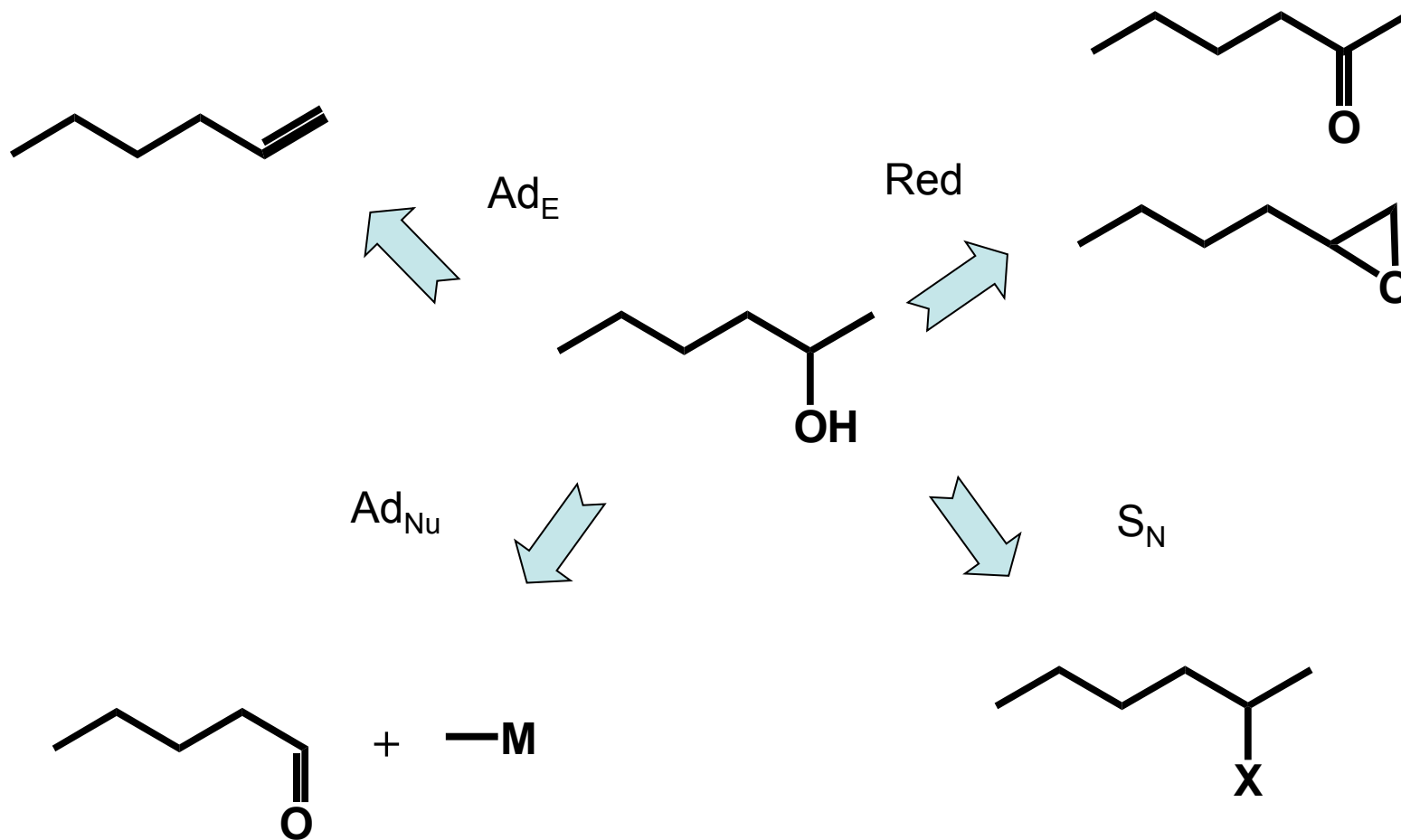
H—C—O, 110°

C—O—H, 109°

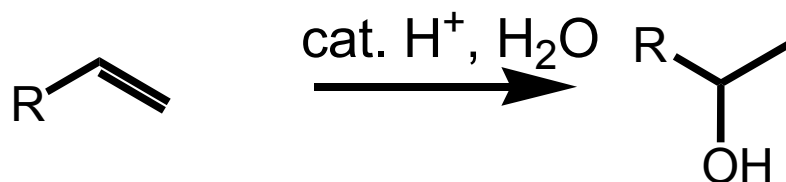
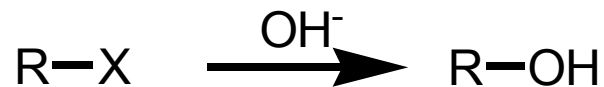


NMR spectrum of vinyl alcohol

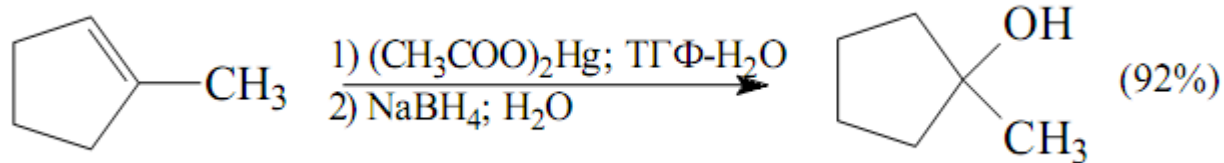
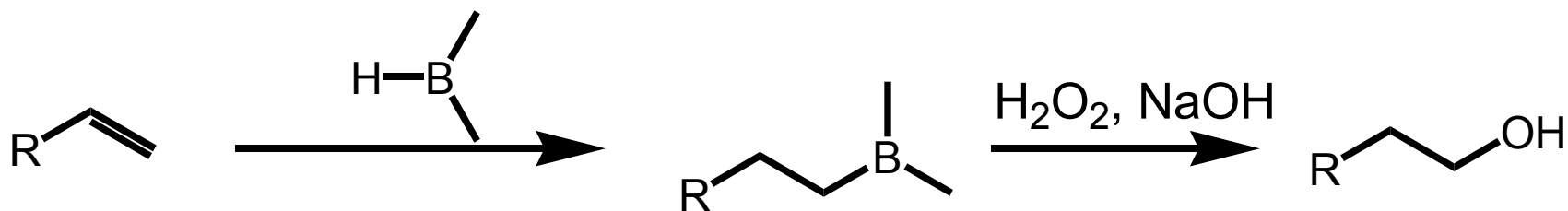
## • Общие подходы к синтезу



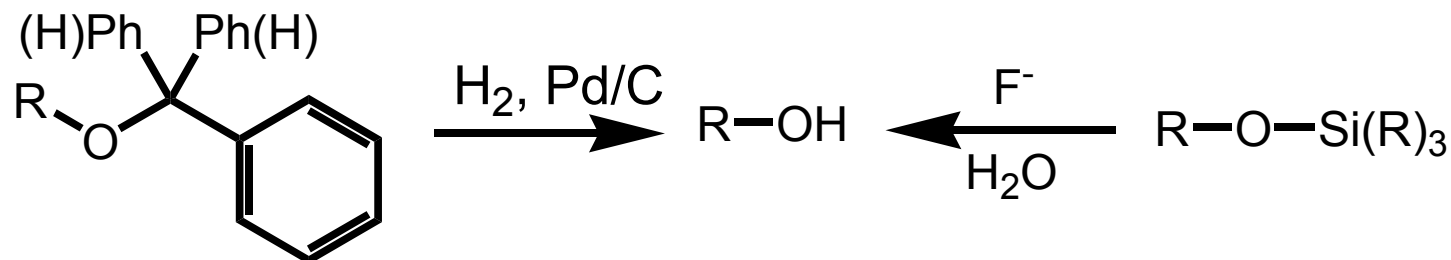
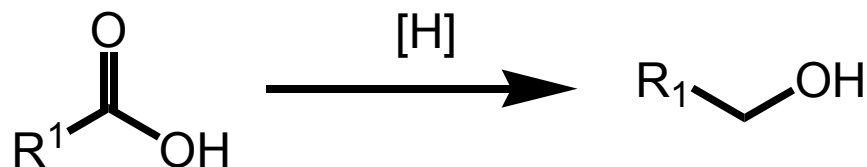
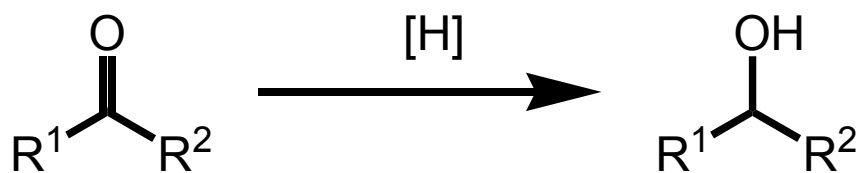
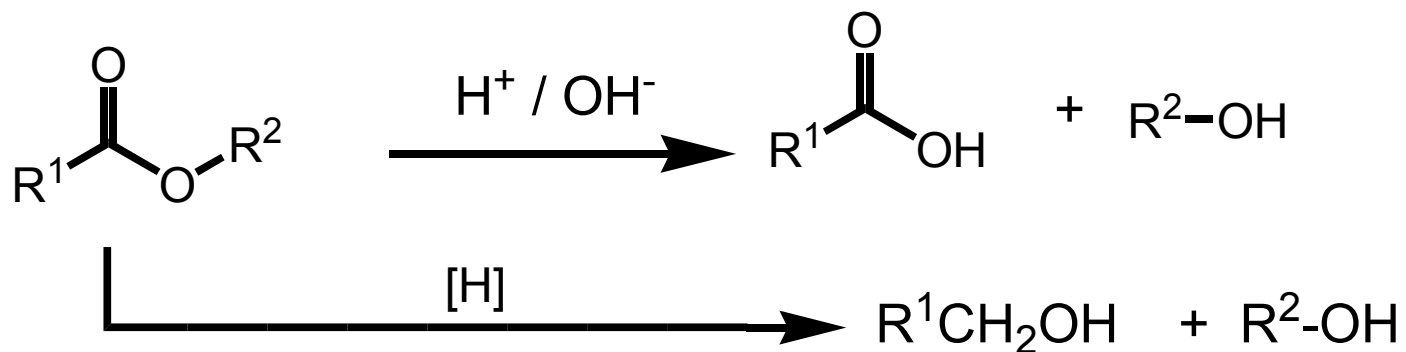
- Общие подходы к синтезу:  
сохранение скелета



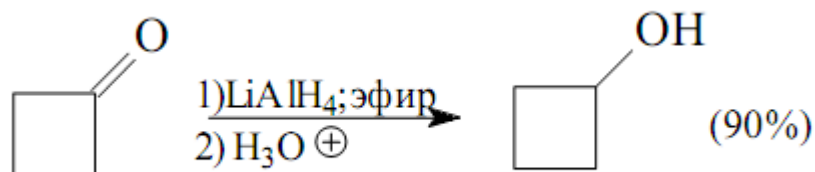
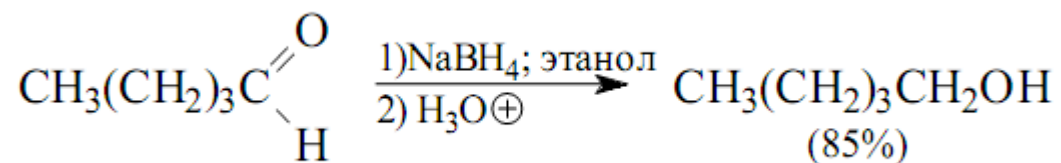
Этанол и изопропанол в пром-ти



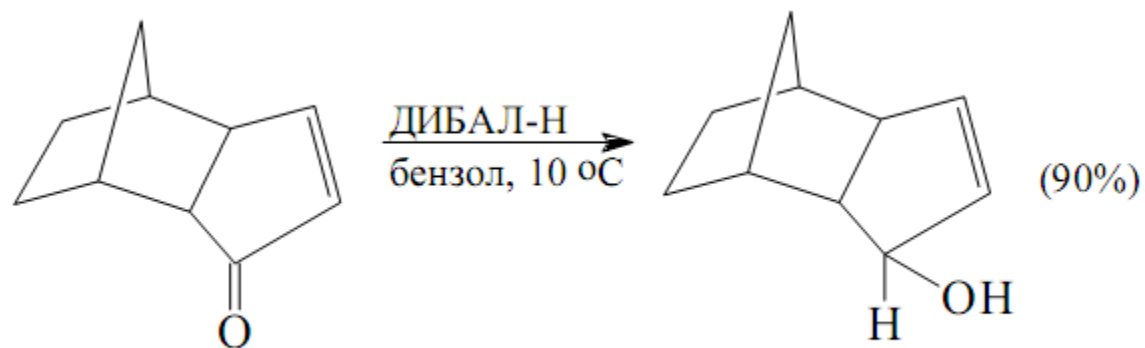
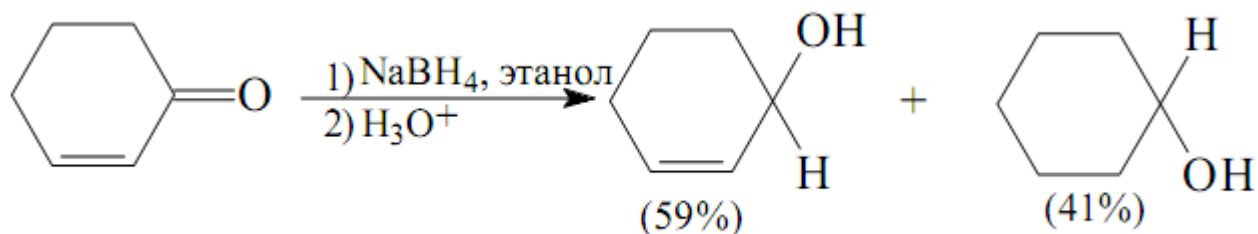
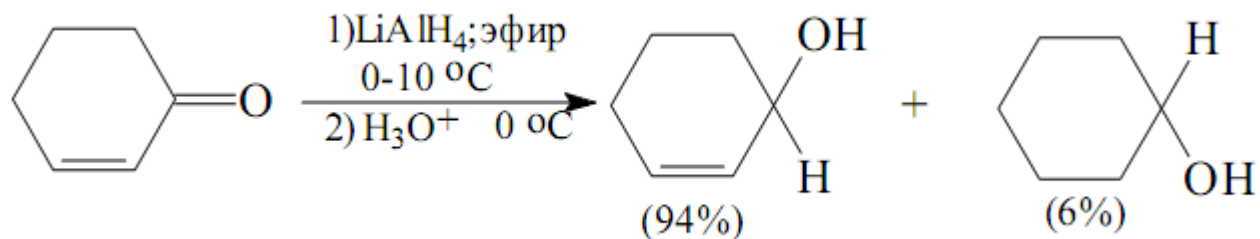
- Общие подходы к синтезу:  
сохранение скелета



- Общие подходы к синтезу:  
сохранение скелета

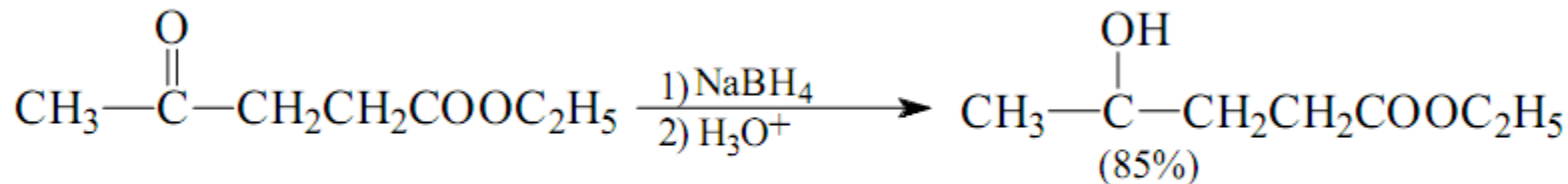
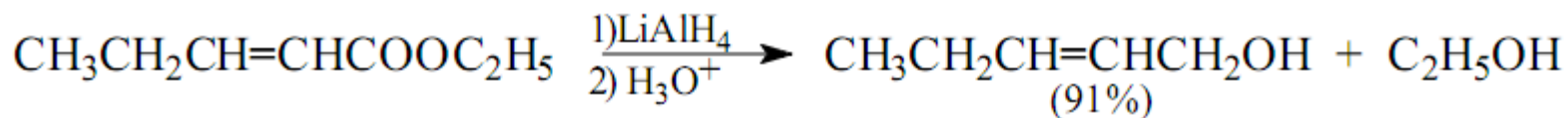
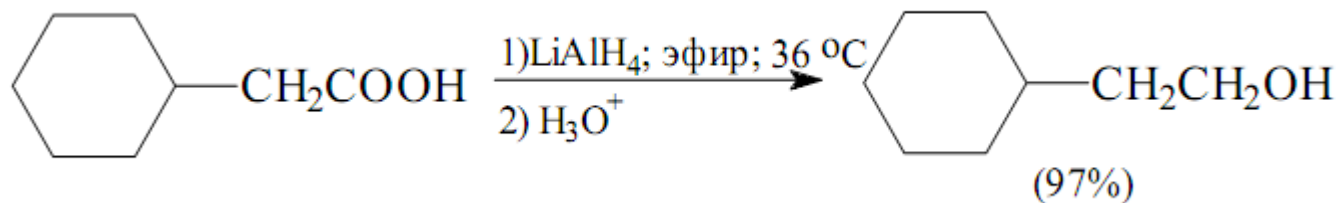


- Общие подходы к синтезу:  
сохранение скелета



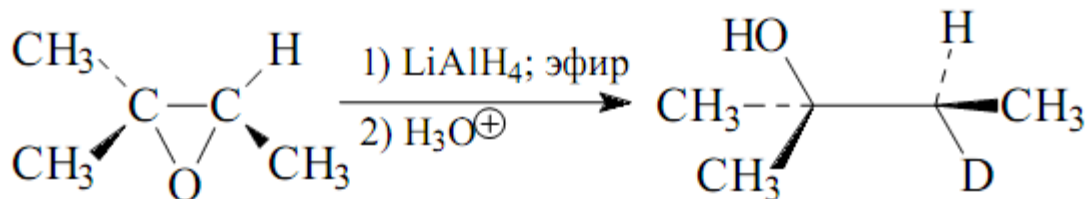
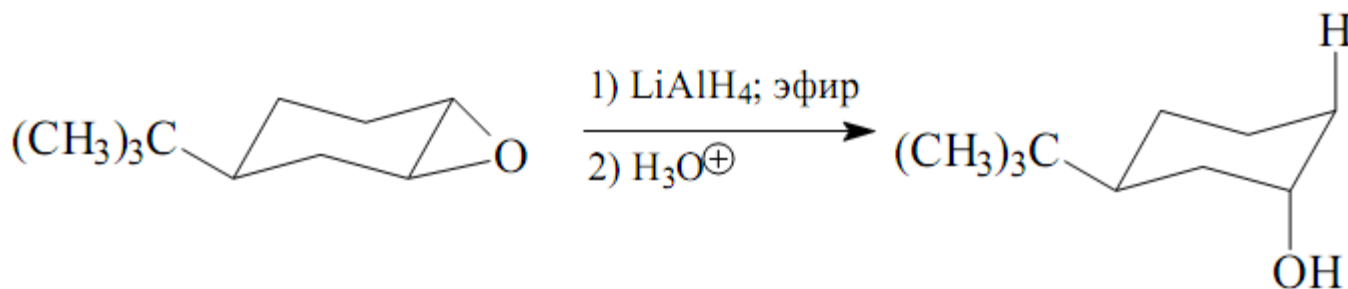
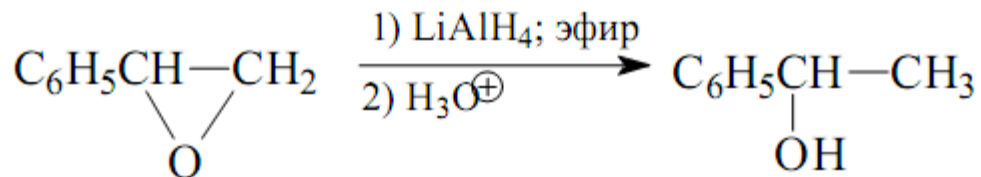


- Общие подходы к синтезу:  
сохранение скелета

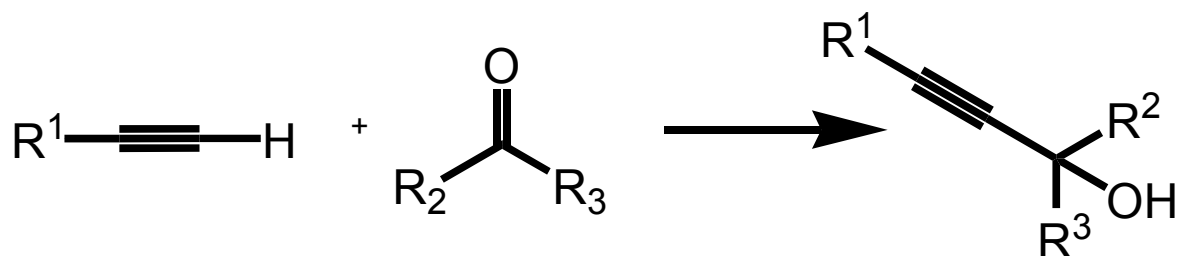
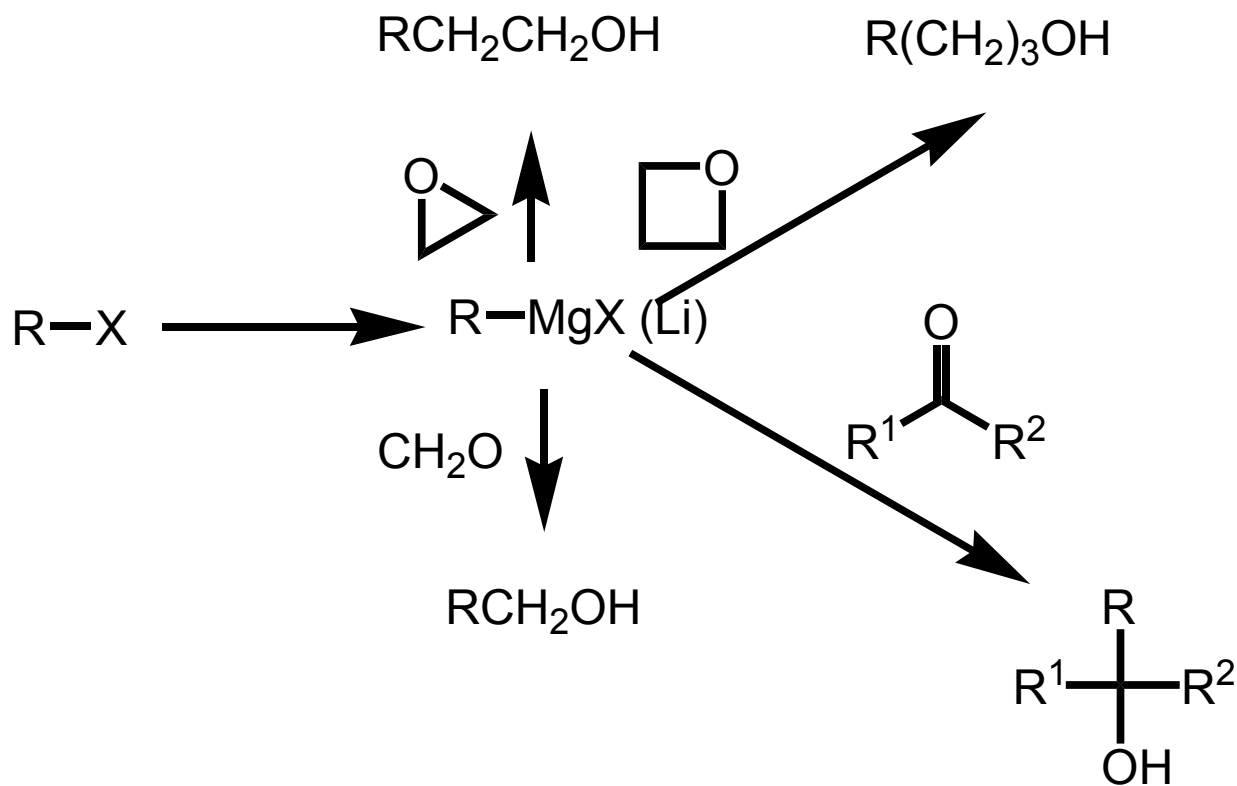


этиловый эфир  $\gamma$ -окси-  
валериановой кислоты

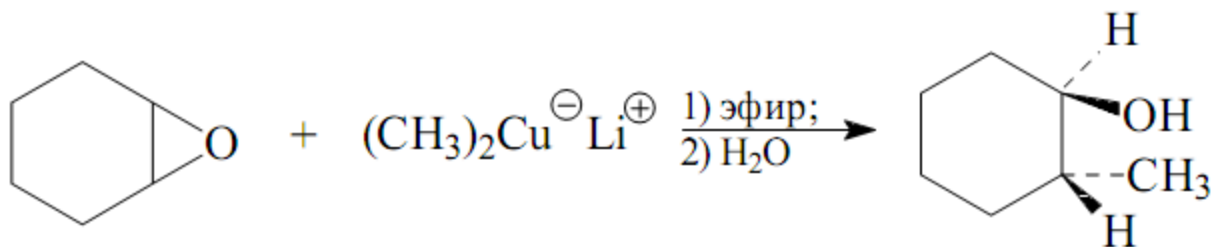
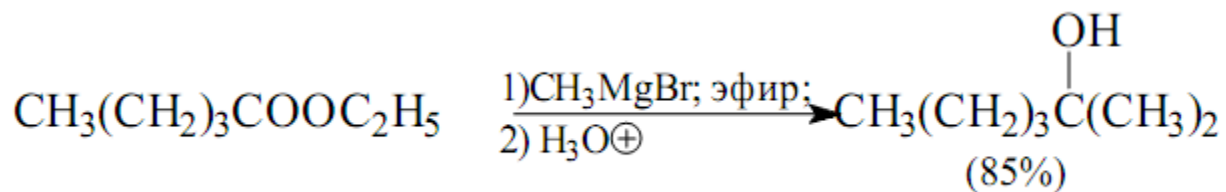
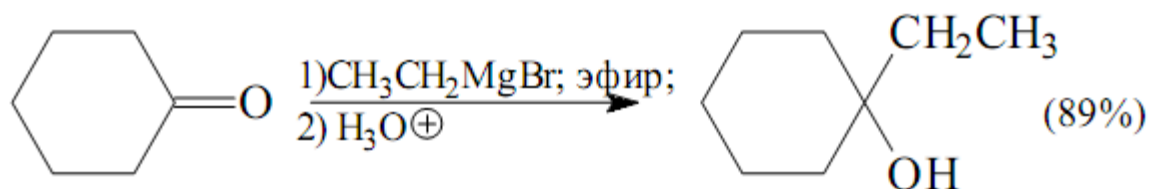
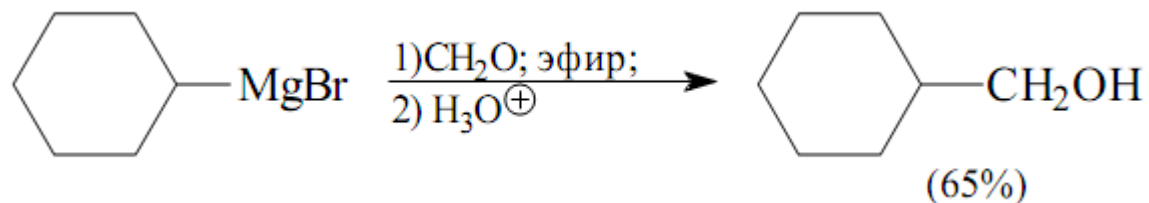
- Общие подходы к синтезу:  
сохранение скелета

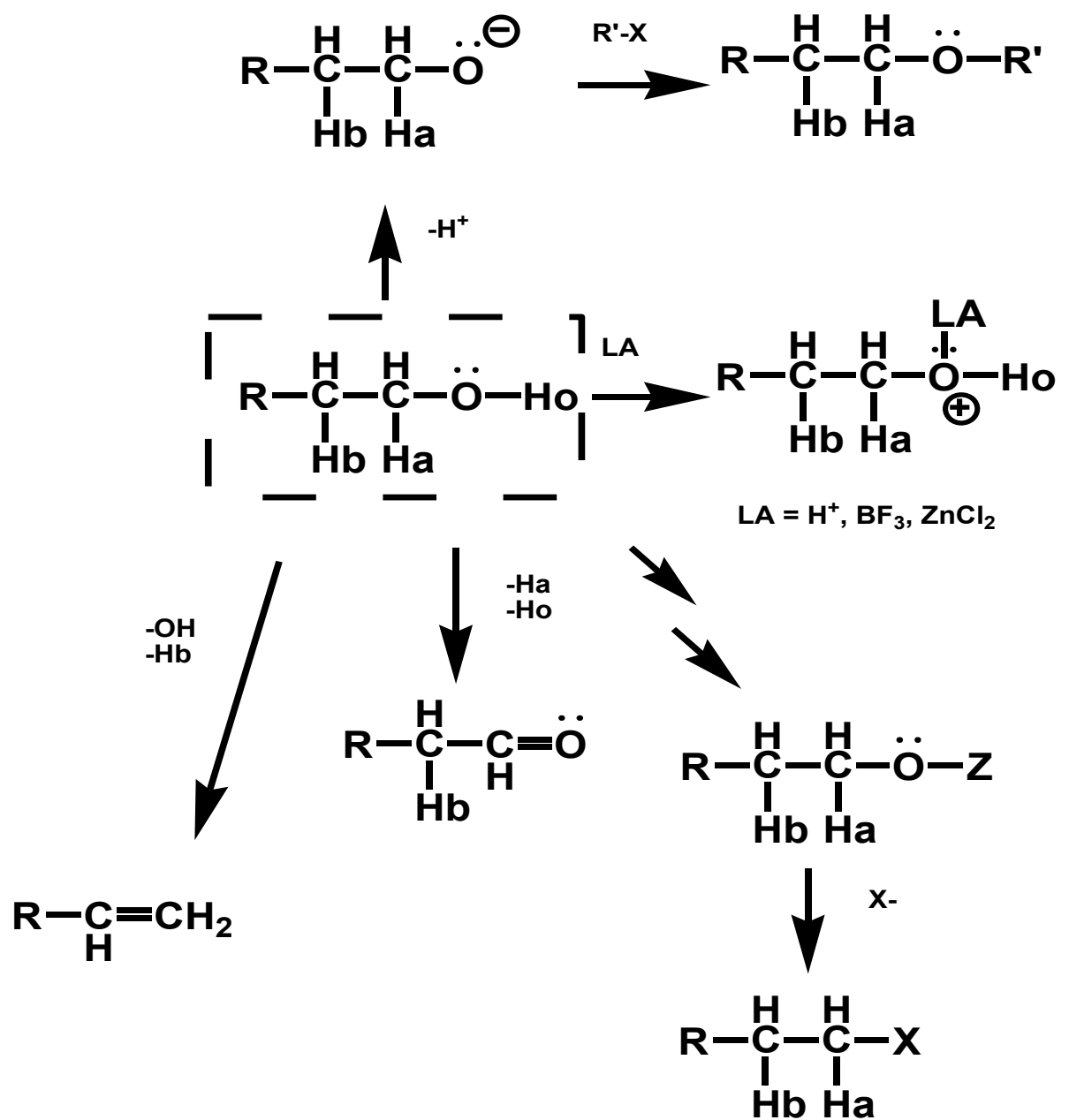


- Общие подходы к синтезу:  
построение скелета



- Общие подходы к синтезу:  
построение скелета

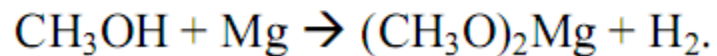
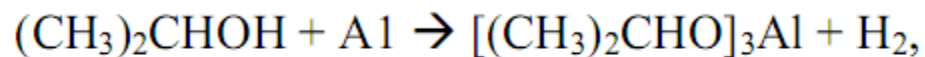
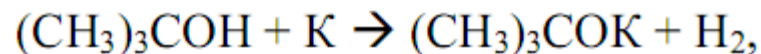




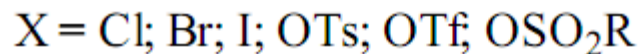
## Кислотность спиртов в водном растворе

ROH	$pK_a$
$(CH_3)_3C-OH$	18,0
$(CH_3)_2CHOH$	17,1
$CH_3CH_2OH$	15,9
$CH_3OH$	15,5
HOH	15,7
$ClCH_2CH_2OH$	14,3
$FCH_2CH_2OH$	13,9
$CF_3CH_2OH$	12,4
$CF_3CH_2CH_2OH$	14,6
$CF_3CH_2CH_2CH_2OH$	15,4
$(CF_3)_3COH$	5,4

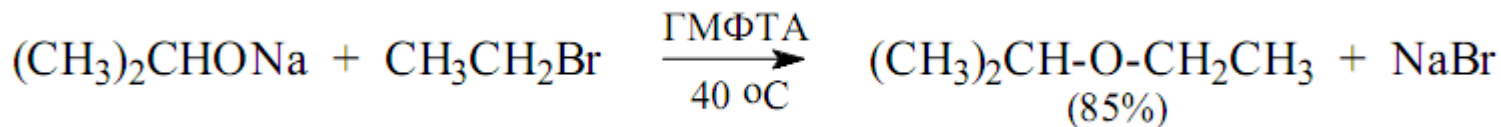
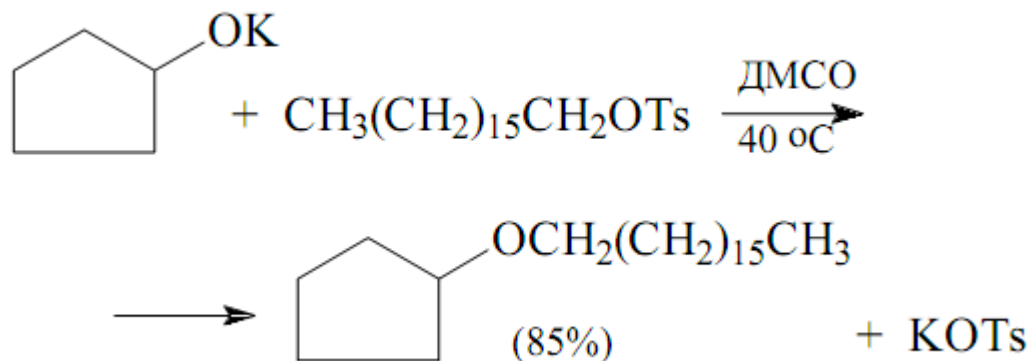
- Кислые свойства: взаимодействие с металлами



- Кислые свойства:  
получение простых эфиров

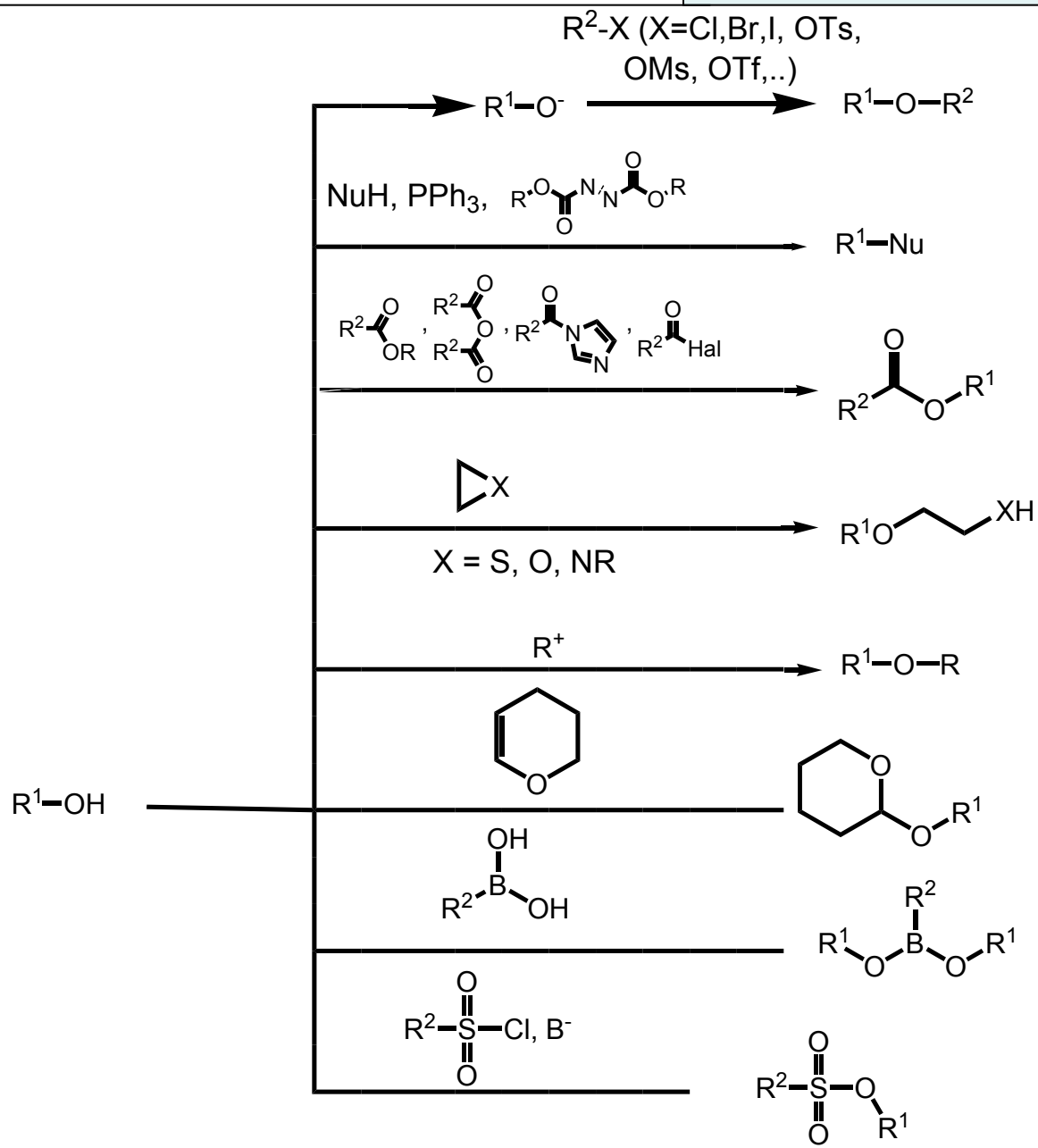


Р-я Уильямсона (1852)

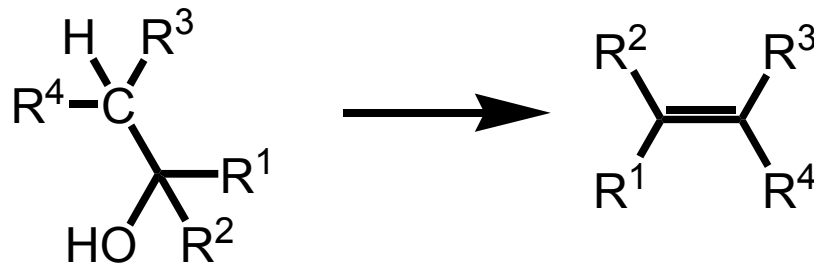




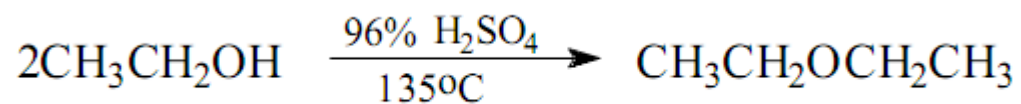
- Нуклеофильные реакции спиртов

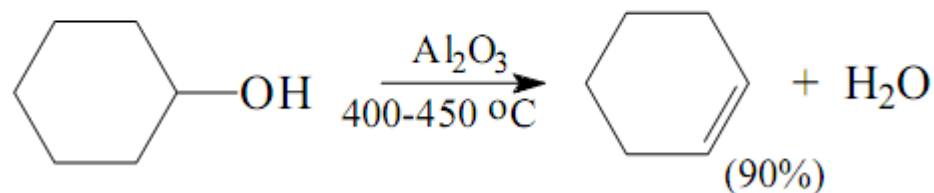
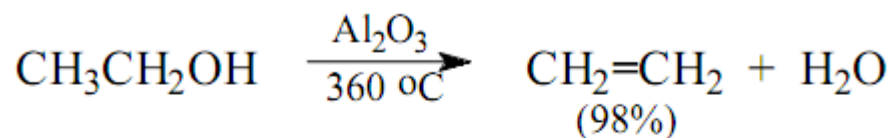
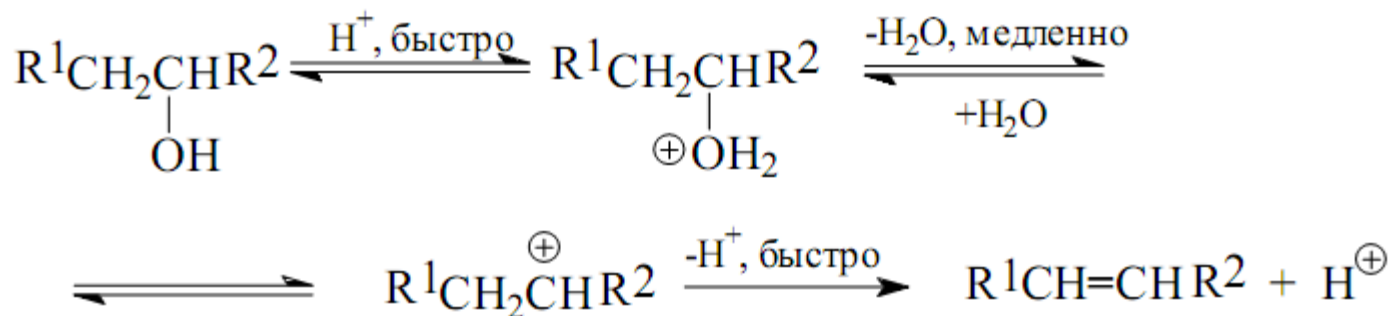


внутримолекулярная

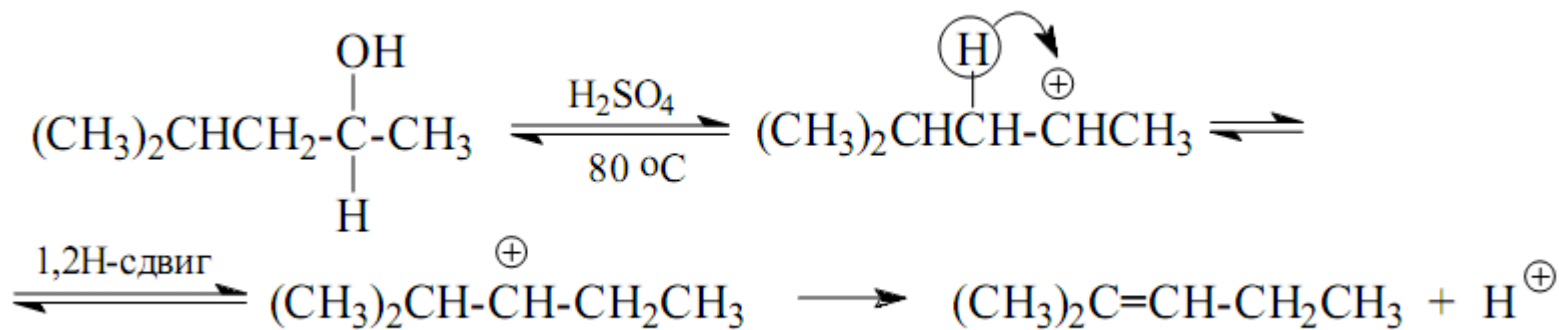
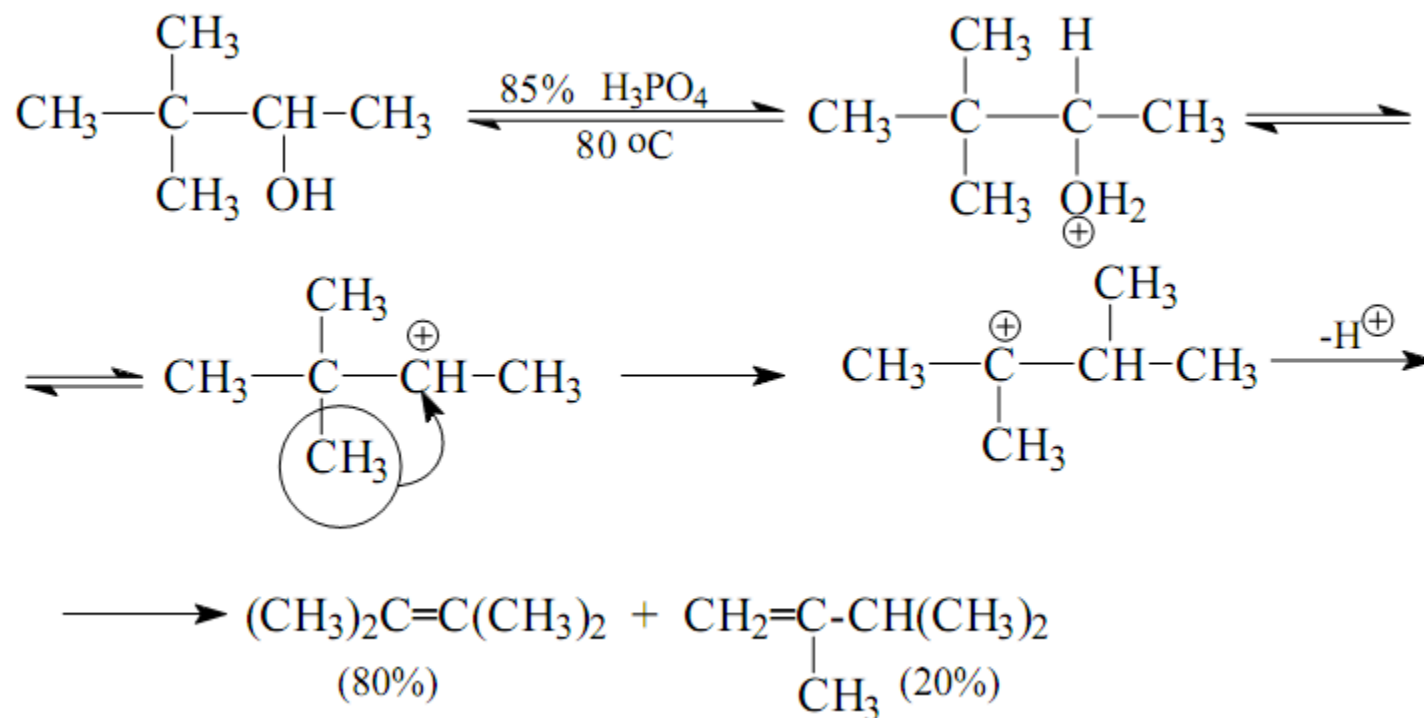


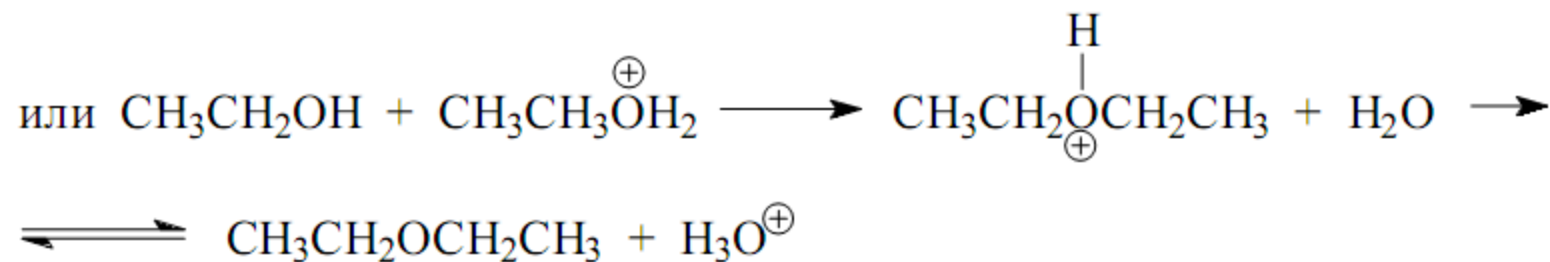
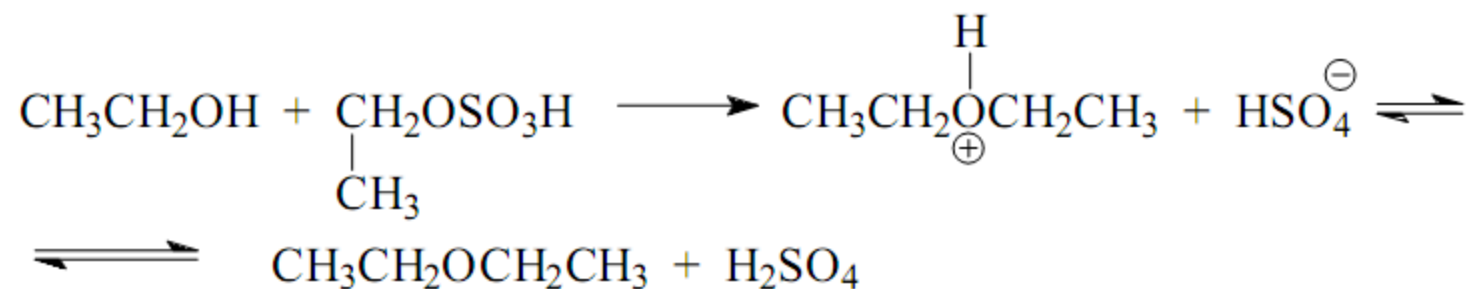
межмолекулярная



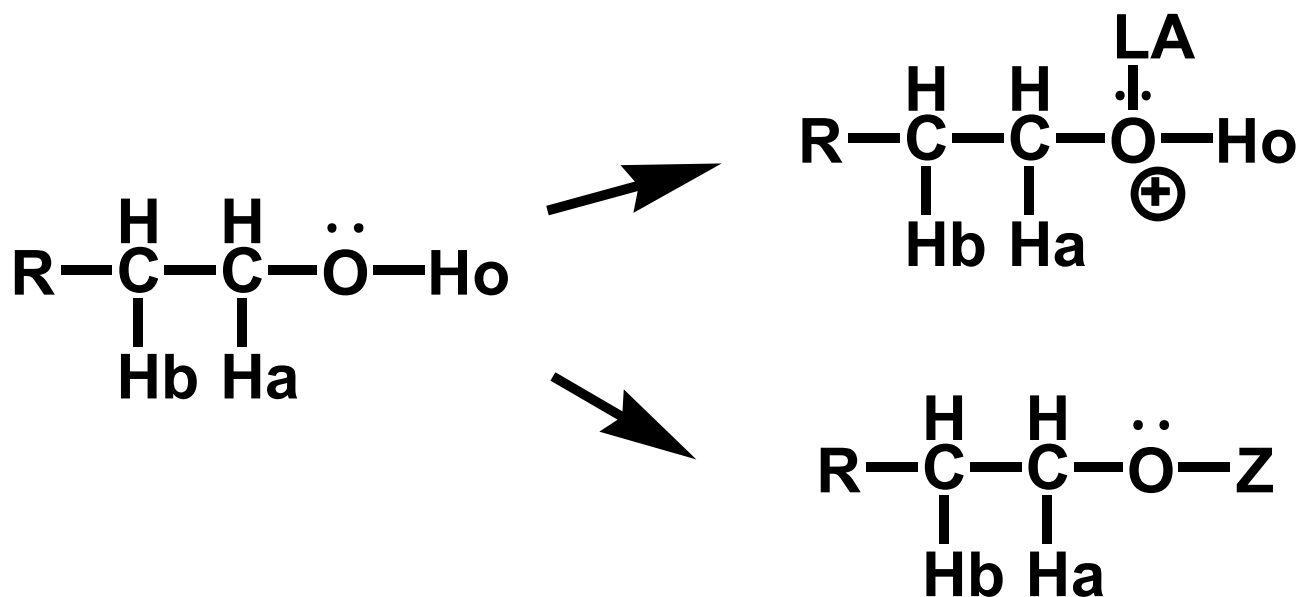


- Дегидратация спиртов: перегруппировки

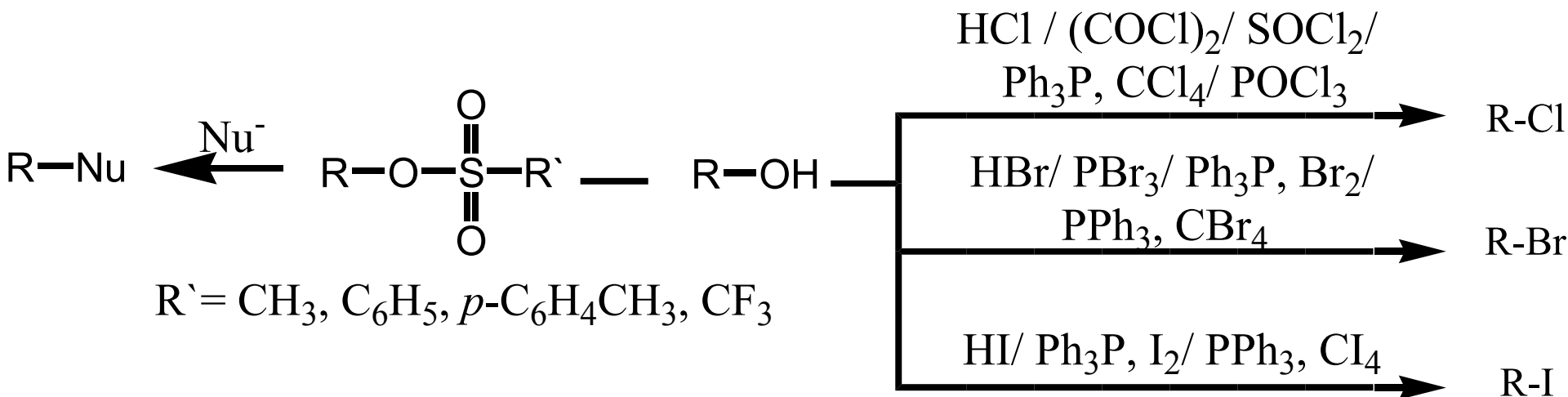




## • Нуклеофильное замещение

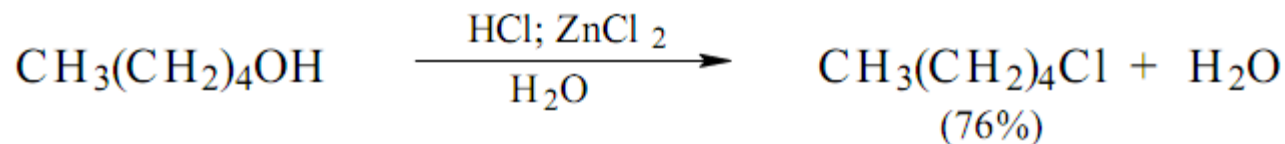
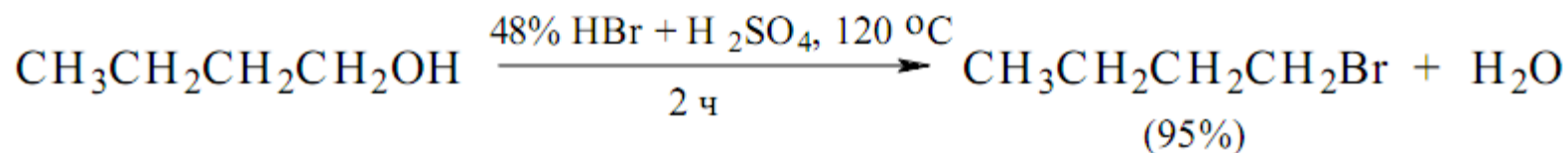
LA = H<sup>+</sup>, BF<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>Z = SO<sub>2</sub>R, PX<sub>2</sub>, PR<sub>3</sub>

## • Нуклеофильное замещение



## • Нуклеофильное замещение

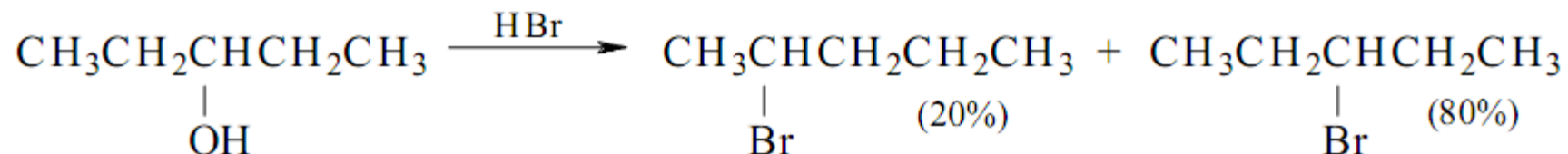
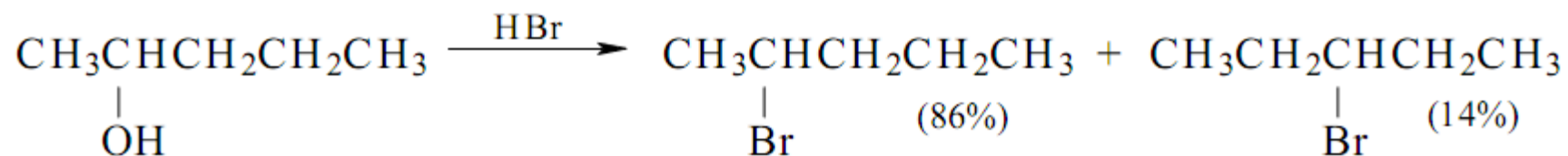
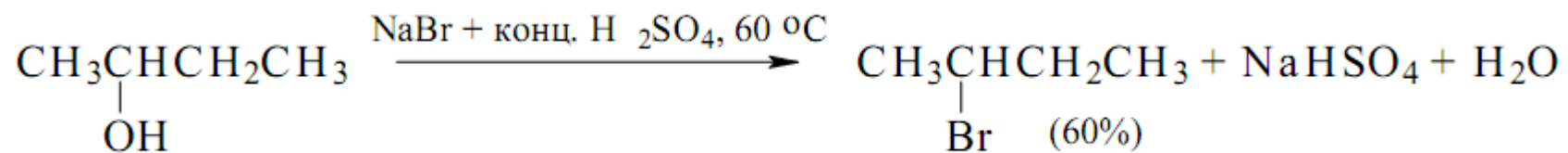
## Первичные спирты (SN2)





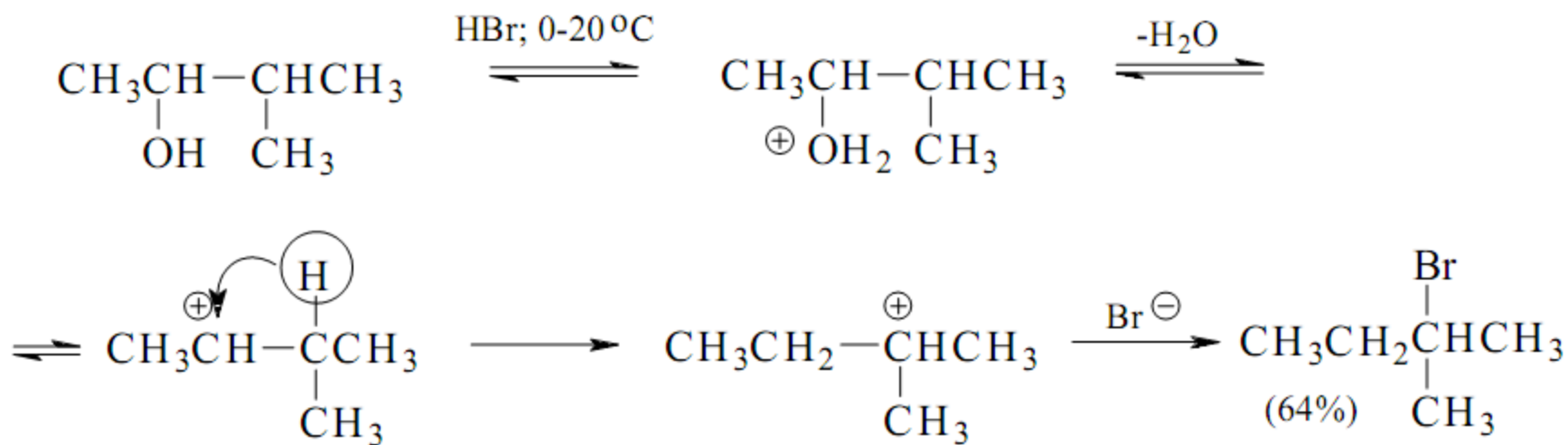
## • Нуклеофильное замещение

Вторичные спирты (SN1 или SN2 ?)



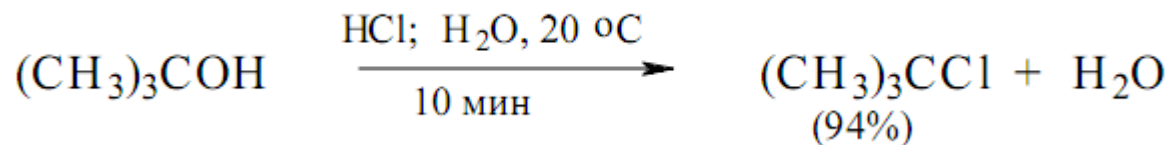
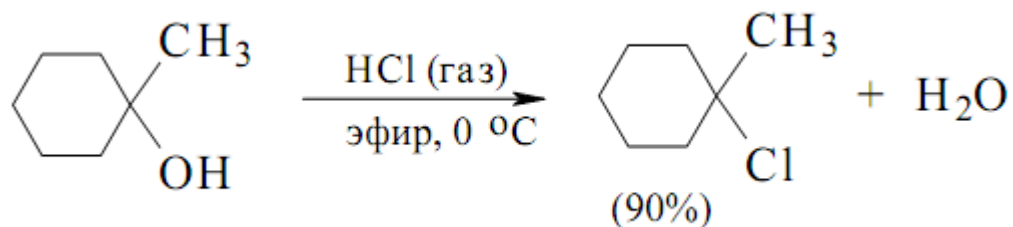
- Нуклеофильное замещение

Вторичные спирты (SN1 или SN2 ?)



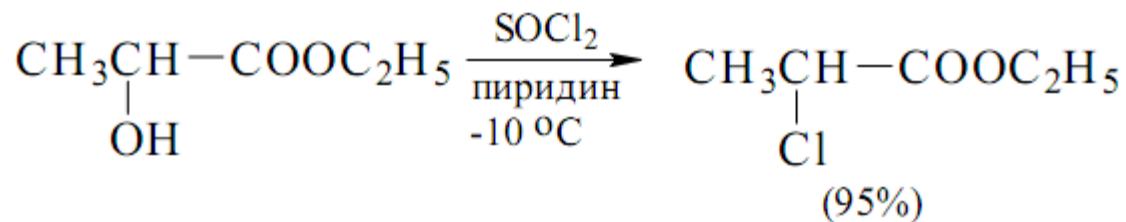
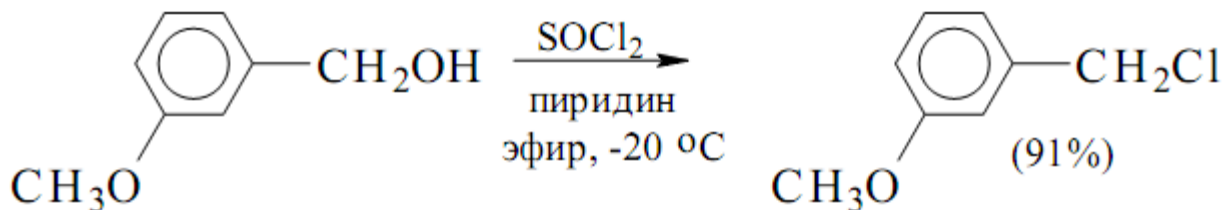
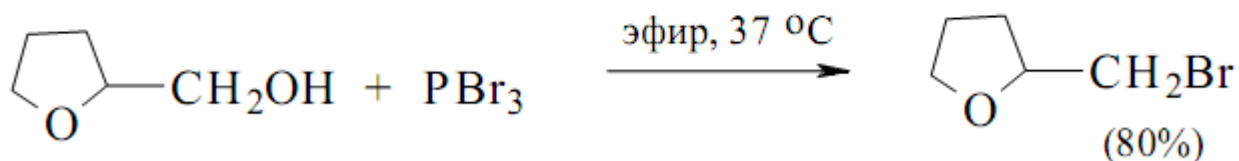
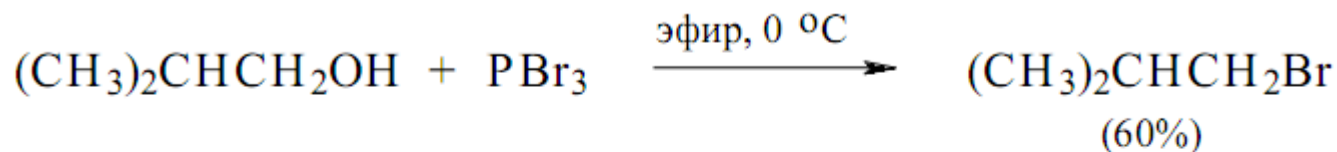
## • Нуклеофильное замещение

## Третичные спирты (SN1)



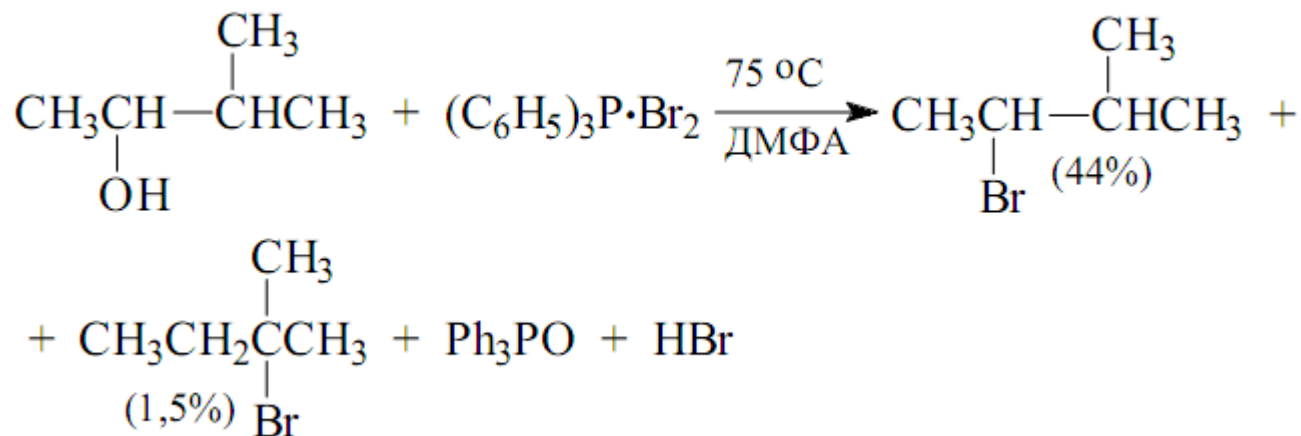
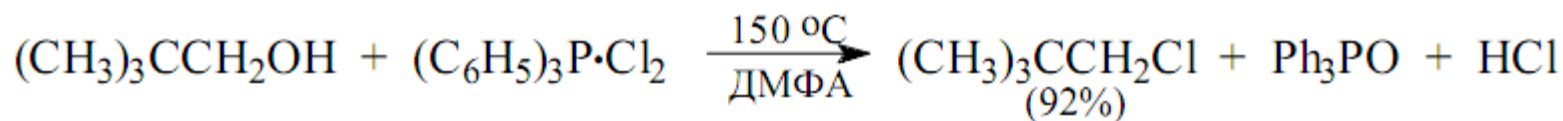
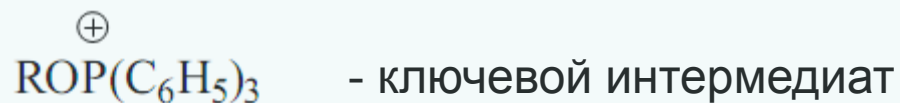
## • Нуклеофильное замещение

## Галогениды фосфора и серы



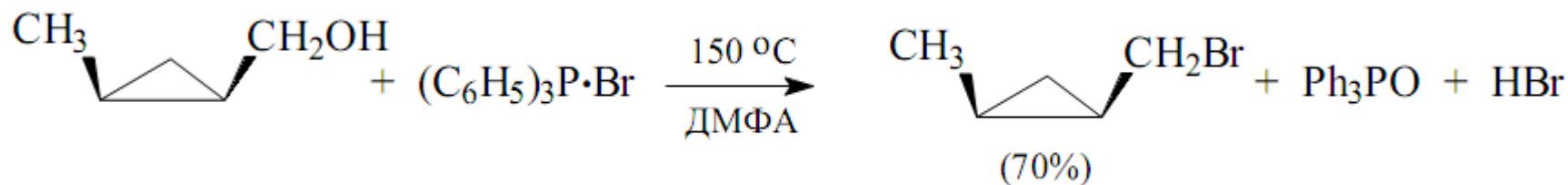
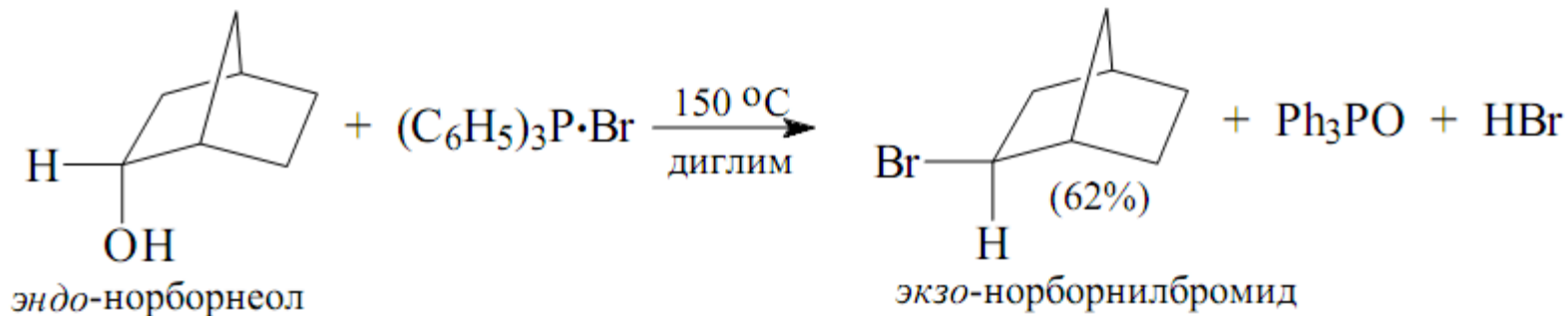
- Нуклеофильное замещение

Комплексы фосфинов с галогенами и тетрагалогенметанами



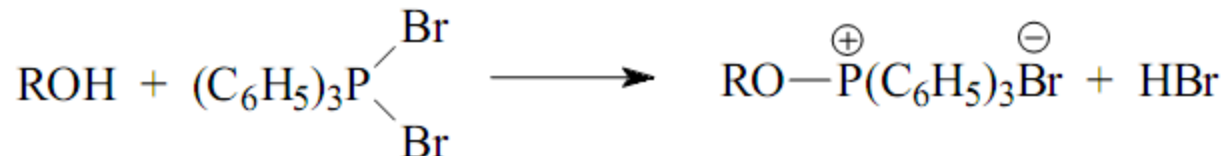
## • Нуклеофильное замещение

Комплексы фосфинов с галогенами и тетрагалогенметанами



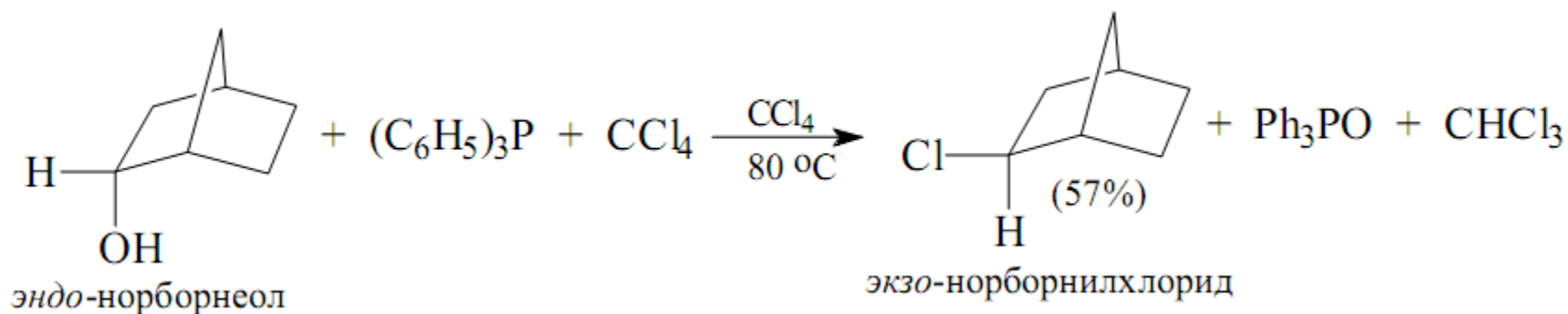
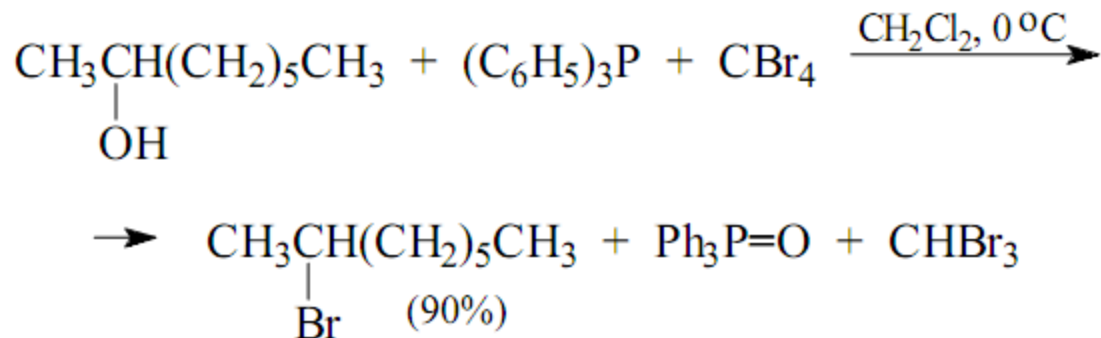
## • Нуклеофильное замещение

Комплексы фосфинов с галогенами и тетрагалогенметанами



- Нуклеофильное замещение

Комплексы фосфинов с галогенами и тетрагалогенметанами





## • Нуклеофильное замещение

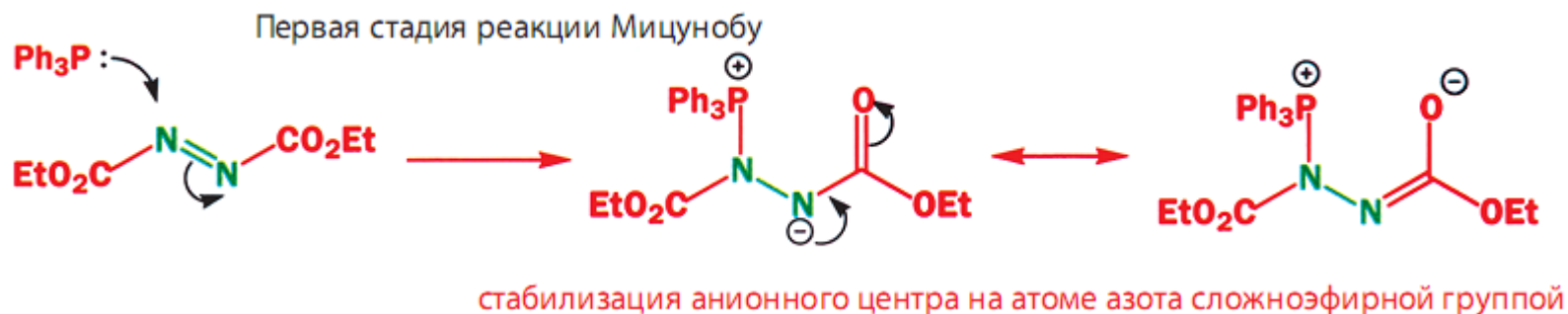
## Реакция Мицунобу (1967)

Реакция Мицунобу

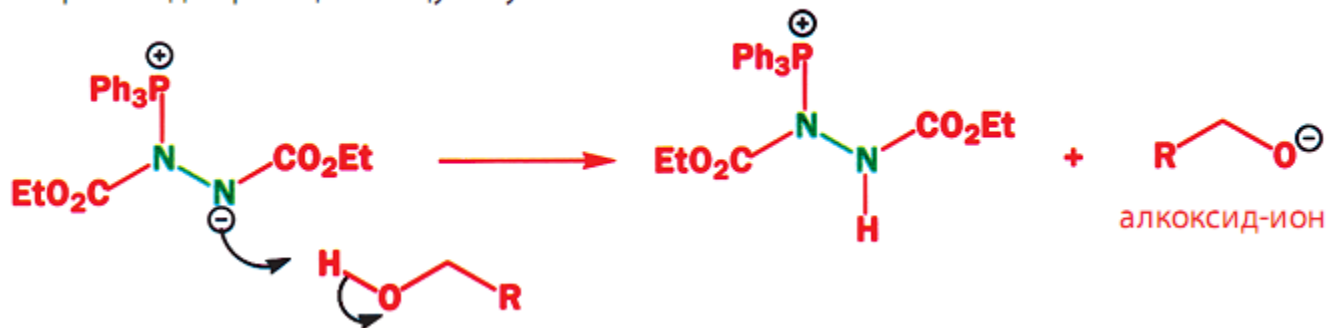


- Нуклеофильное замещение

### Реакция Мицунобу (1967)



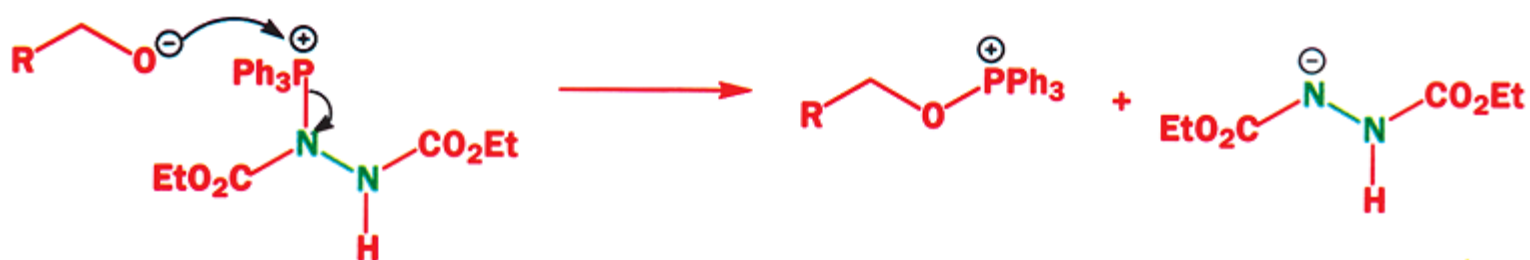
Вторая стадия реакции Мицунобу



## • Нуклеофильное замещение

## Реакция Мицунобу (1967)

Третья стадия реакции Мицунобу



Четвертая стадия реакции Мицунобу



## • Нуклеофильное замещение

## Реакция Мицунобу (1967)



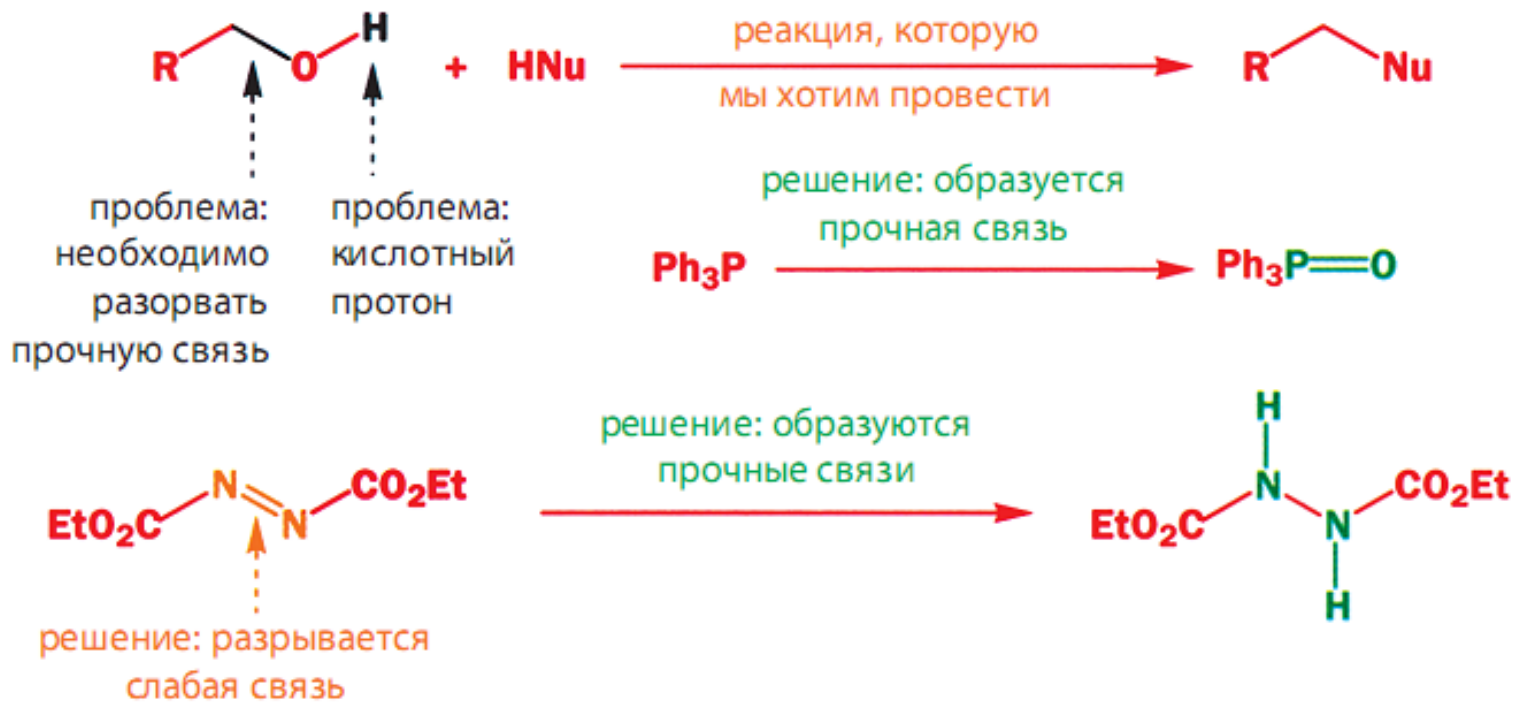
Пятая стадия реакции Мицунобу



- Нуклеофильное замещение

## Реакция Мицунобу концептуально

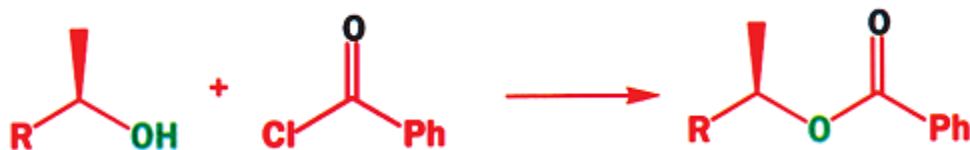
Реакция Мицунобу – суммарное описание



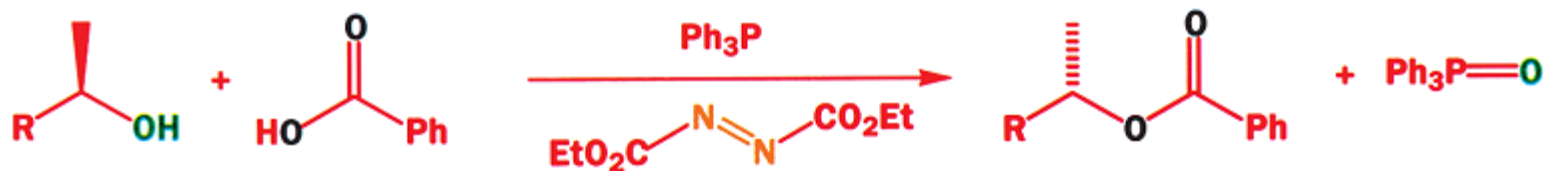
## • Нуклеофильное замещение

## Реакция Мицунобу (1967)

Образование сложного эфира из вторичного спирта с сохранением конфигурации

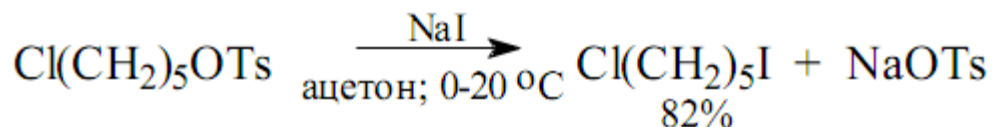
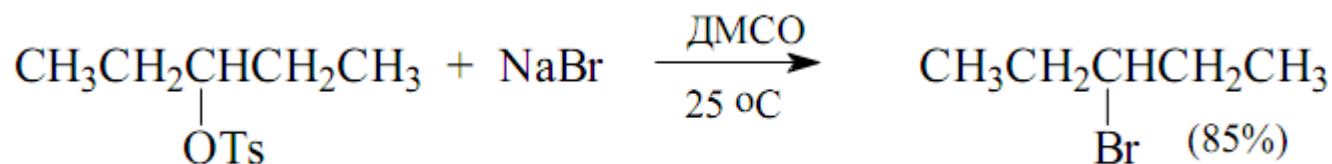
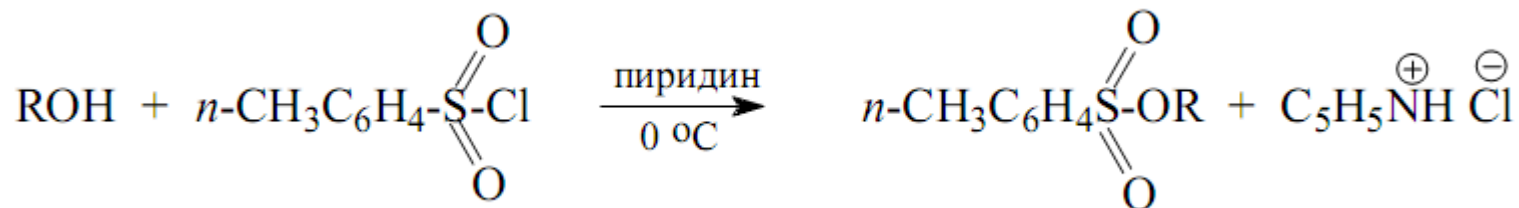


Образование сложного эфира из вторичного спирта с обращением конфигурации по реакции Мицунобу



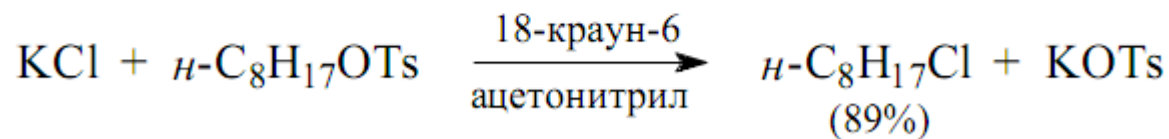
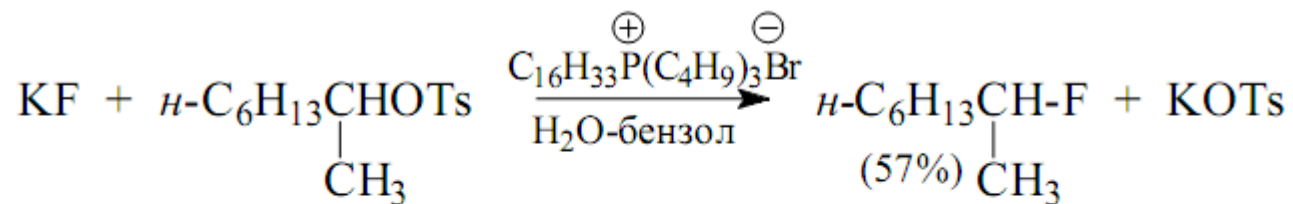
## • Нуклеофильное замещение

## Использование сульфонатов



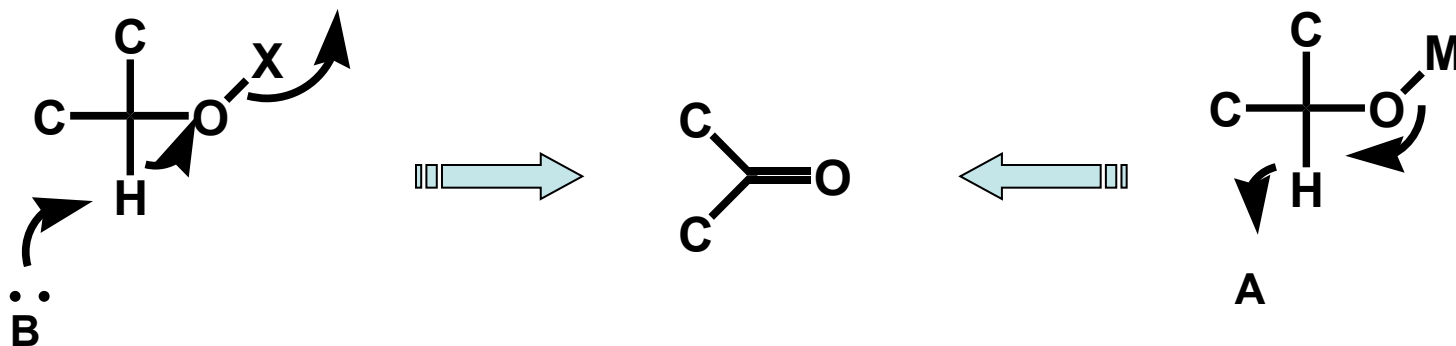
## • Нуклеофильное замещение

## Использование сульфонатов





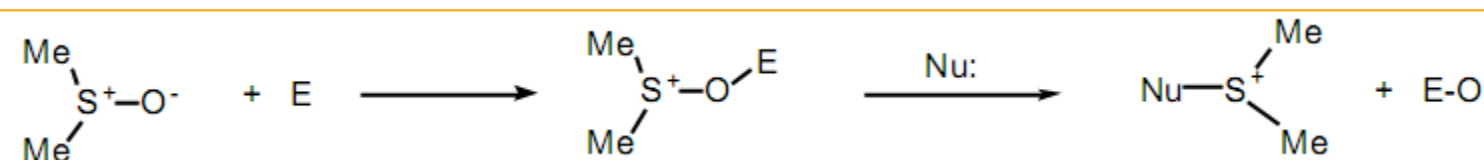
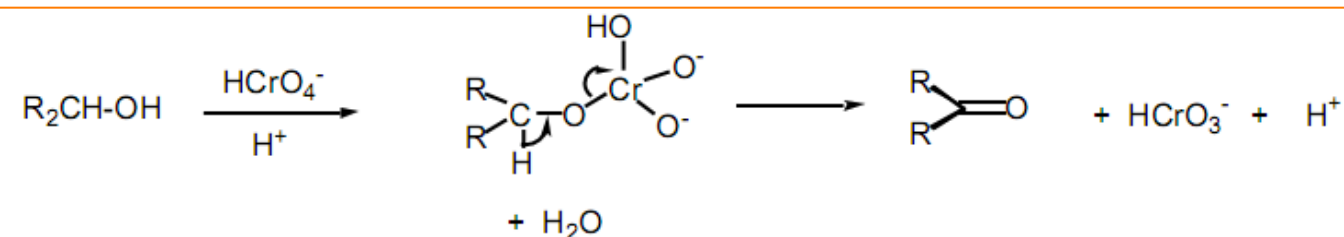
- Окисление спиртов



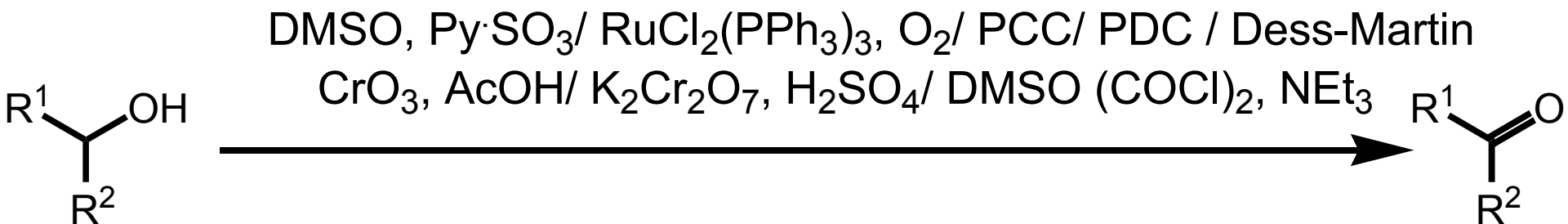
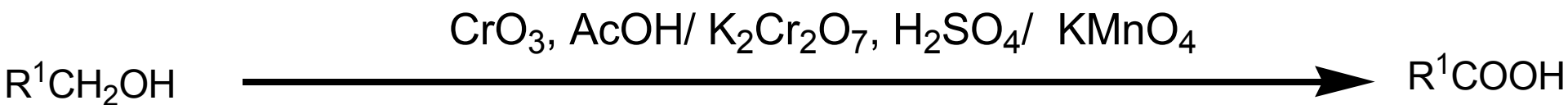
X = Cr(VI), S(IV)

M = Al

A = карбонильный C



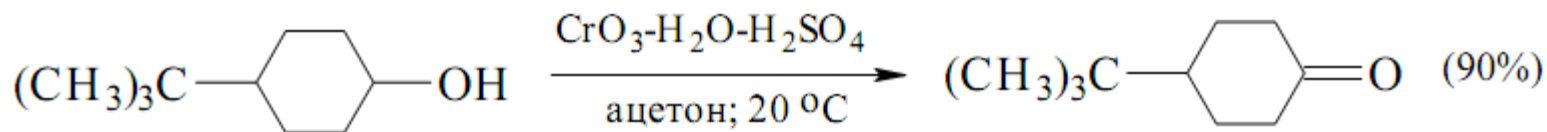
## • Окисление спиртов



- Окисление: реагенты на основе Cr(VI)

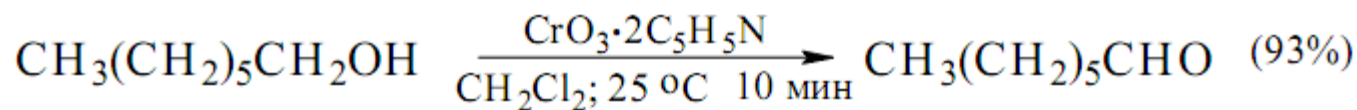
CrO<sub>3</sub>-ацетон-вода-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Джонс (1949)

вторичные в кетоны  
первичные в кислотыCrO<sub>3</sub>\*2Py

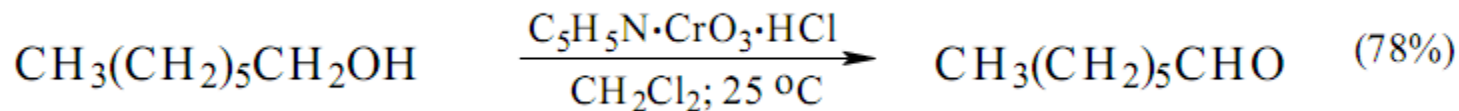
Саретт (1953), Коллинз (1968)

первичные в альдегиды

CrO<sub>3</sub>\*HCl\*Py

Кори (1975)

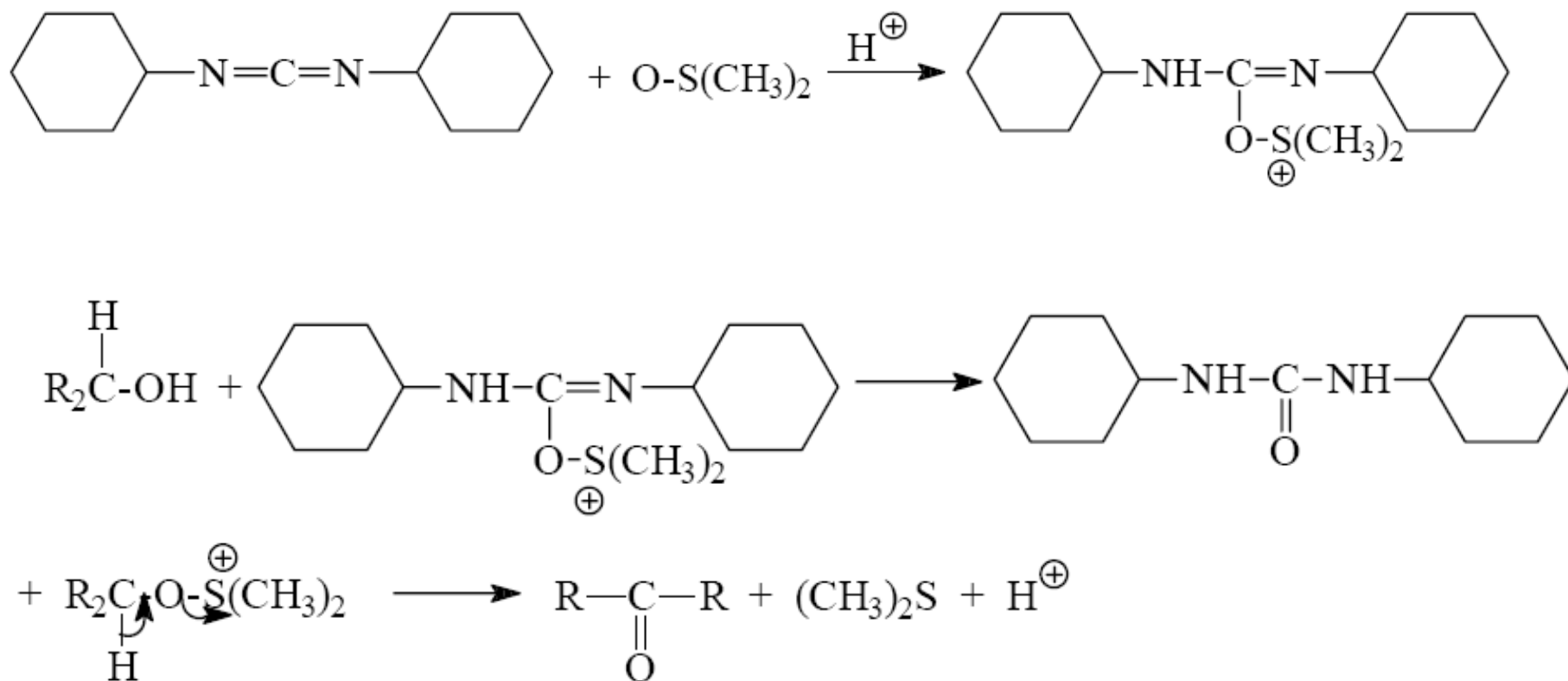
первичные в альдегиды



- Окисление: реагенты на основе S(IV)

DMSO+ DCC

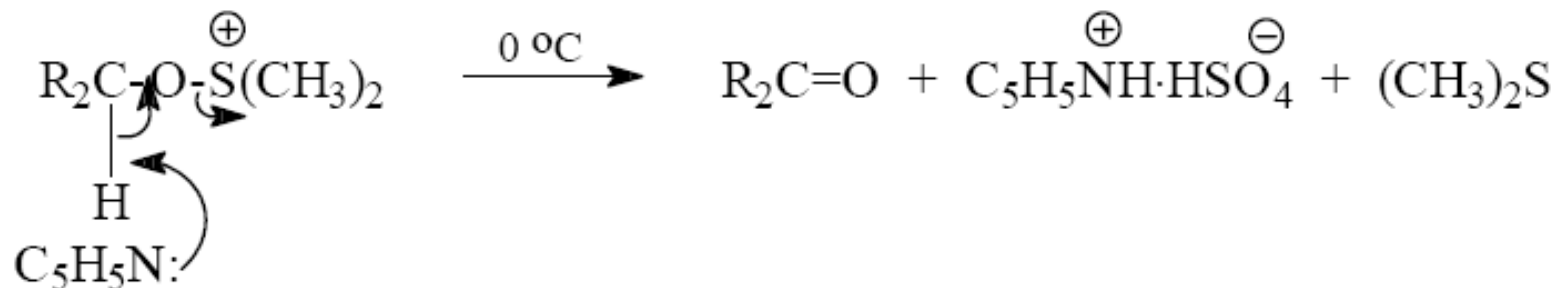
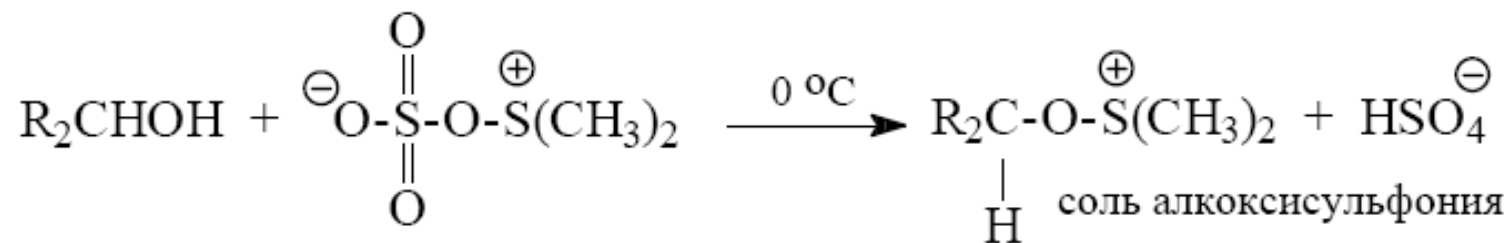
Моффат (1965)



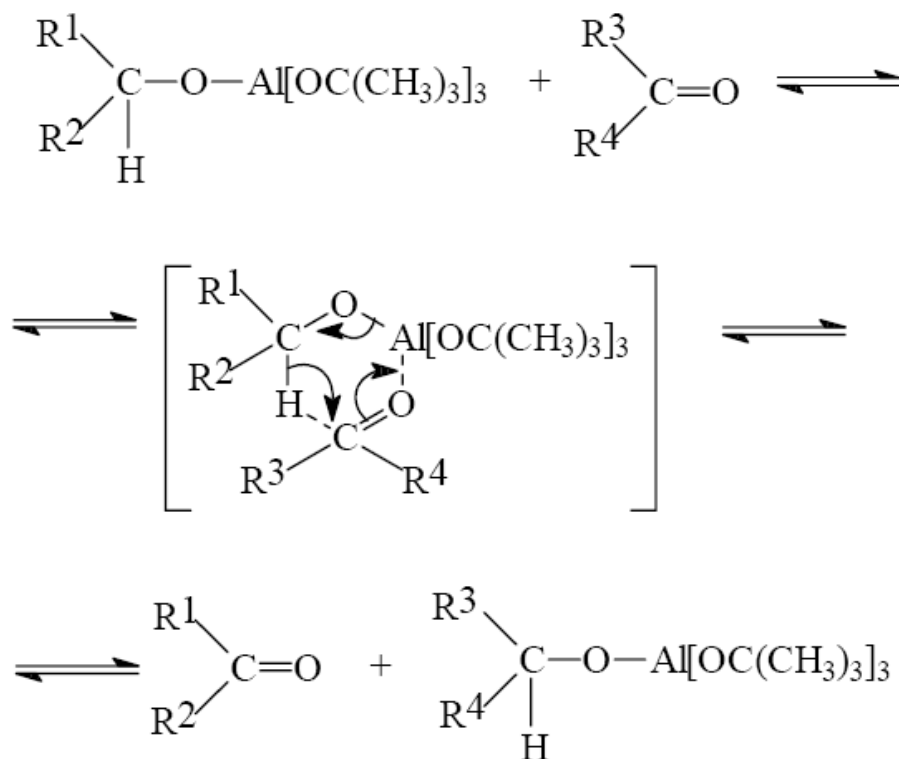
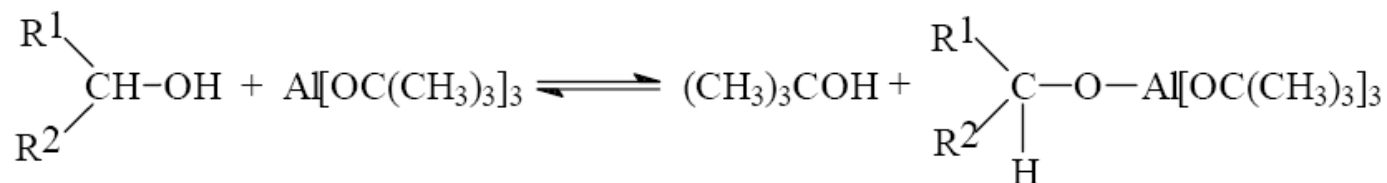
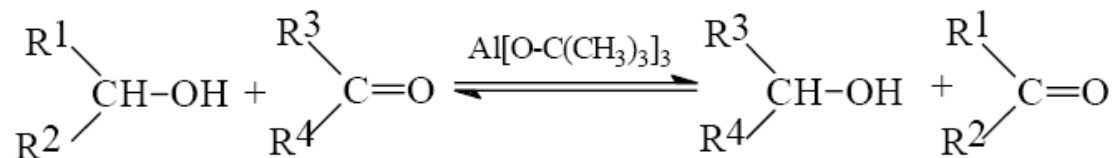
- Окисление: реагенты на основе S(IV)

DMSO + SO3

Дёринг (1967)

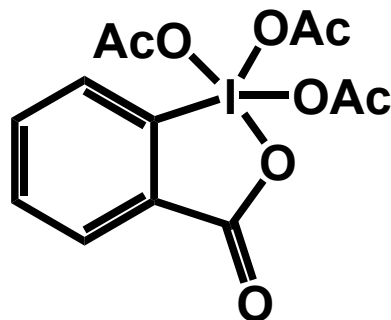


• Окисление: Оппенауэр (1937)



- Окисление: реагенты на основе I(VII)

Десс-Мартин (1983)

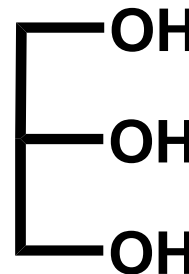
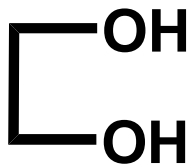
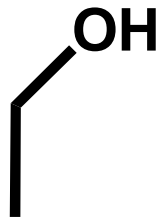


# 13а. Диолы

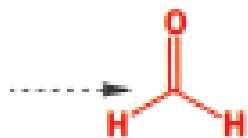
- Классификация диолов
- Общие подходы к синтезу – бисгидроксилирование, раскрытие эпоксидов, пинаконовое сдвигание
- Типичные свойства: дегидратация, пинакон-пинаколиновая перегруппировка, окислительное расщепление, превращение в алкены, образование ацеталей и кеталей



# 13а. Диолы



ожидается сигнал  $^{13}\text{C}$   
между 150 и 200 м. д.



формальдегид

+  $\text{H}_2\text{O}$



1,1-диол

сигнал  $^{13}\text{C}$   
при 83 м. д.

- Подходы к синтезу диолов

**1,2-диолы**

Использование алкенов или эпоксидов – имеющийся скелет

Сборка пинаконовая

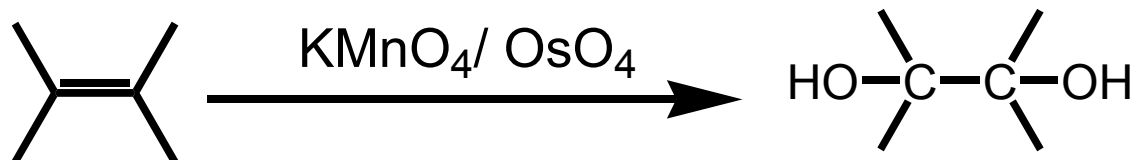
**1,3-диолы** – восстановление альдолей, р-я Принса

**1,4 и более** – восстановление дикарбонильных соединений, диэфиров, реакции карбонильных соединений с металлоорганикой

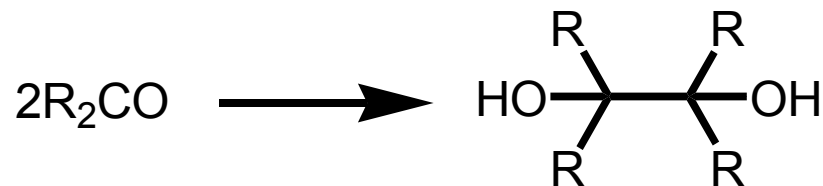
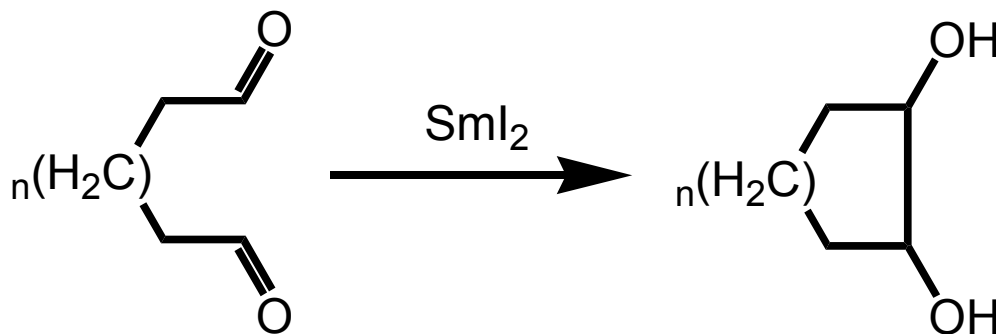
## • Синтез 1,2-диолов

**1,2-диолы**

Использование алкенов или эпоксидов – имеющийся скелет

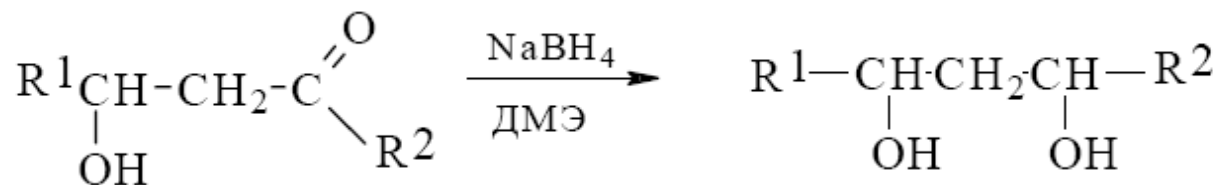


Сборка пинаконовая

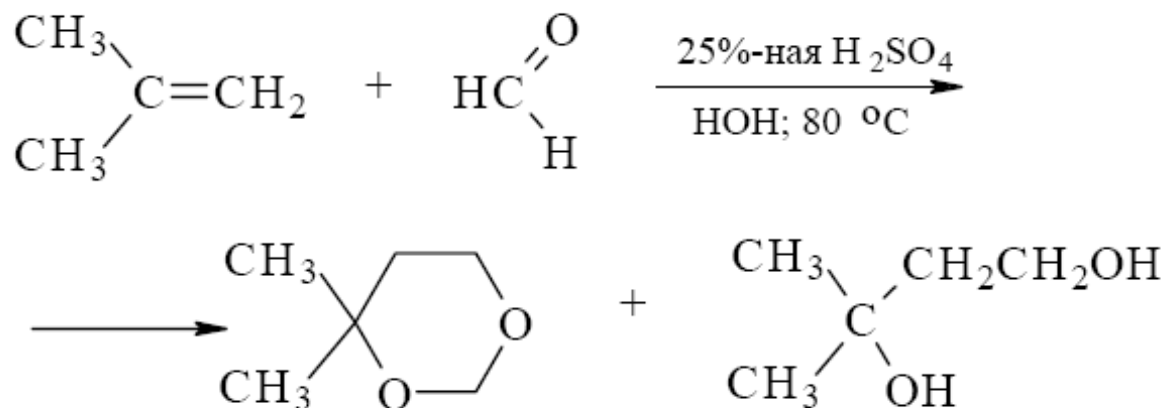


## • Синтез 1,3-диолов

**1,3-диолы** – восстановление альдолей

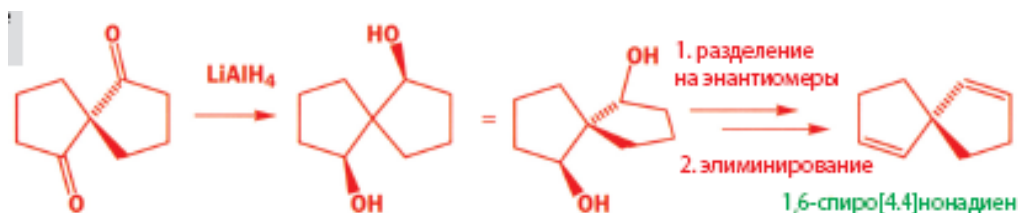
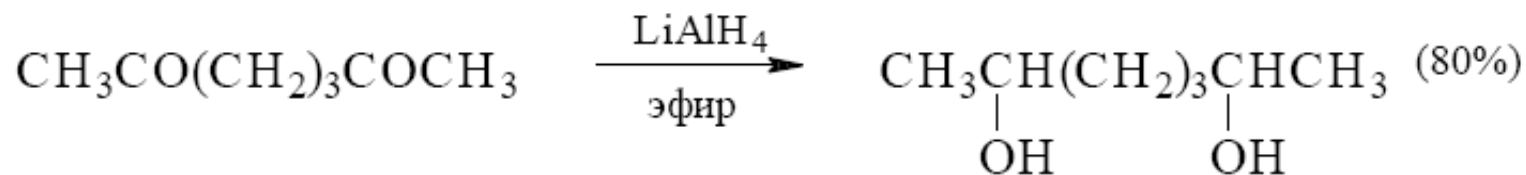
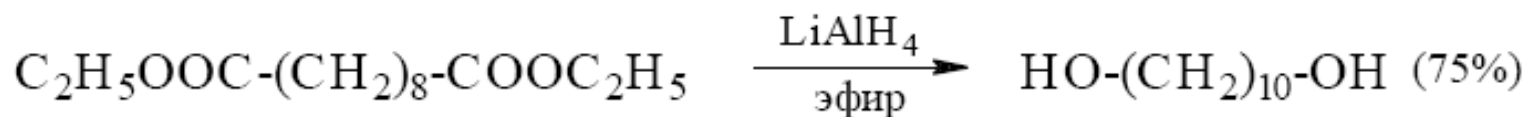


Реакция Принса



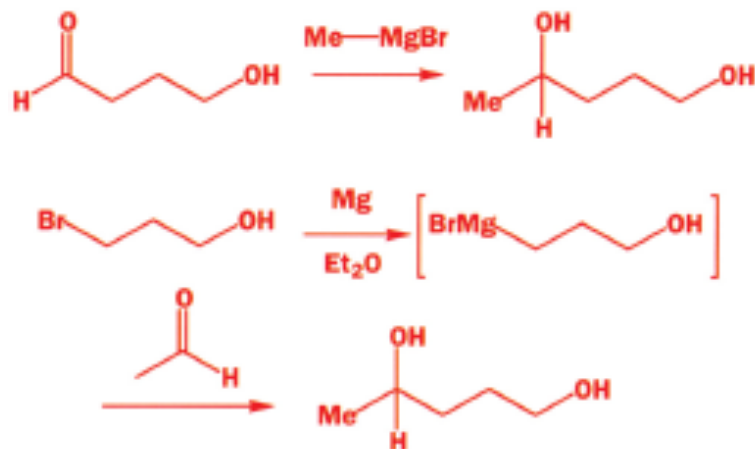
- Синтез 1,4- и более диолов

**1,4 и более** – восстановление дикарбонильных соединений, диэфиров, реакции карбонильных соединений с металлоорганикой



- Синтез 1,4- и более диолов

Ни один из приведенных ниже методов получения пентан-1,4-диола не является эффективным. Объясните, почему? Какие реакции протекают вместо этого?

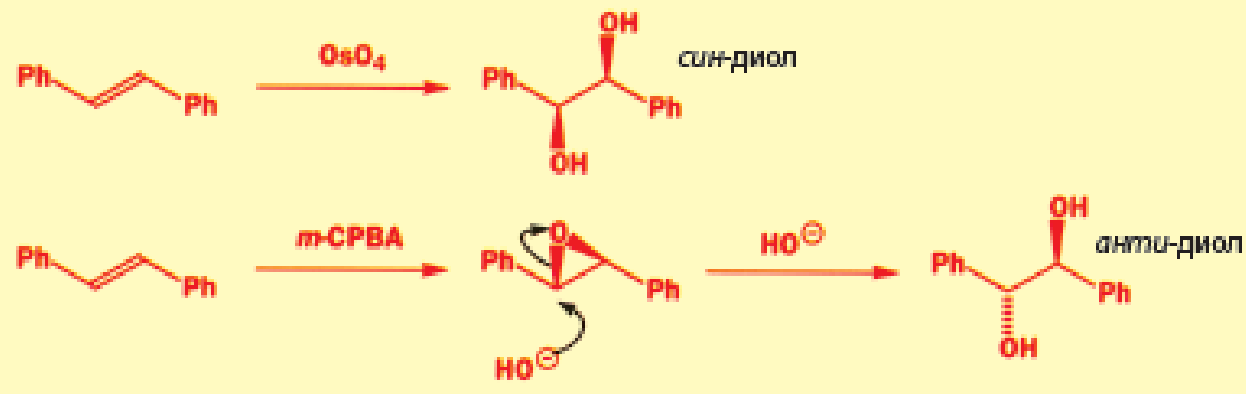


Как получить нужный диол?

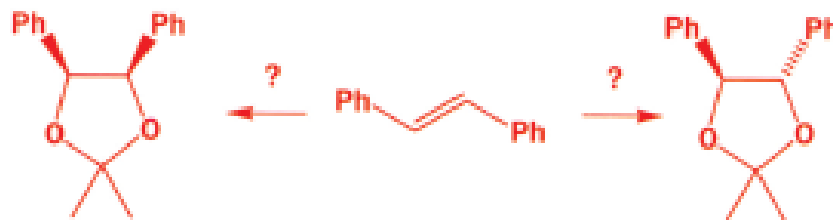
- Гидроксилирование алкенов

### син- и анти-Присоединение гидроксильных групп.

Важно отметить связь между реакцией с  $\text{OsO}_4$  и стереоспецифическими превращениями, рассмотренными в начале гл. 34 (т. 2). Теперь вы знаете способы введения двух гидроксильных групп в молекулы алкенов и в *син*-, и в *анти*-положение относительно друг друга. Для *син*-присоединения используют  $\text{OsO}_4$ , а для *анти*-присоединения – эпoxidирование с последующим раскрытием цикла под действием  $\text{OH}^-$ .

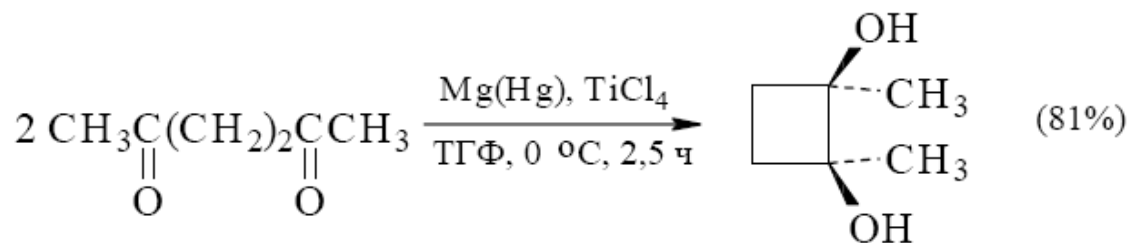
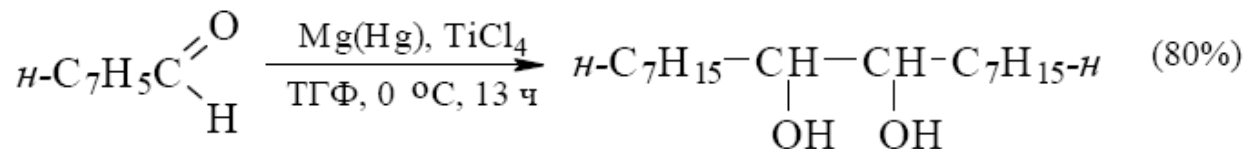
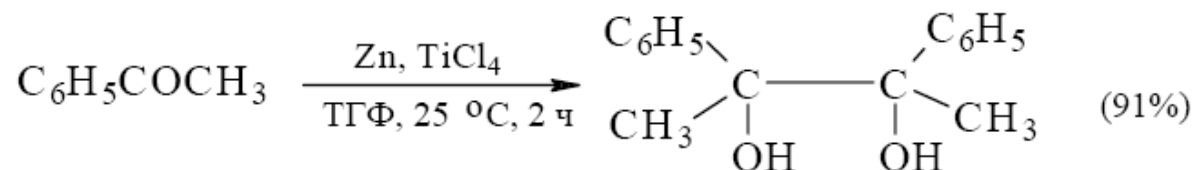


1. Как получить каждый из этих диастереомерных продуктов из одного и того же алкена?



- Пинаконовое сдвигание

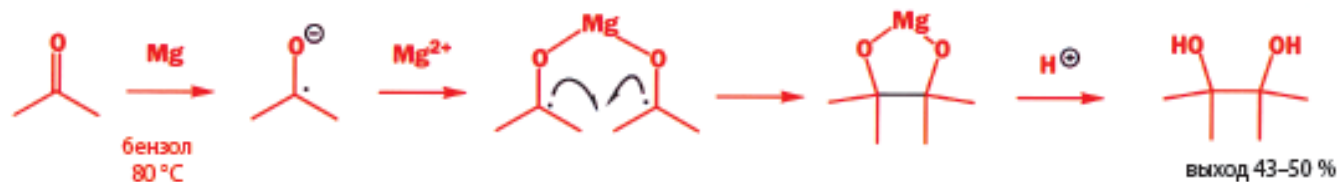
Или восстановительное сдвигание (сочетание)





- Синтез 1,2-диолов

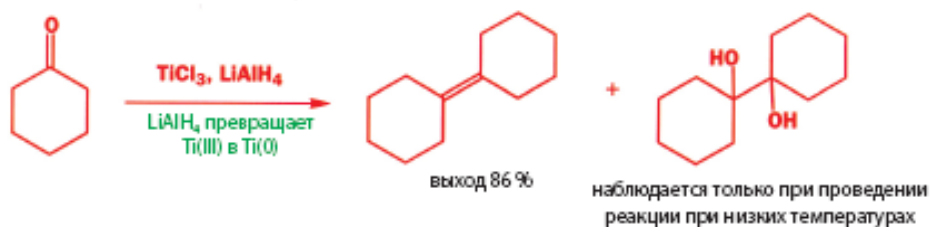
Пинаконовая димеризация ацетона  
(реакция кетильных радикалов в углеводородах)



Пинаконовая реакция в синтезе таксола

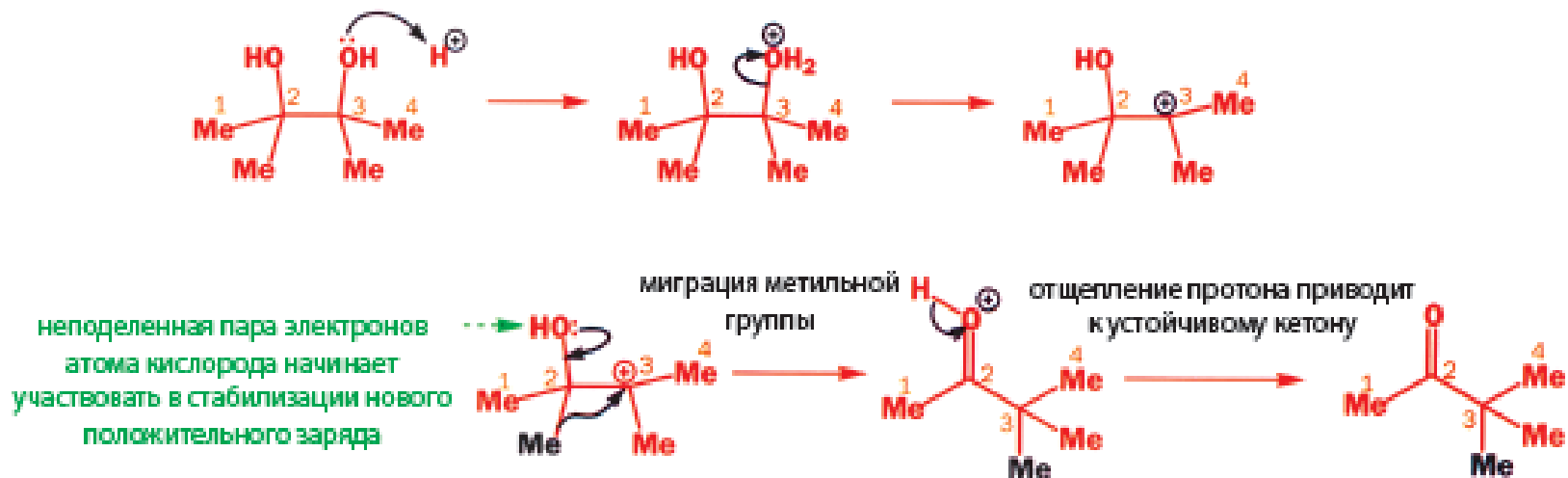
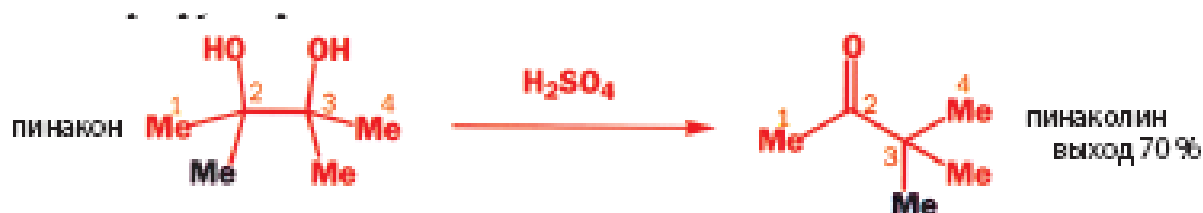


Реакция Мак-Марри в случае циклогексанола

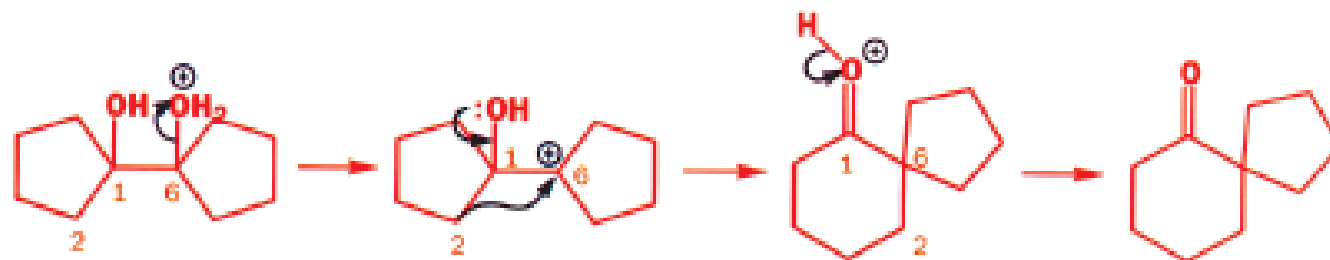
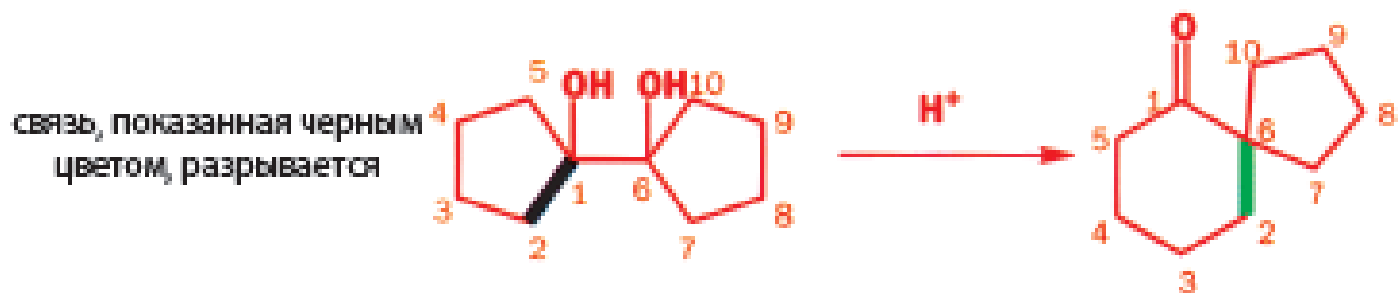


- Пинаколиновая перегруппировка

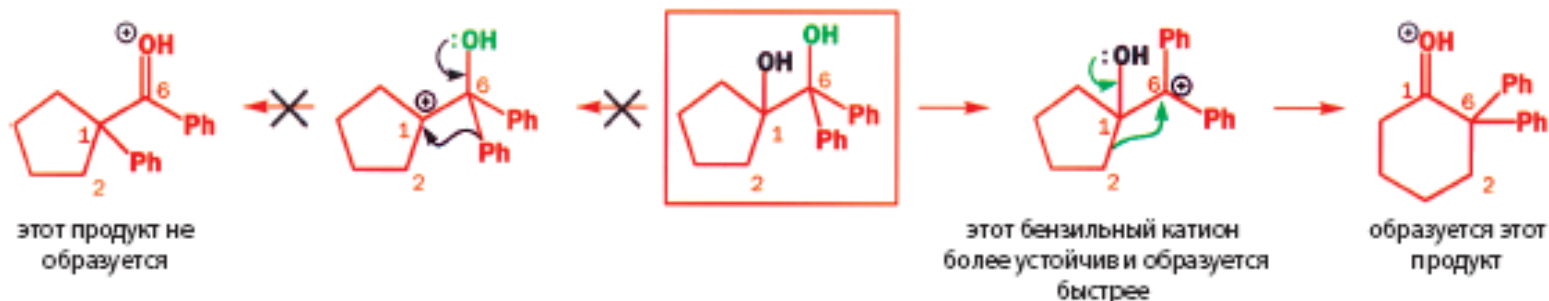
## Брутто-формула реакции - ДЕГИДРАТАЦИЯ



- Пинаколиновая перегруппировка



- Пинаколиновая перегруппировка

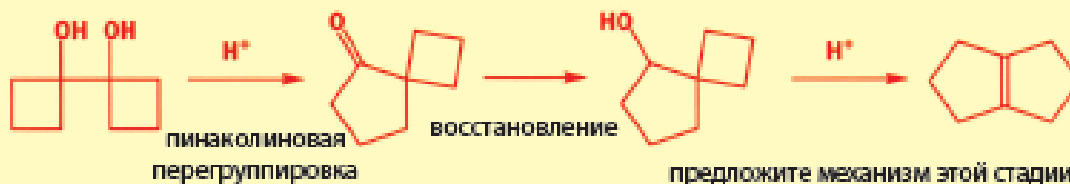


### Пинаколиновая перегруппировка в синтезе

Красивый синтез показанного бициклического алкена начинается с пинаколиновой реакции.

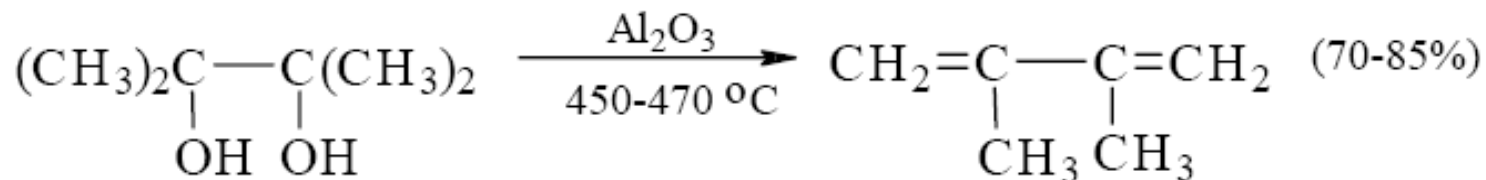


Первая стадия аналогична той реакции, которую мы только что рассматривали. «Пинаколовый» димер циклобутанона перегруппировывается с расширением одного из циклов, образуя циклопентанон, спиросоющенный с оставшимся четырехчленным циклом. Затем в результате восстановления кетона получают спирт, который в присутствии кислоты перегруппировывается в алкен. Попробуйте изобразить механизм последнего превращения. Начните с протонирования спирта и затем отщепите молекулу воды для образования катиона. Подумайте также, почему происходит такая перегруппировка (для ответа на этот вопрос вернитесь на с. 105).

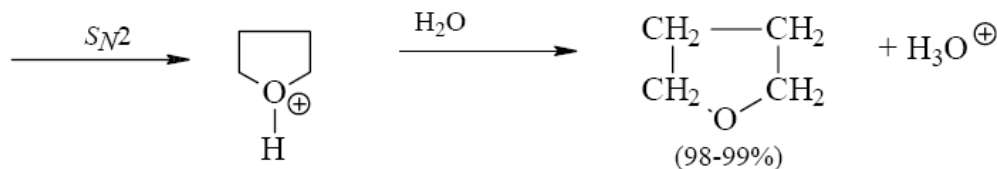
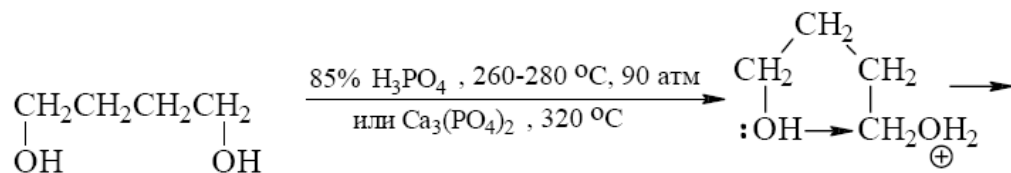
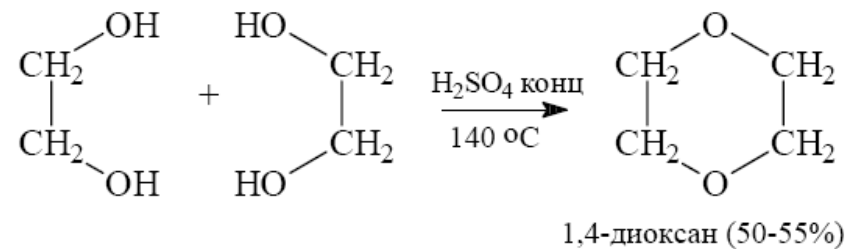


## • Дегидратация

С образованием диенов

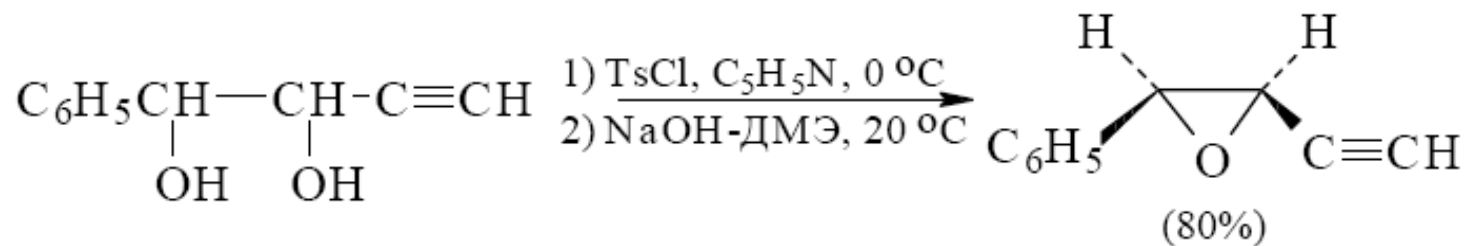
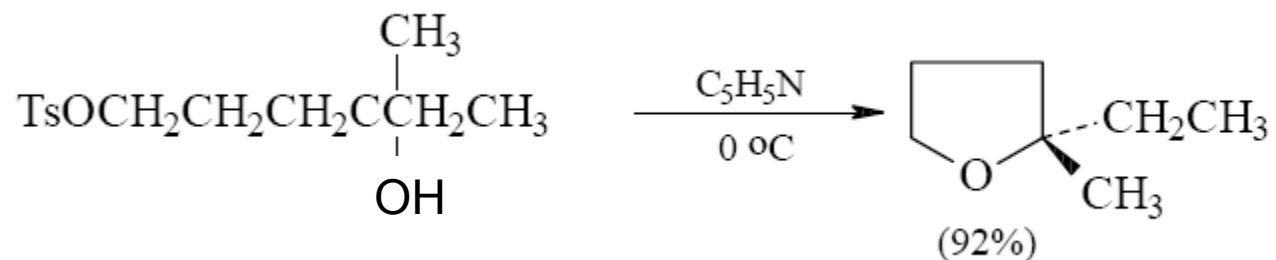


С образованием эфиров



- только для 5-6-членных

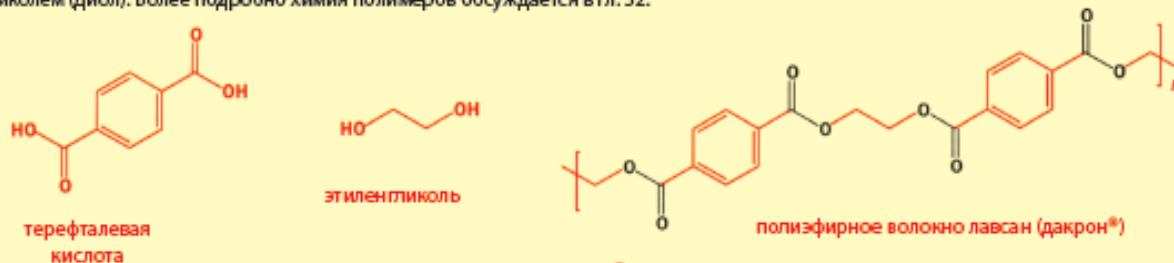
- Получение циклических эфиров



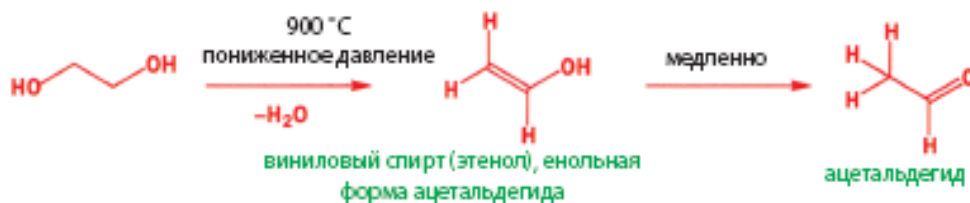
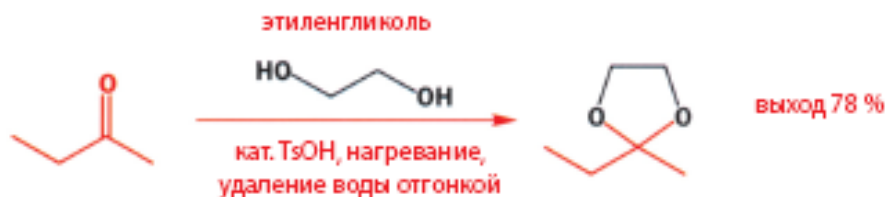
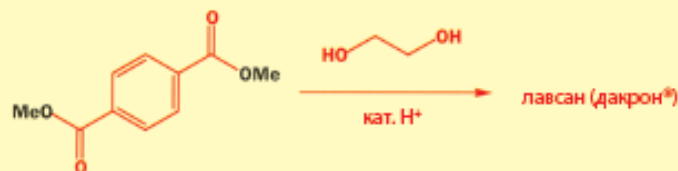
- Применение 1,2-диолов

### Производство полиэфирных волокон

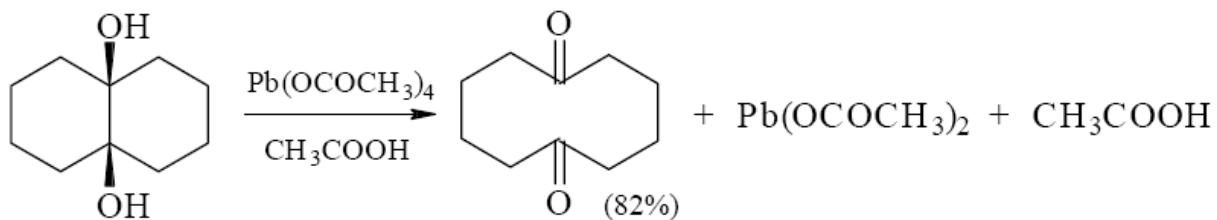
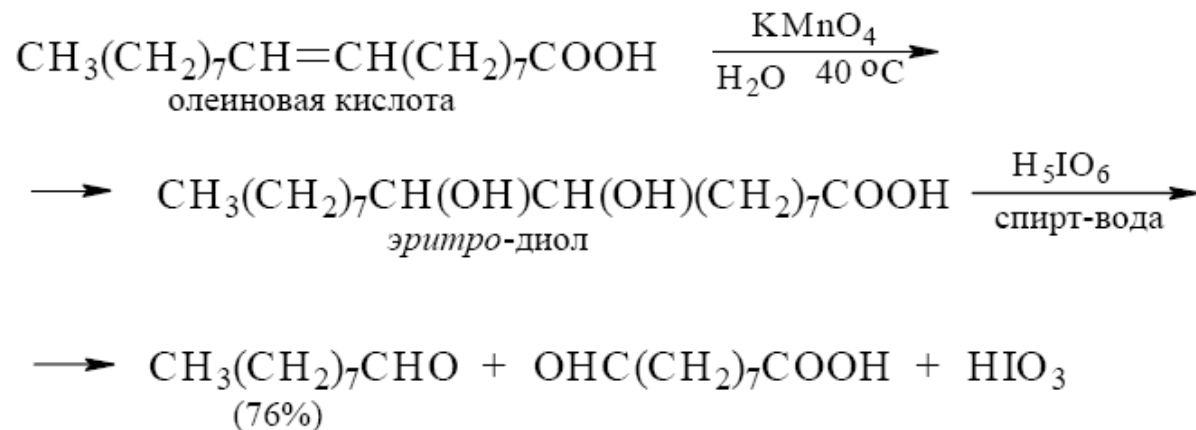
Реакция перэтерификации используется для получения полиэфирных волокон, применяемых в текстильной промышленности. Например, лавсан (дакрон) представляет собой полиэфир, образованный терефталевой кислотой (дикарбоновая кислота) и этиленгликолем (диол). Более подробно химия полимеров обсуждается в гл. 52.



Лавсан получают перэтерификацией диметилового эфира терефталевой кислоты этиленгликолем в присутствии кислотного катализатора; при этом образующийся в ходе реакции метанол отгоняется.

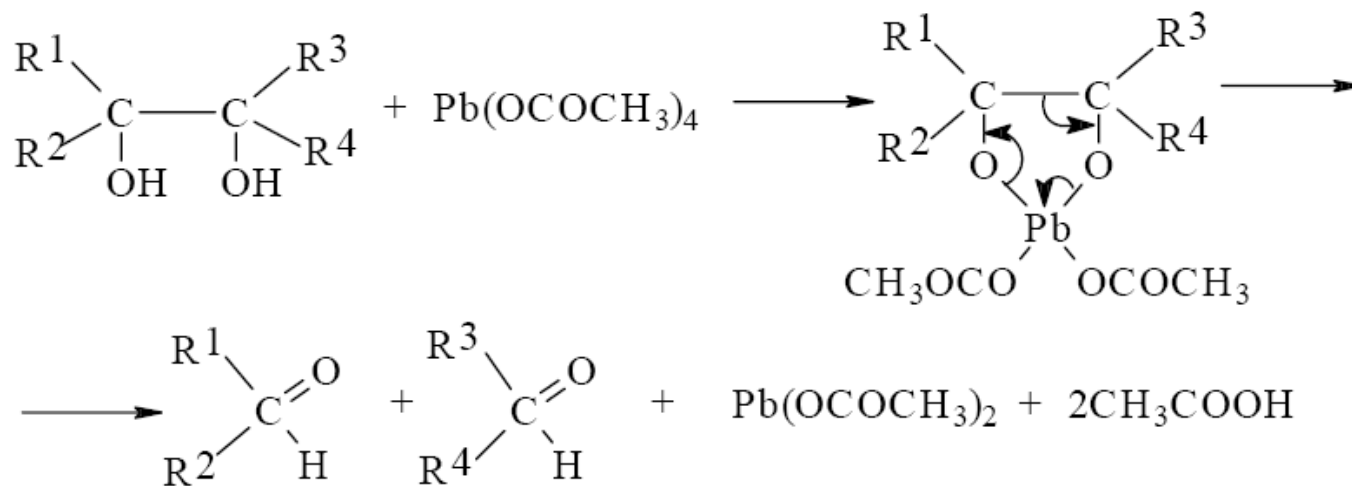
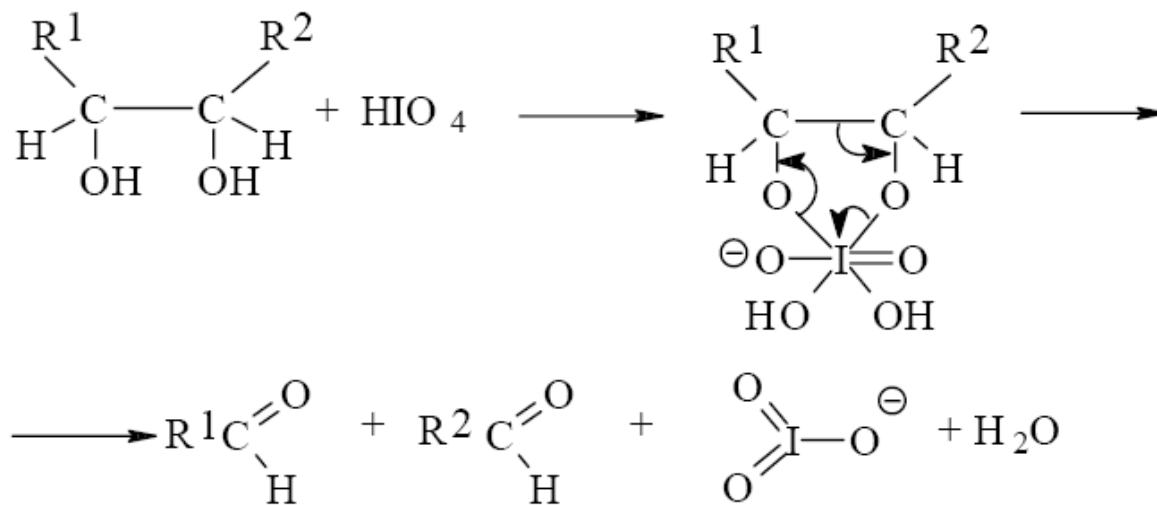


- Расщепление 1,2-диолов





- Расщепление 1,2-диолов



## • Реакции 1,2-диолов

