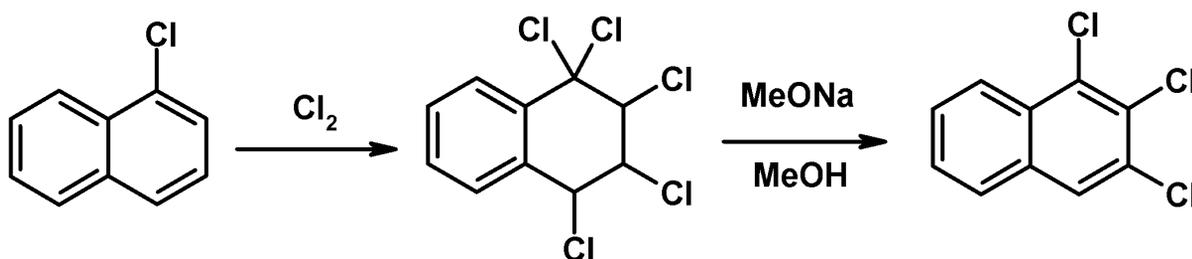
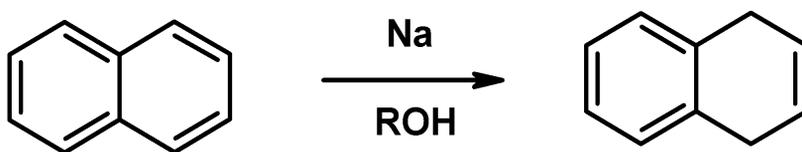
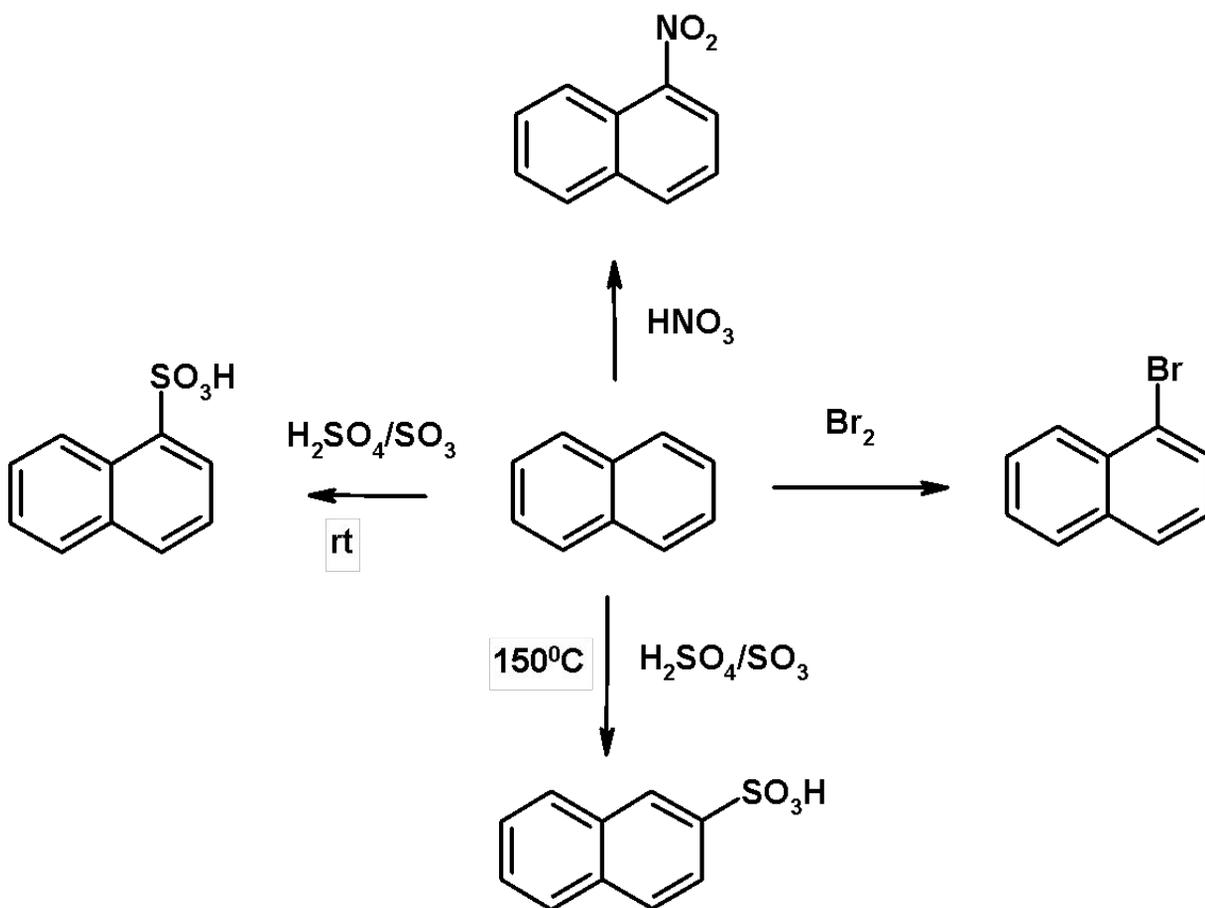


# Нафталин





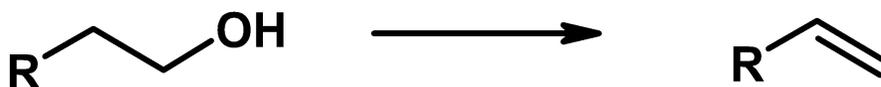
## Защита спиртовой функции

В какие реакции вступают спирты?

### 1. Образование галогенпроизводных



### 2. Дегидратация



### 3. Реакции активного водорода



Металлы, металлоорганические соединения,  
гидриды металлов

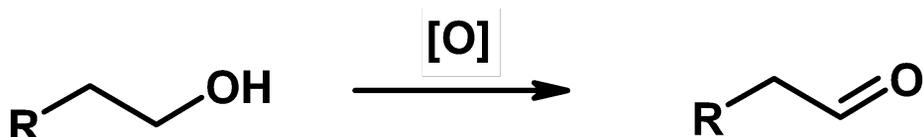
### 4. Образование простых эфиров



### 5. Образование сложных эфиров

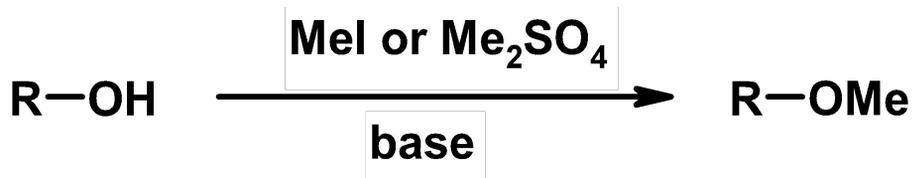


### 6. Окисление



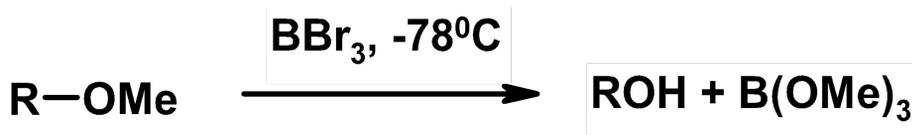
Метилловые эфиры очень стабильны!

Получаются легко

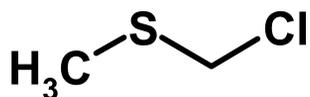
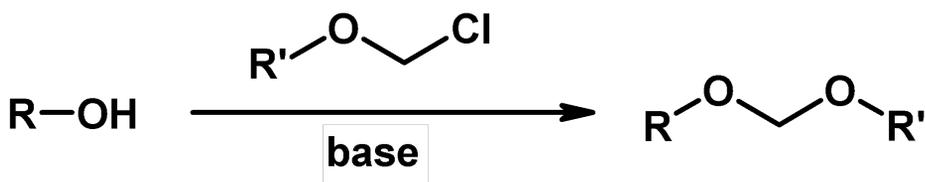


Удаляется с помощью агрессивных реагентов

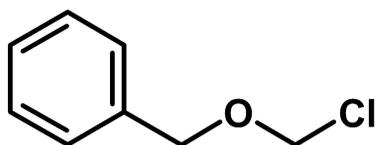
Лучше всего –  $\text{BBr}_3$



Гораздо легче расщепляются алкоксиметилловые эфиры

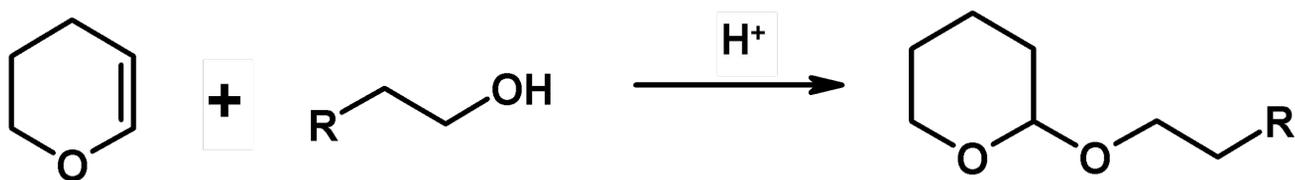


Снимается солями ртути

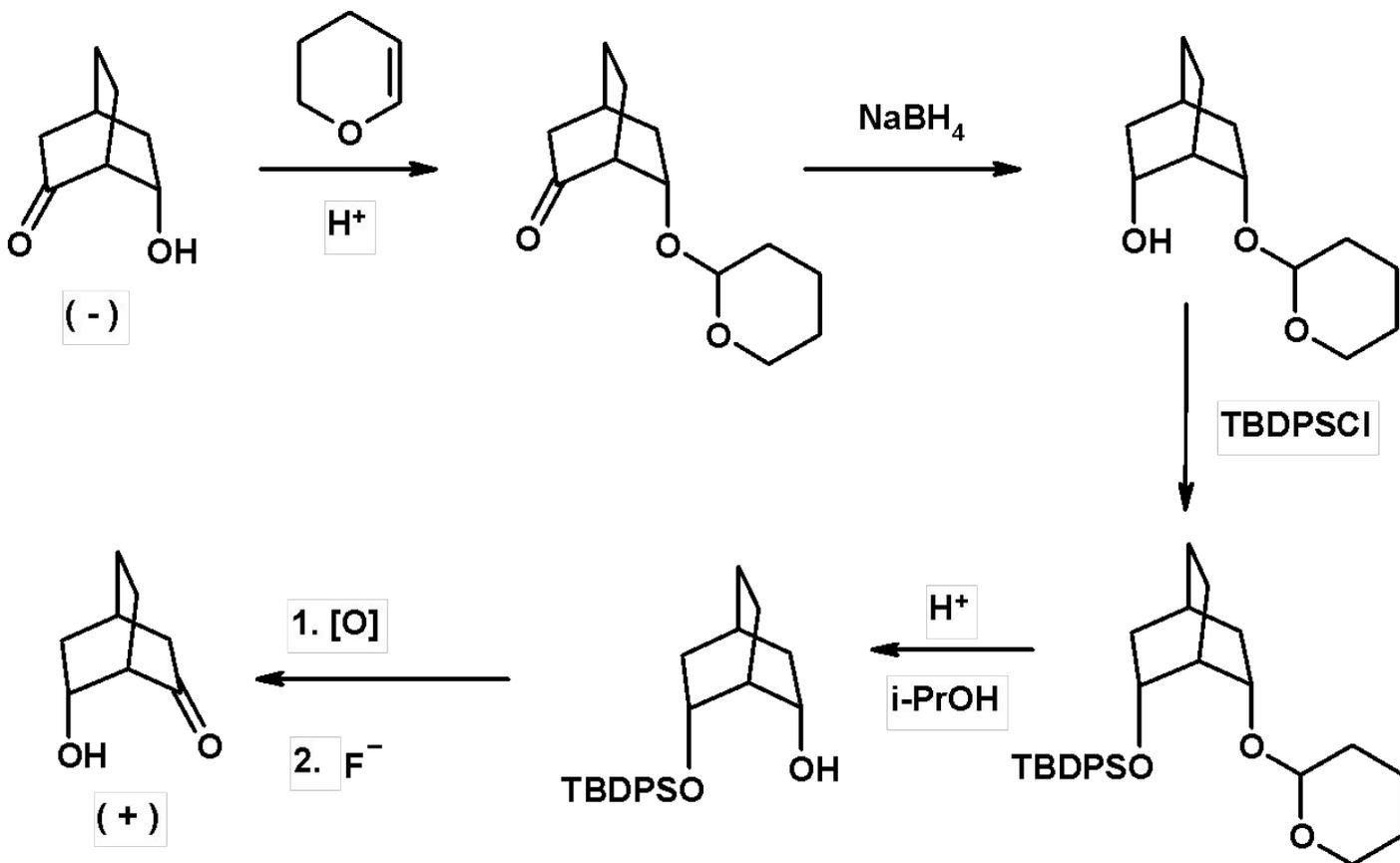


Снимается гидрированием на Pd при атмосферном P

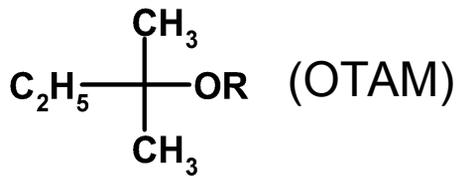
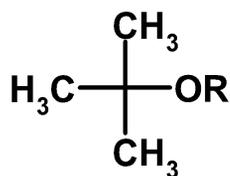
# Тетрагидропиранильная защита (THPO)



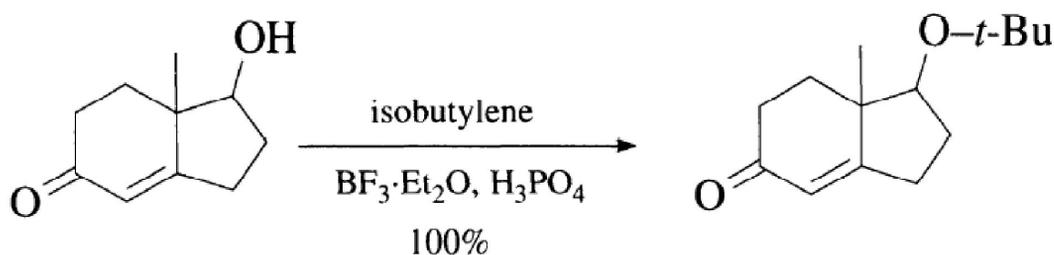
Ставится и снимается в очень мягких условиях!  
Устойчива к основаниям



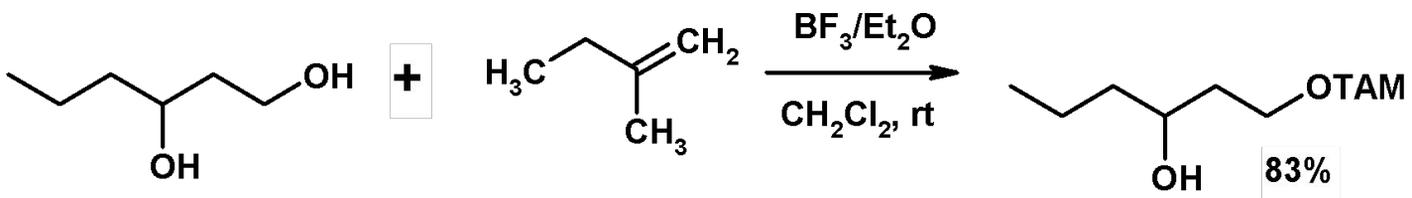
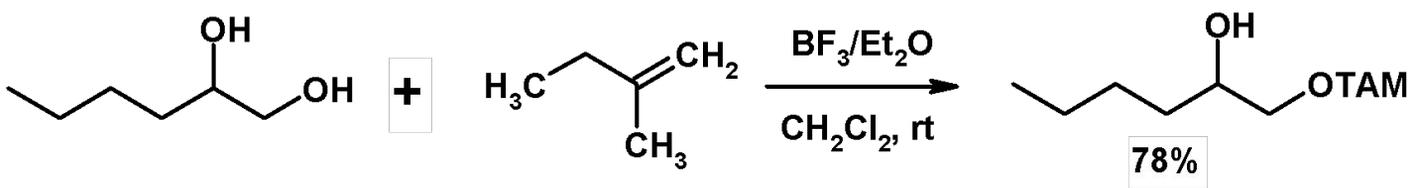
## Простые эфиры с третичными радикалами



Получаются из спиртов и изоалкенов при кислотном катализе



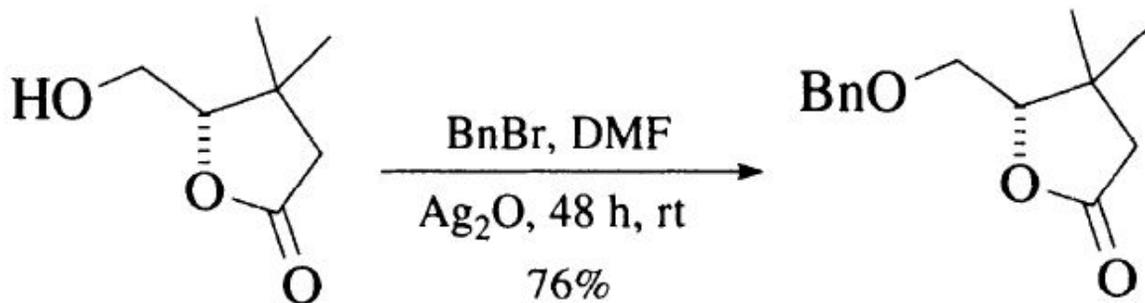
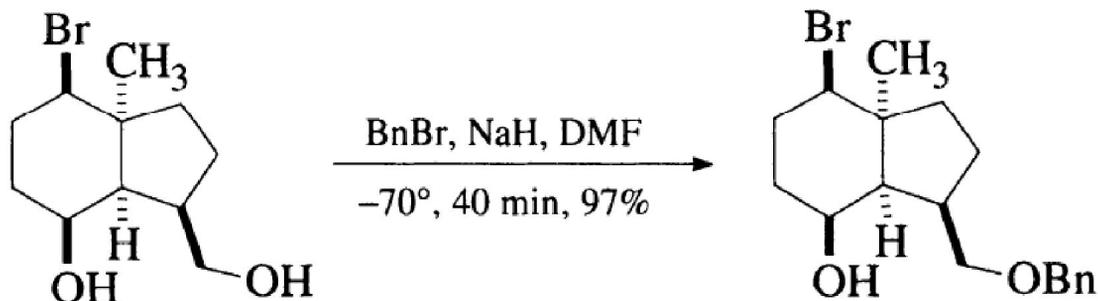
Возможна селективная защита первичных спиртов!



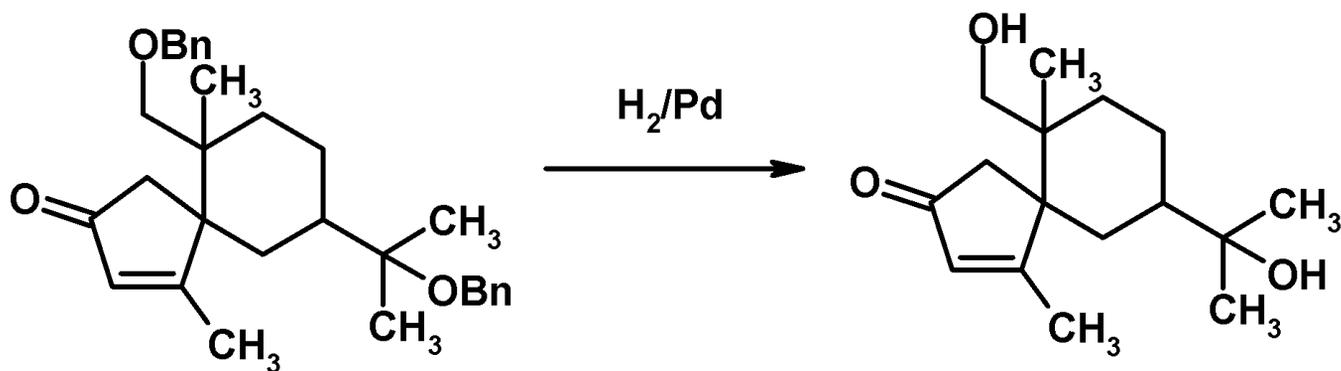
Снимается в кислой среде

## Бензиловые эфиры (OBn)

Можно селективно защитить одну из OH-групп

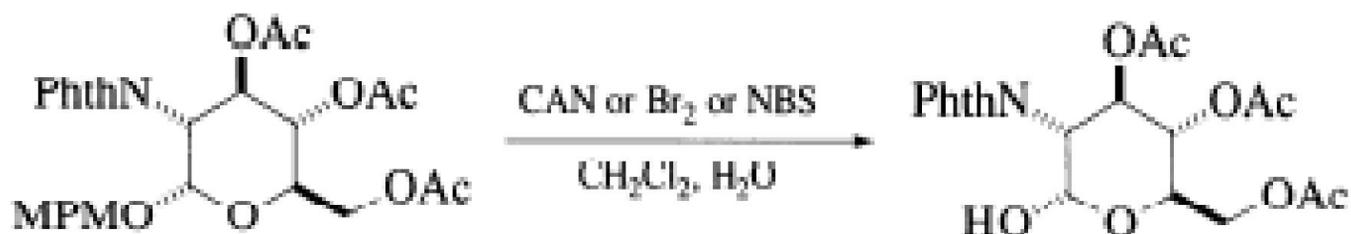


Есть возможность снять гидрированием,



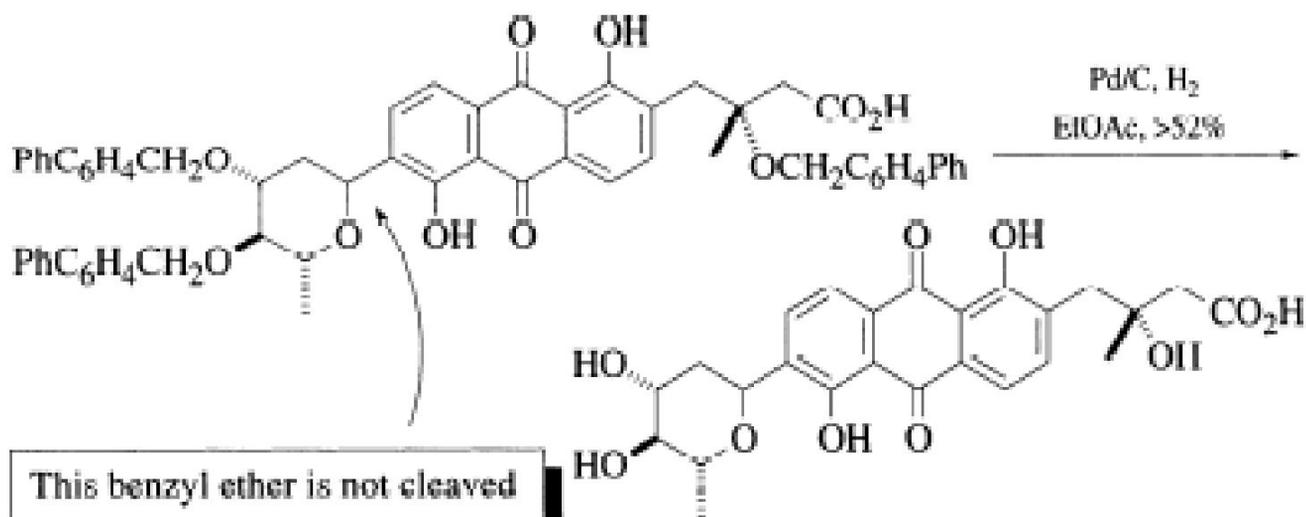
сохранив двойную C=C-связь!

## П-Метоксибензиловый эфир – (MPM-OR)

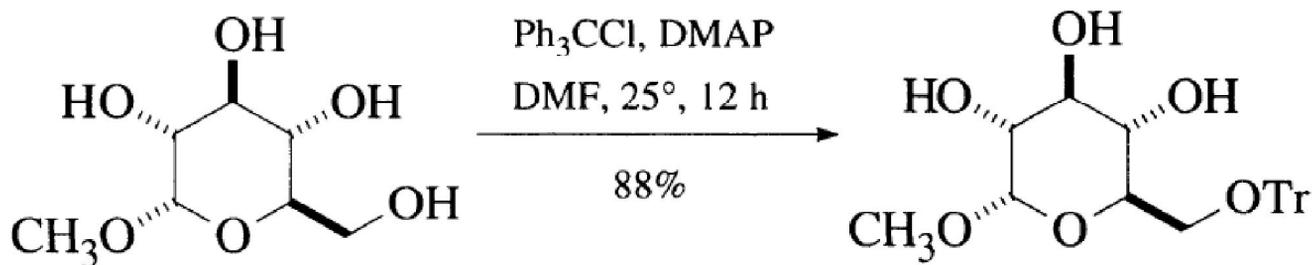


Phth = phthalimido

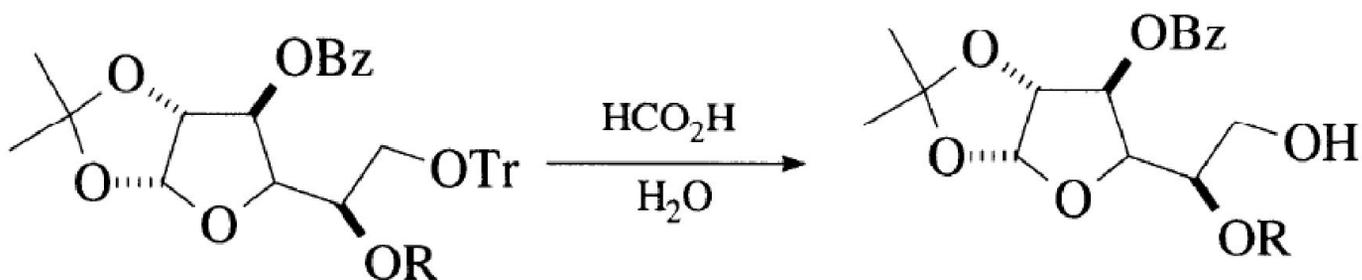
## П-Фенилбензиловый эфир



## Трифенилметилловые эфиры (TrO)



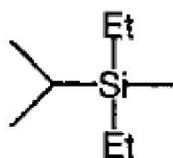
Снимается в слабокислой среде и весьма селективно!



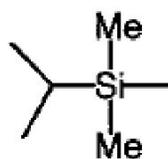
R = Ac 92%

R = TBDMS 88%

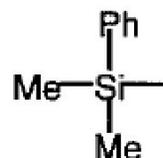
# Силиловые эфиры



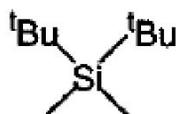
diethylisopropylsilyl  
(DEIPS)



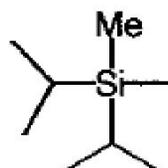
dimethylisopropylsilyl  
(DMIPS)



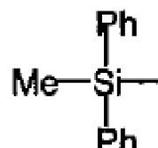
dimethylphenylsilyl  
(DMPS)



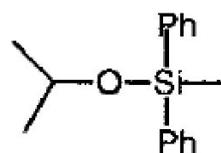
di-*tert*-butylsilylene  
(DTBS)



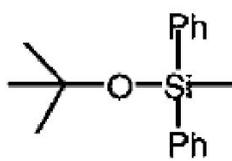
methyldiisopropylsilyl  
(MDIPS)



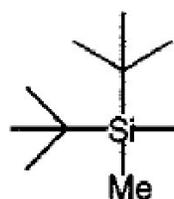
methyldiphenylsilyl  
(MDPS)



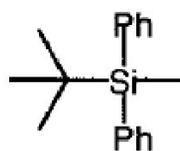
diphenylisopropoxysilyl  
(DPIPS)



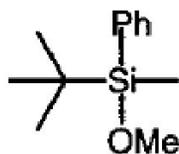
diphenyl-*tert*-butoxysilyl  
(DPTBS)



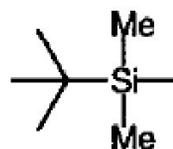
di-*tert*-butylmethylsilyl  
(DTBMS)



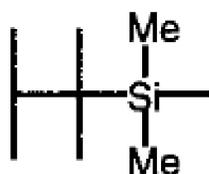
*tert*-butyl diphenylsilyl  
(TBDPS)



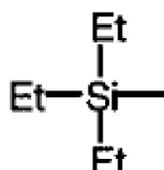
*tert*-butyl methoxy-  
phenylsilyl  
(TBMPS)



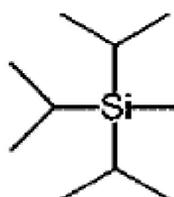
*tert*-butyl dimethylsilyl  
(TBS)



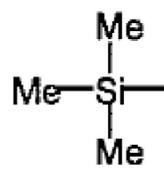
hexyldimethylsilyl  
(TDS)



triethylsilyl  
(TES)



triisopropylsilyl  
(TIPS)



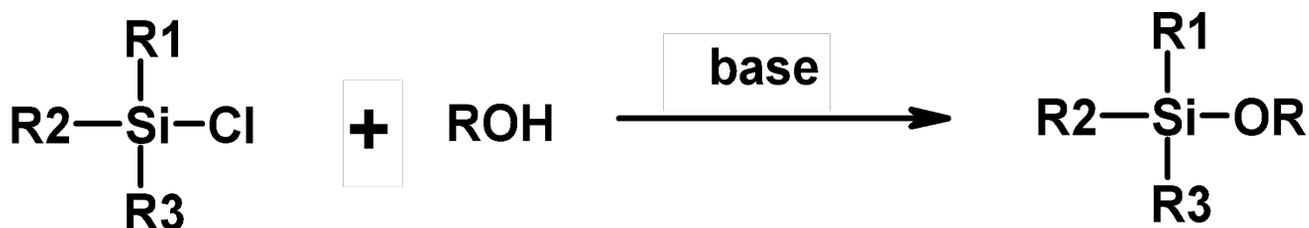
trimethylsilyl  
(TMS)

Устойчивость силильных групп по отношению к гидролизу  
изменяется в широких пределах

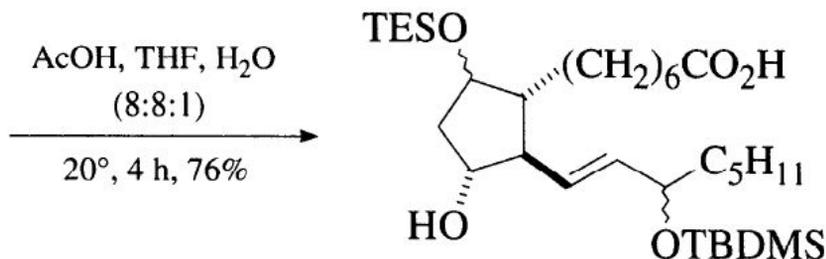
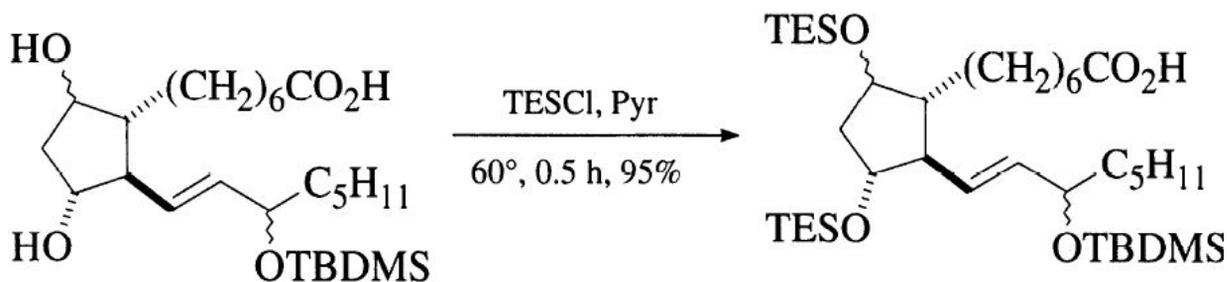
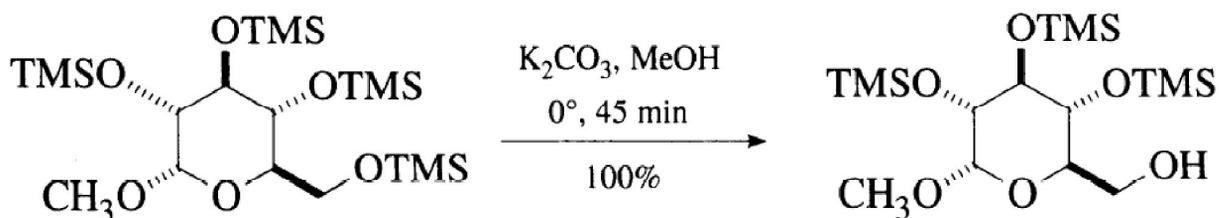
		ACID	BASE
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Me}-\text{Si}- \\   \\ \text{Me} \end{array}$	TMS	1	1
$\begin{array}{c} \text{Et} \\   \\ \text{Et}-\text{Si}- \\   \\ \text{Et} \end{array}$	TES	64	10 - 100
$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{t-Bu}-\text{Si}- \\   \\ \text{Me} \end{array}$	TBDMS	20000	20000
$\begin{array}{c} \text{i-Pr} \\   \\ \text{i-Pr}-\text{Si}- \\   \\ \text{i-Pr} \end{array}$	TIPS	700000	100000
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{t-Bu}-\text{Si}- \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	TBDPS	5000000	20000

Как поставить силильную защиту?

Обычно так



Снятие - может быть селективным!

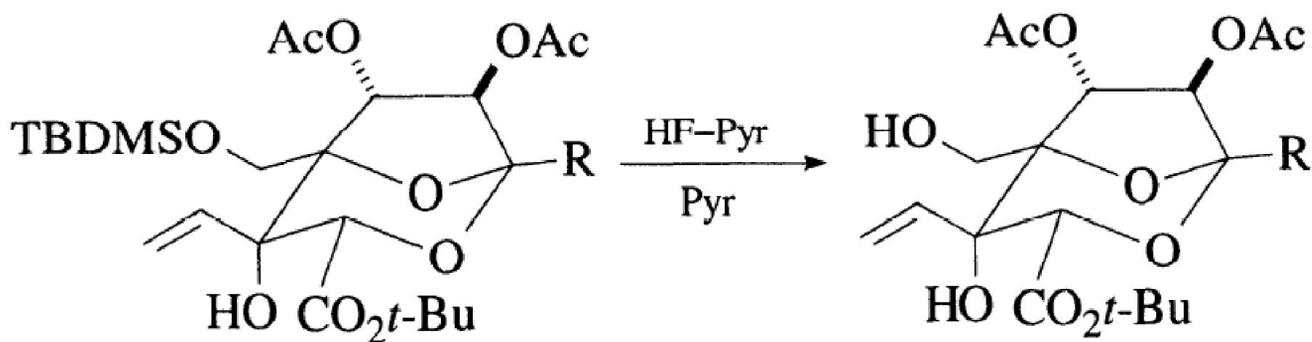
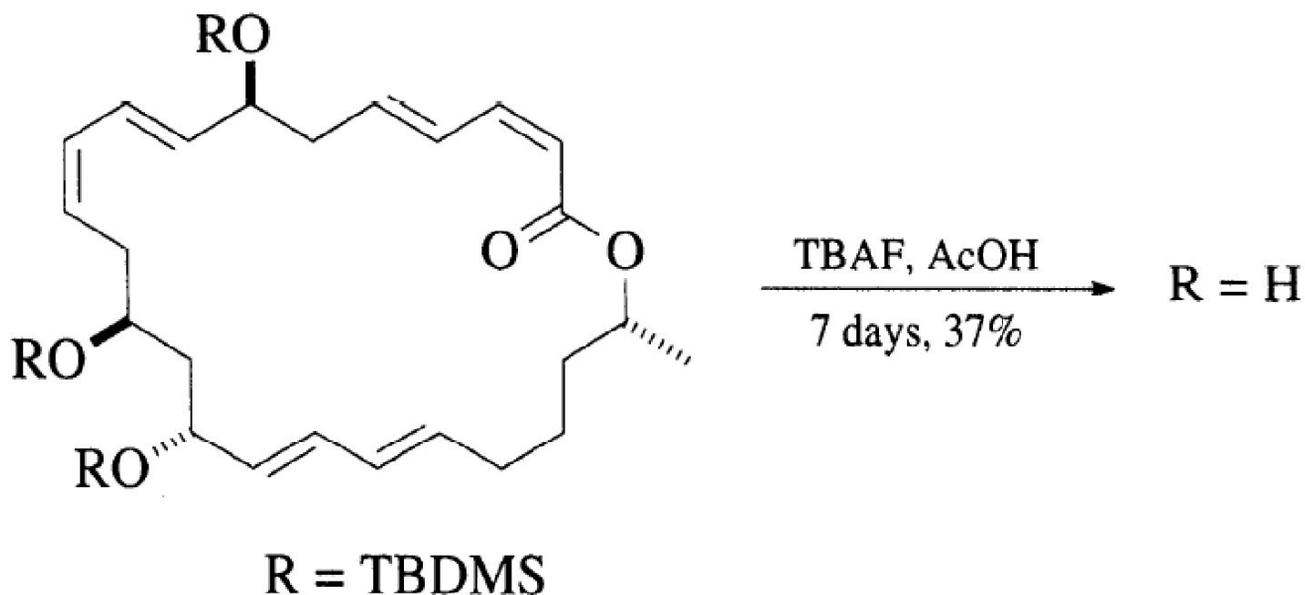


$\text{AcOH, THF, H}_2\text{O}$  (6:1:3),  $45^\circ\text{C}$ , 3 h – снимается все!

# Специальный метод расщепления силиловых эфиров Фторид-анион!

Движущая сила – высокая энергия связи C - F

Недостаток – высокая основность в неводных растворах

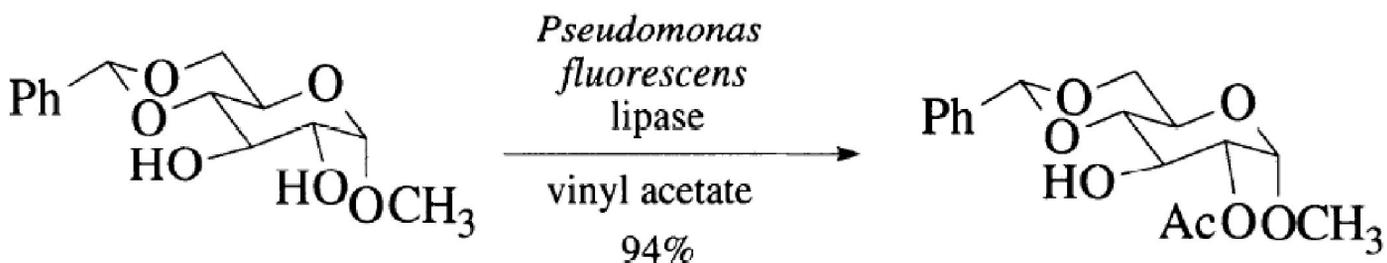
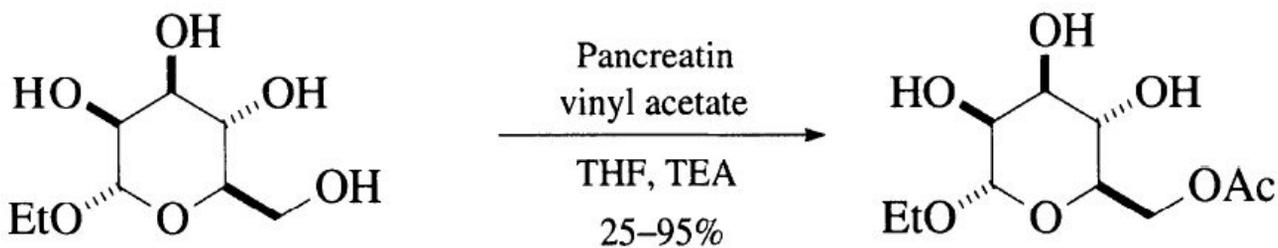
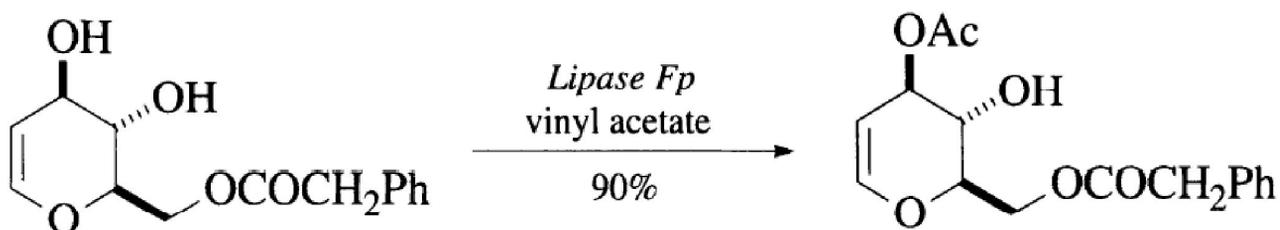


# Сложные эфиры

Формиаты -  $\text{ROH} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{ROOCHO}$

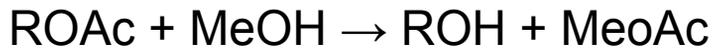
Ацетаты –  $\text{ROH} + \text{ацетилхлорид}$   
 $\text{ROH} + \text{уксусный ангидрид}$

Биокаталитические методы

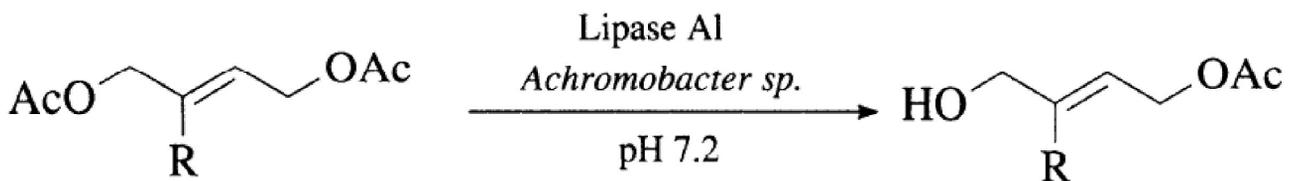
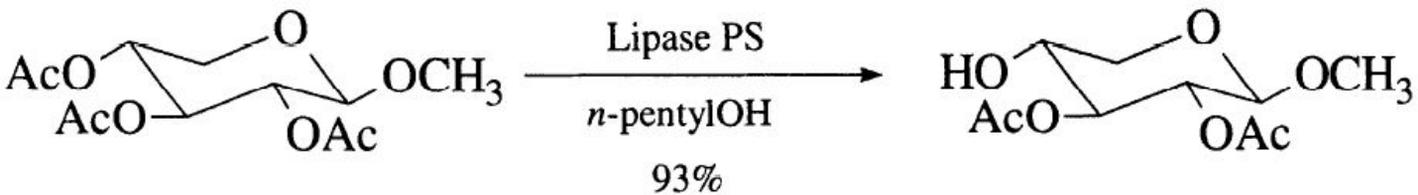
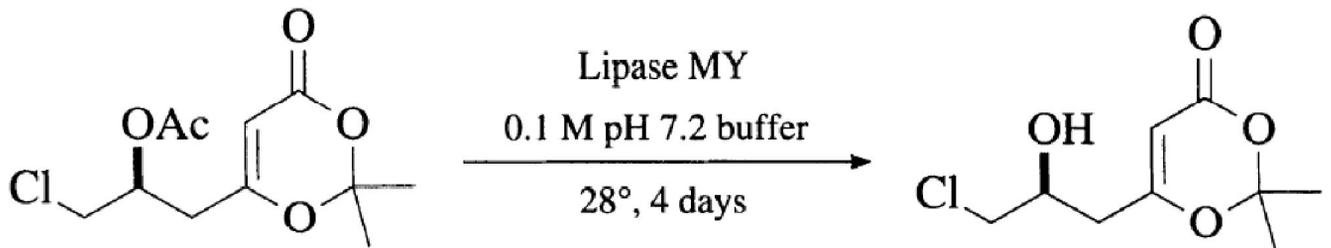


## Снятие

Лучше всего - переэтерификация, катализируемая основаниями

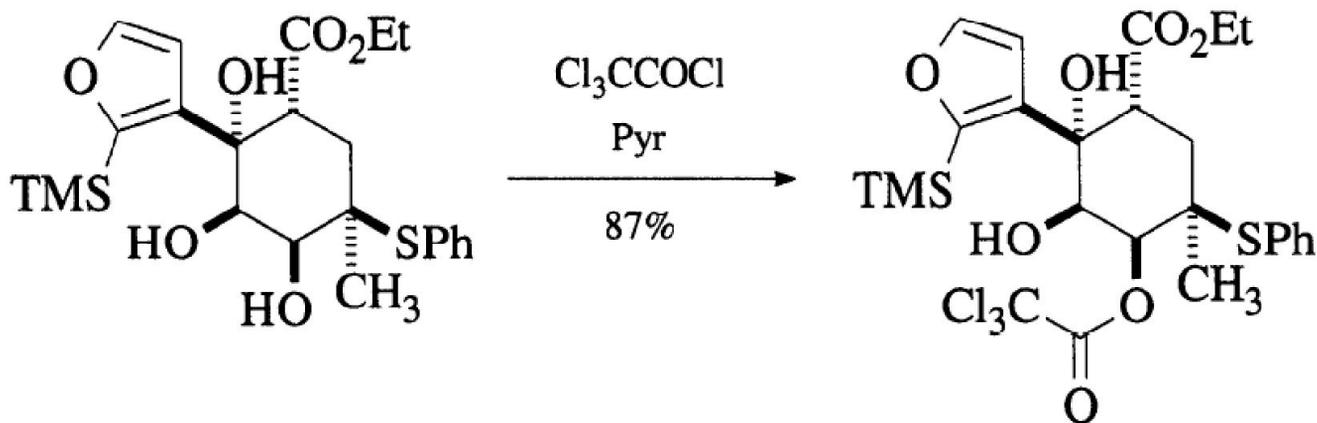


## Биокаталитические методы

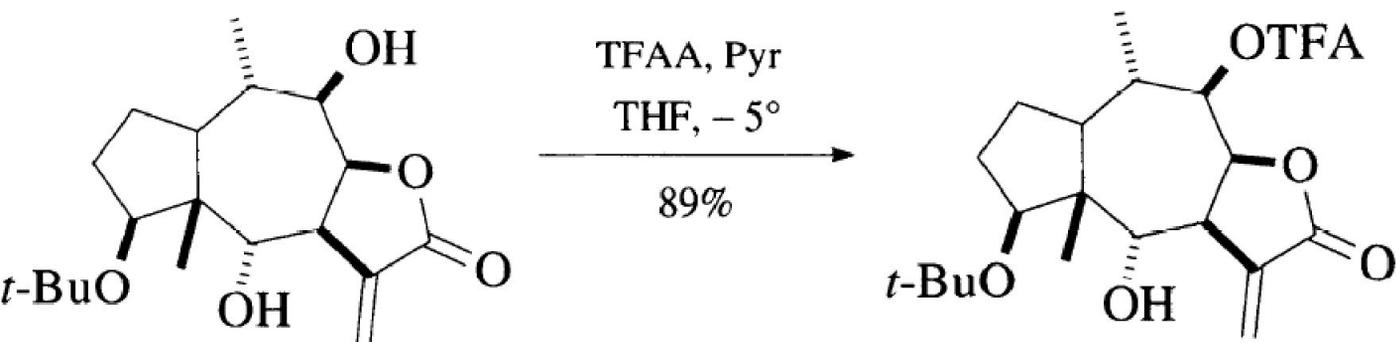


## Замещенные ацетаты

Трихлорацетат –  $\text{CCl}_3\text{COOR}$

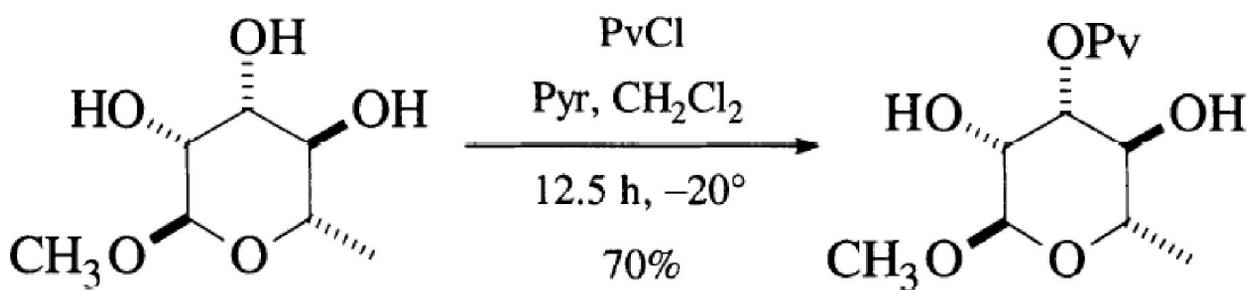
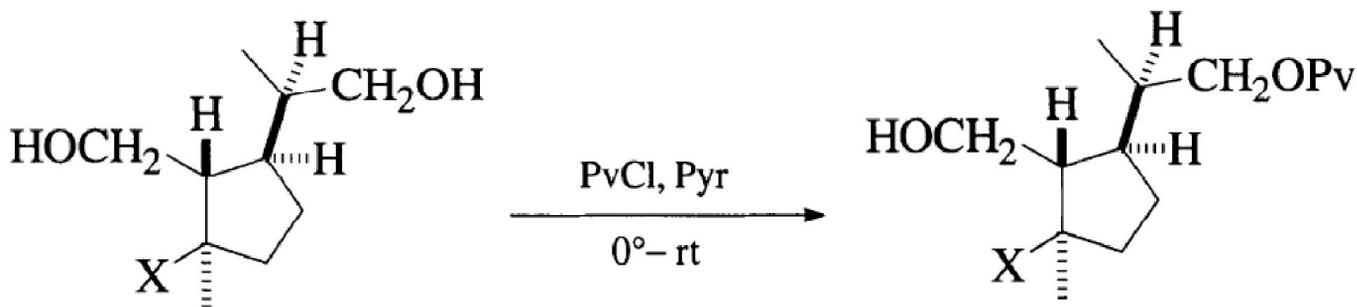
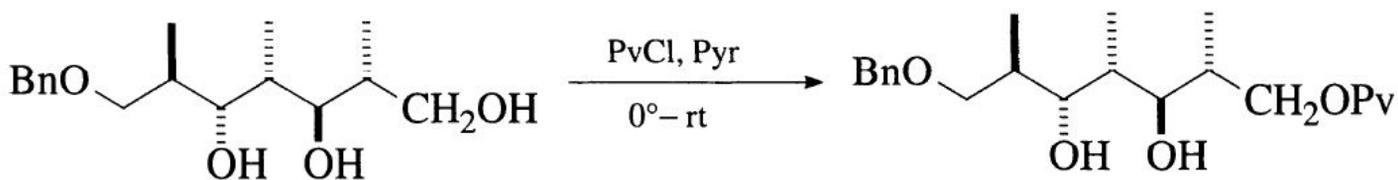
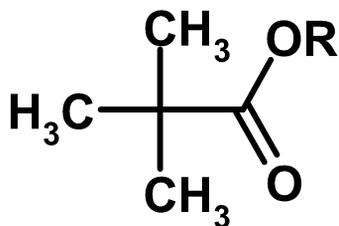


Трихлорацетат –  $\text{CF}_3\text{COOR}$

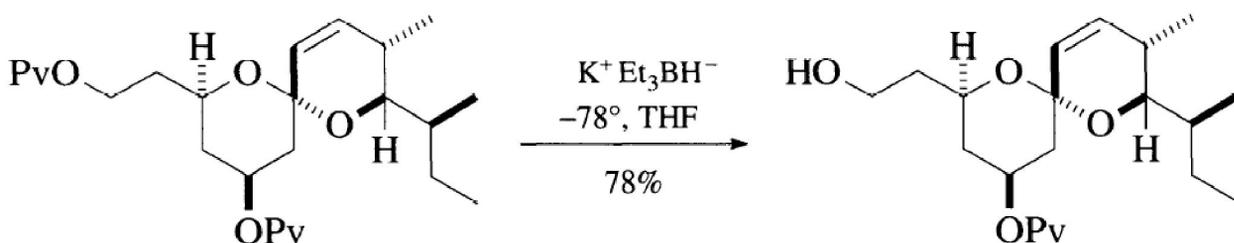


Легко снимаются в мягких щелочных условиях,  
когда ацетаты и формиаты стабильны

Эфиры пивалевой кислоты (Piv-OR) – селективность  
засчет большого объема



Снятие



# Карбонаты

