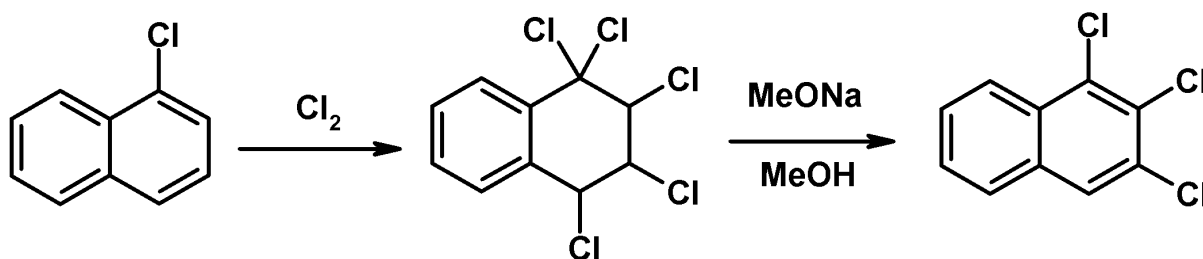
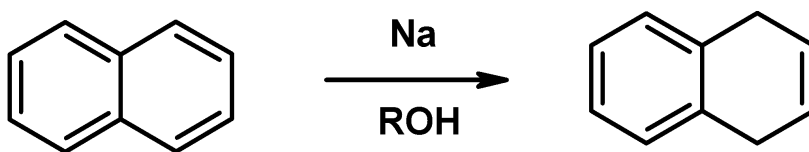
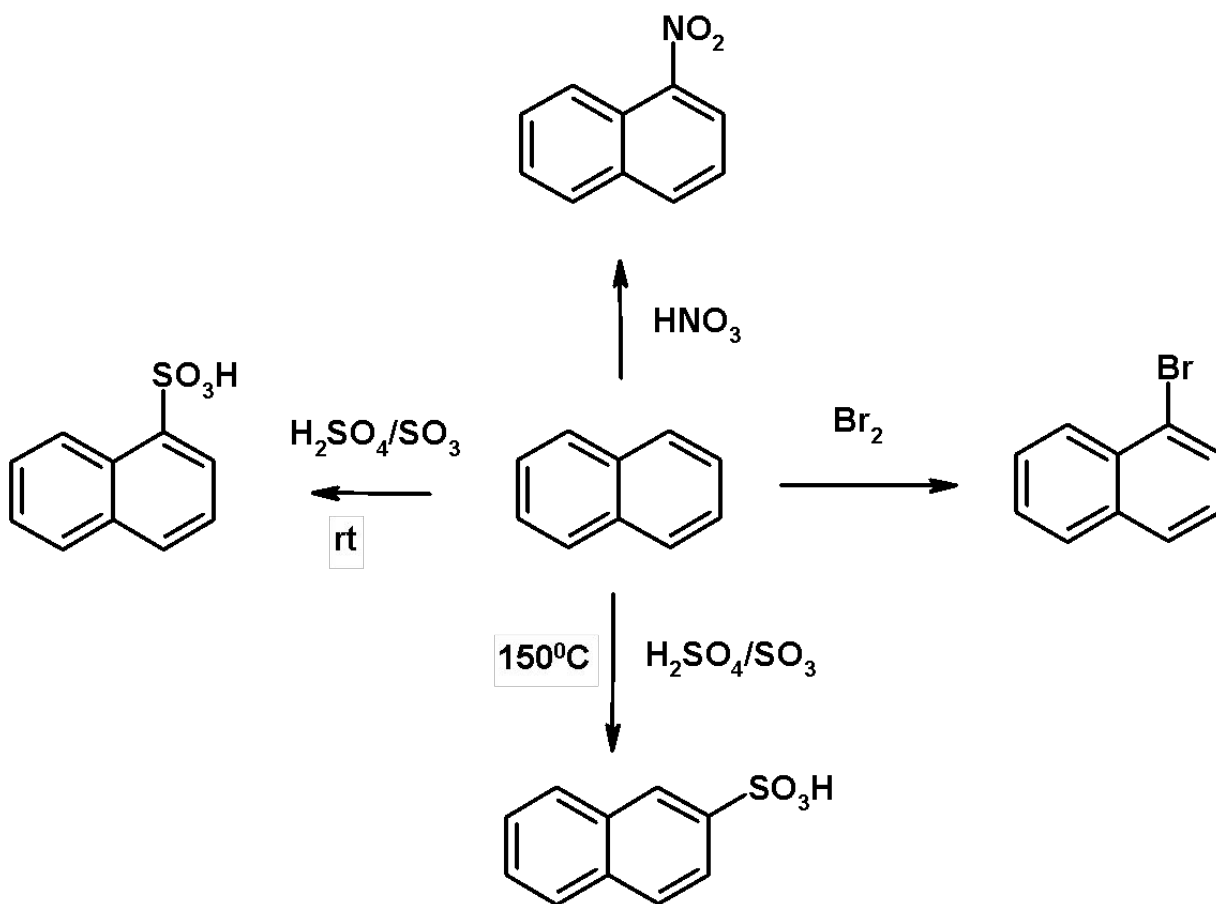


Нафталин



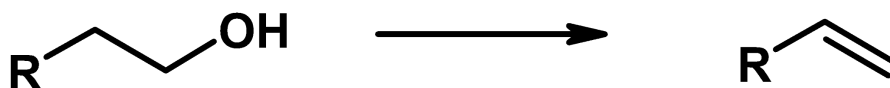
Защита спиртовой функции

В какие реакции вступают спирты?

1. Образование галогенпроизводных



2. Дегидратация



3. Реакции активного водорода

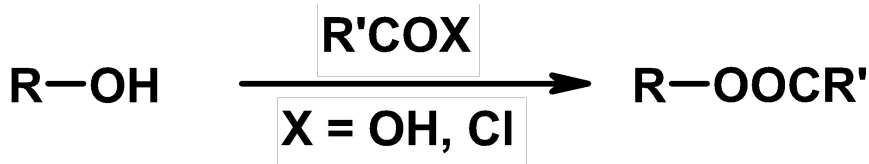


Металлы, металлоорганические соединения,
гидриды металлов

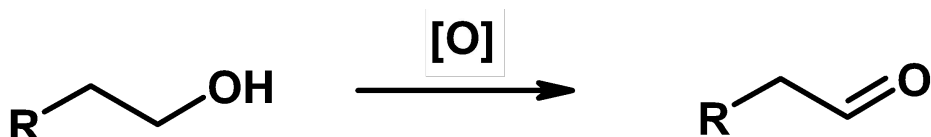
4. Образование простых эфиров



5. Образование сложных эфиров

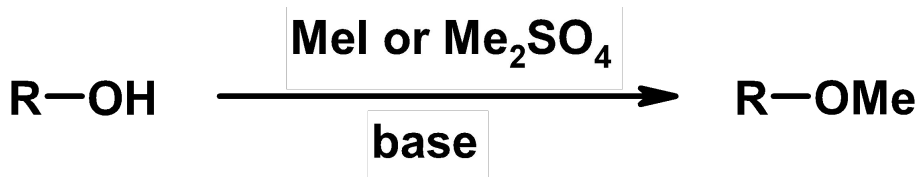


6. Окисление



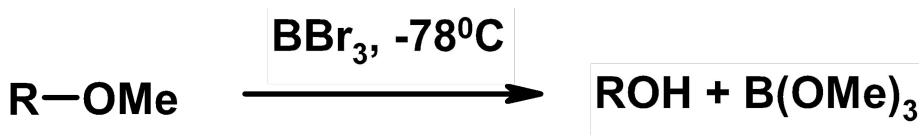
Метилловые эфиры очень стабильны!

Получаются легко

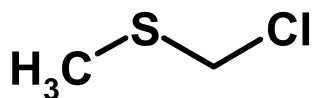
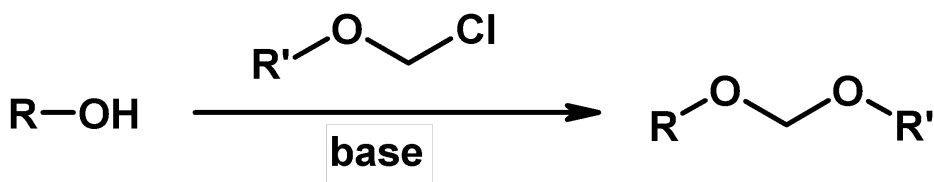


Удаляется с помощью агрессивных реагентов

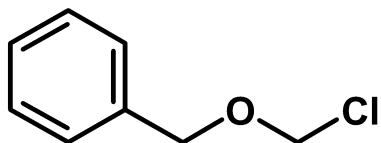
Лучше всего – BBr_3



Гораздо легче расщепляются алкоксиметилловые эфиры

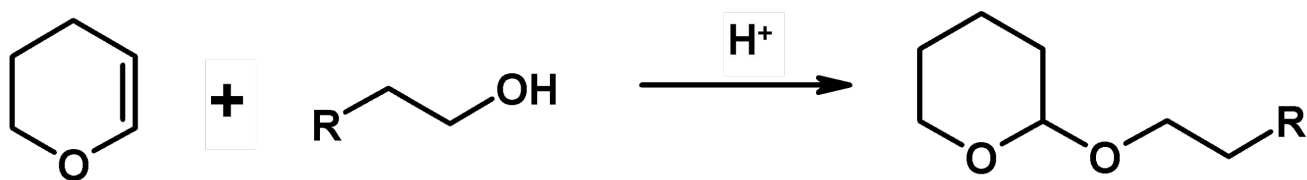


Снимается солями ртути

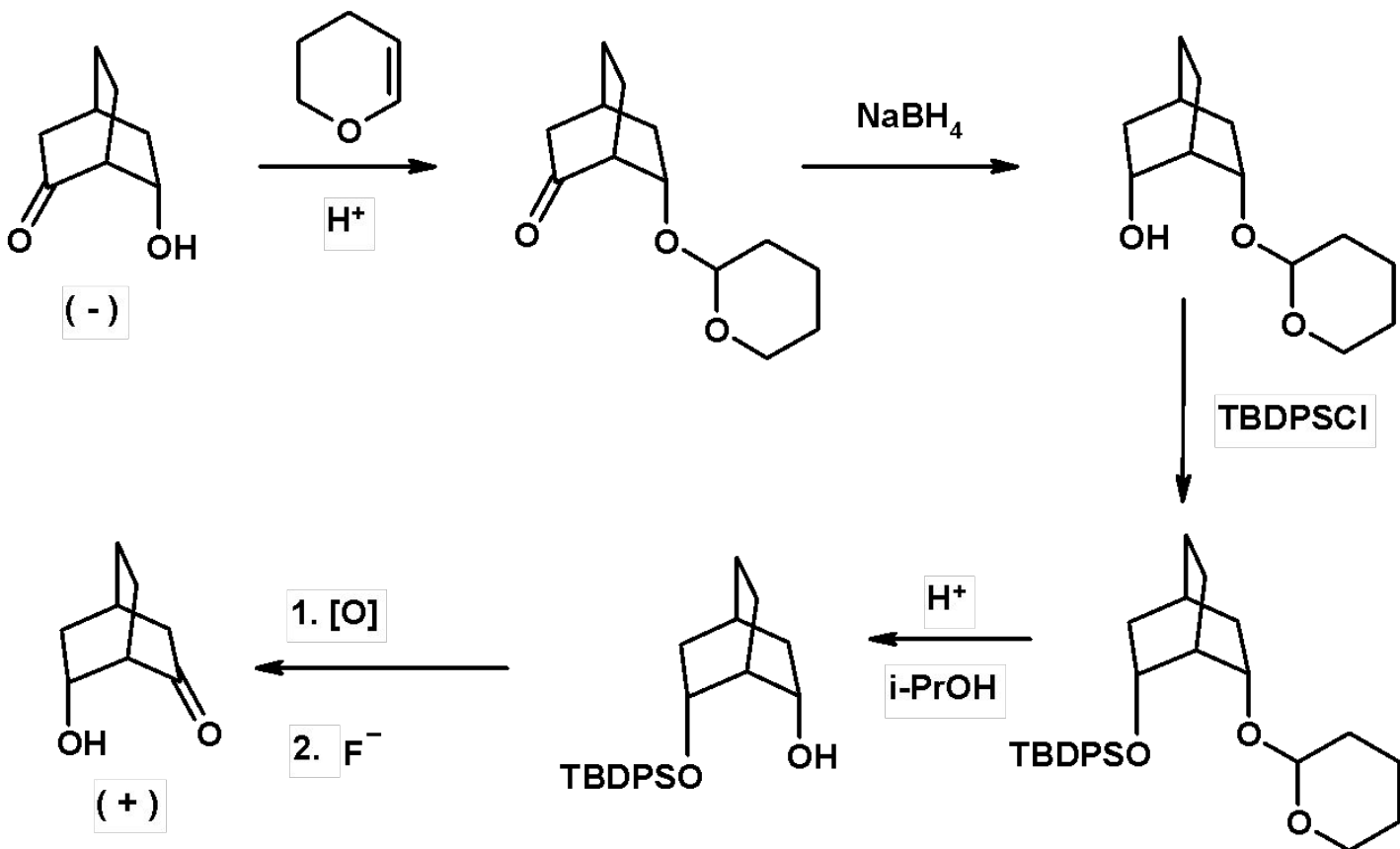


Снимается гидрированием на Pd при атмосферном P

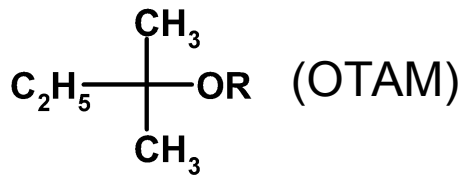
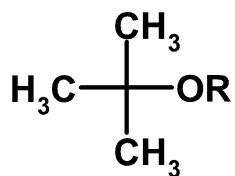
Тетрагидропиранильная защита (THPO)



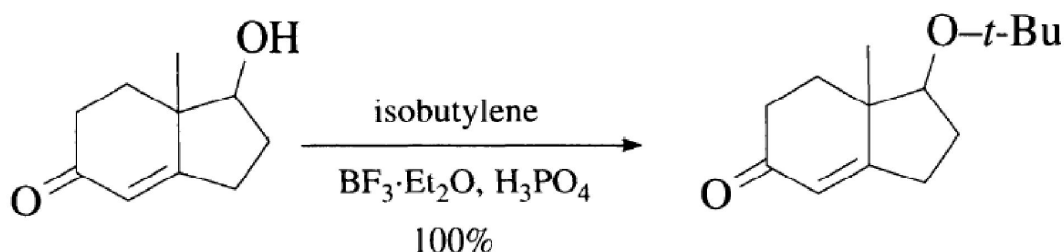
Ставится и снимается в очень мягких условиях!
Устойчива к основаниям



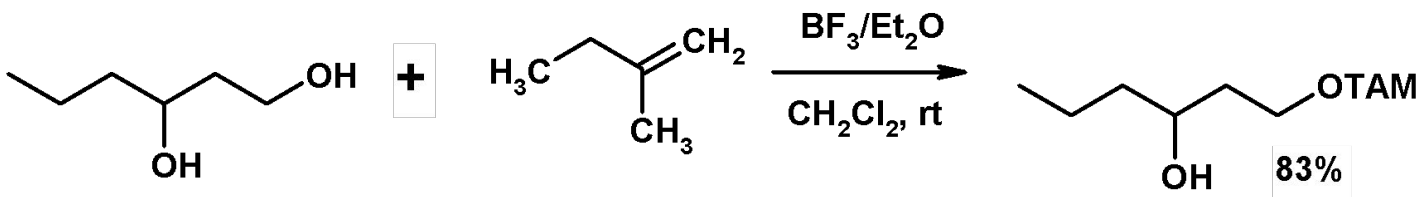
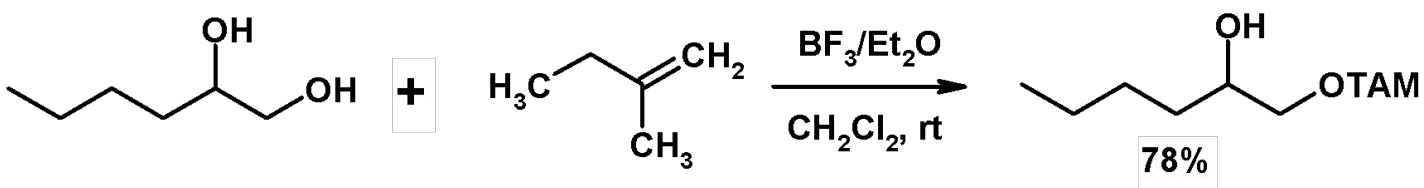
Простые эфиры с третичными радикалами



Получаются из спиртов и изоалкенов при кислотном катализе



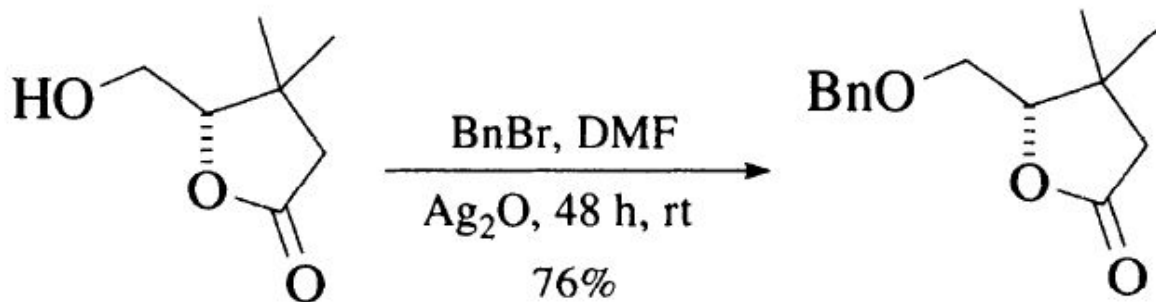
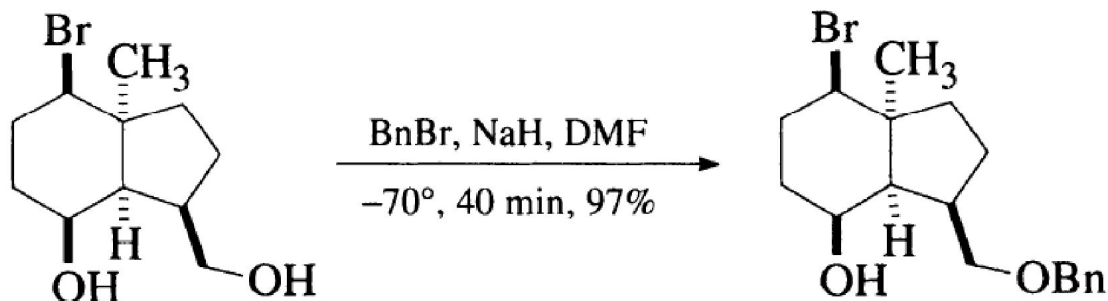
Возможна селективная защита первичных спиртов!



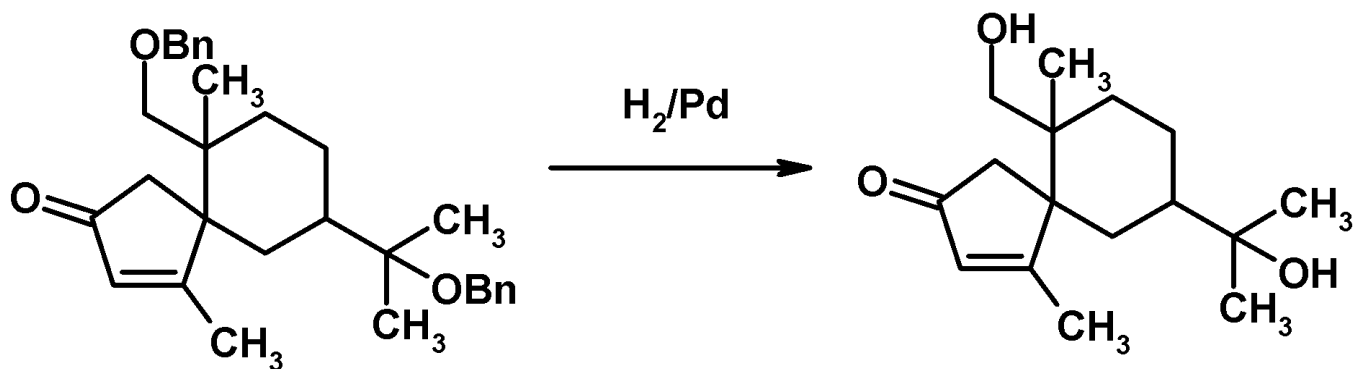
Снимается в кислой среде

Бензиловые эфиры (OBn)

Можно селективно защитить одну из OH-групп

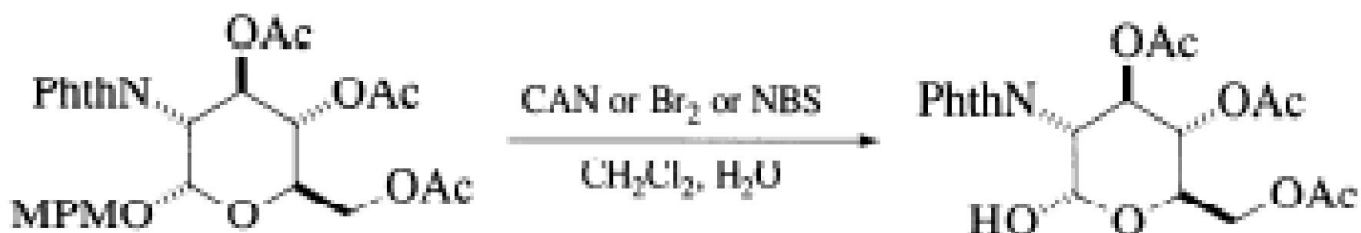


Есть возможность снять гидрированием,



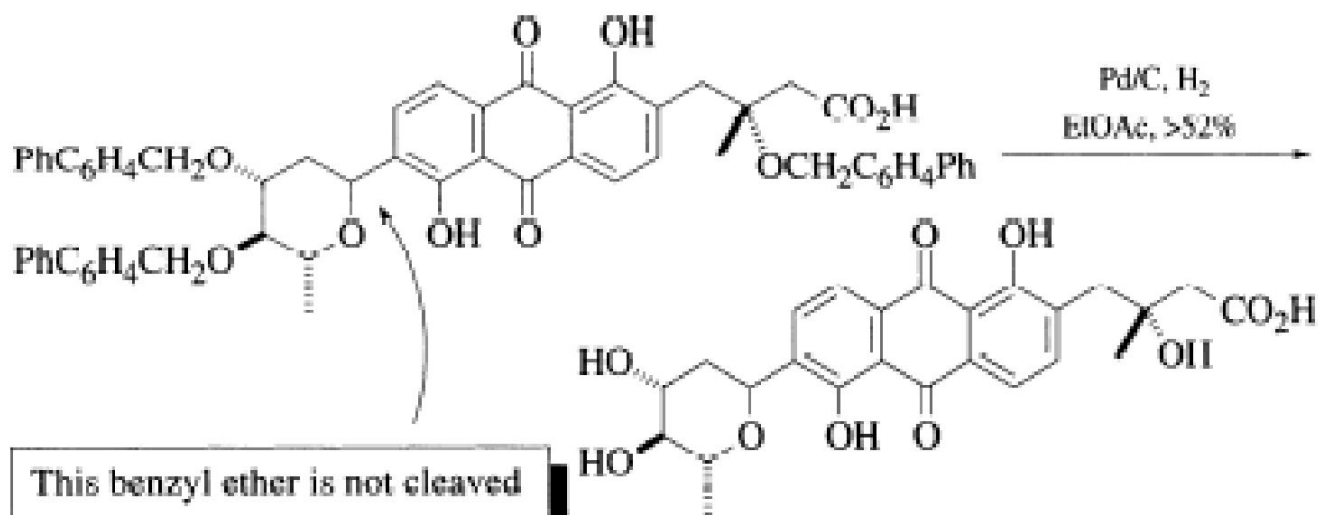
сохранив двойную C=C-связь!

П-Метоксибензиловый эфир – (MPM-OR)

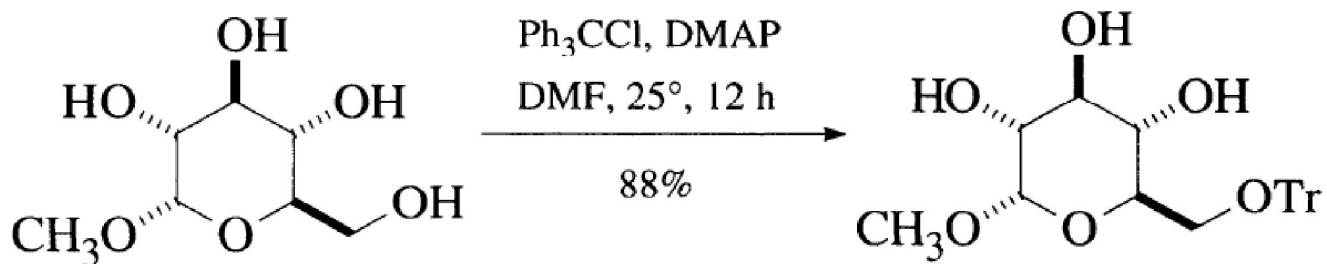


Phth = phthalimido

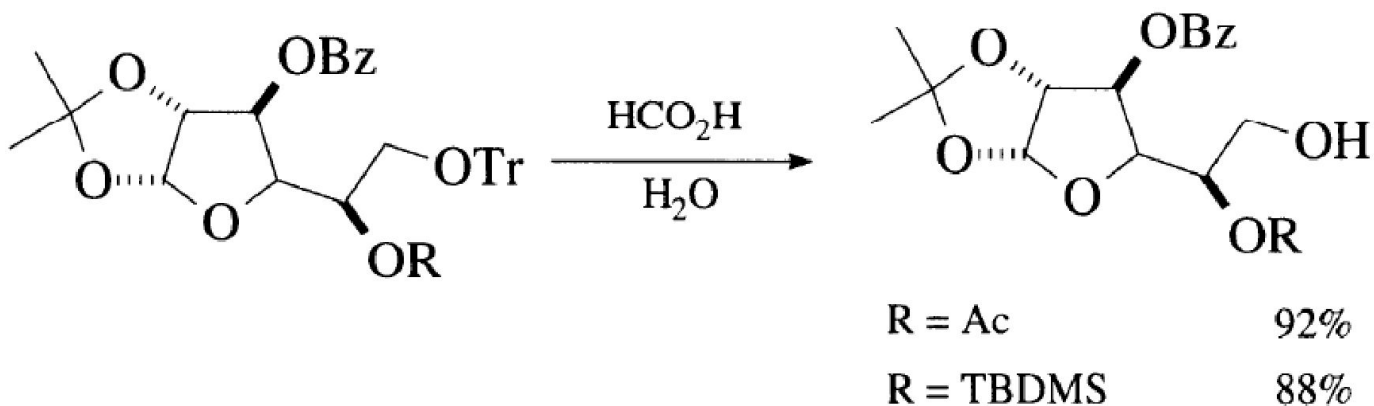
П-Фенилбензиловый эфир



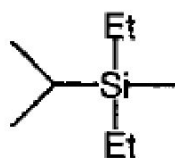
Трифенилметилловые эфиры (TrO)



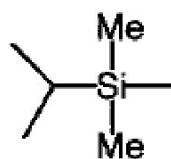
Снимается в слабокислой среде и весьма селективно!



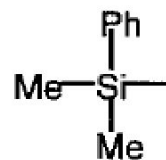
Силиловые эфиры



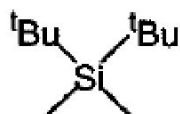
diethylisopropylsilyl
(DEIPS)



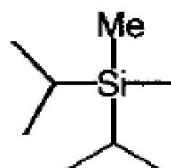
dimethylisopropylsilyl
(DMIPS)



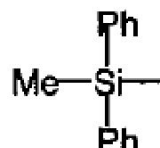
dimethylphenylsilyl
(DMPS)



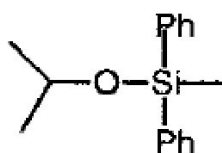
di-*tert*-butylsilylene
(DTBS)



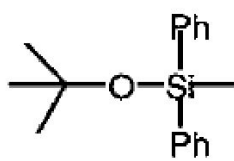
methyldiisopropylsilyl
(MDIPS)



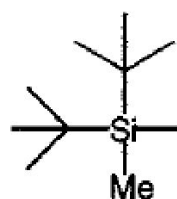
methyldiphenylsilyl
(MDPS)



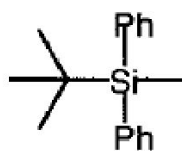
diphenylisopropoxysilyl
(DPIPS)



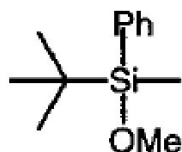
diphenyl-*tert*-butoxysilyl
(DPTBS)



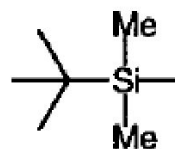
di-*tert*-butylmethylsilyl
(DTBMS)



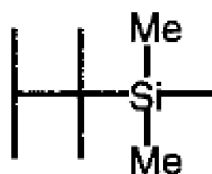
tert-butyl diphenylsilyl
(TBDPS)



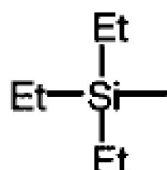
tert-butyl methoxy-
phenylsilyl
(TBMPS)



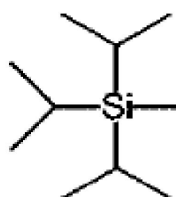
tert-butyl dimethylsilyl
(TBS)



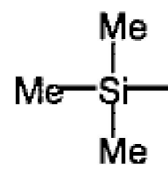
hexyldimethylsilyl
(TDS)



triethylsilyl
(TES)



triisopropylsilyl
(TIPS)



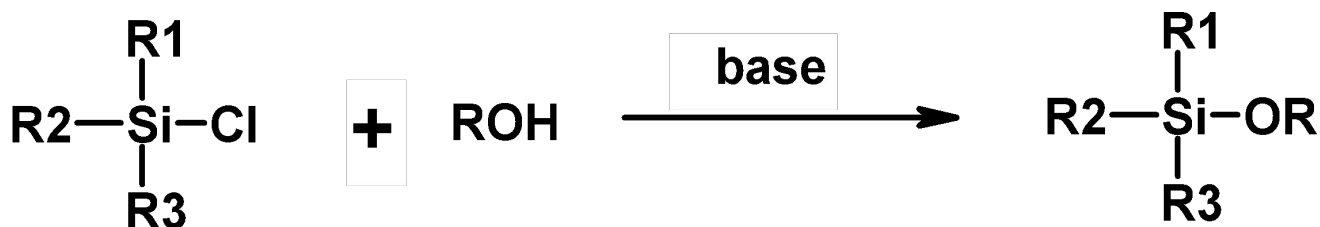
trimethylsilyl
(TMS)

Устойчивость силильных групп по отношению к гидролизу
изменяется в широких пределах

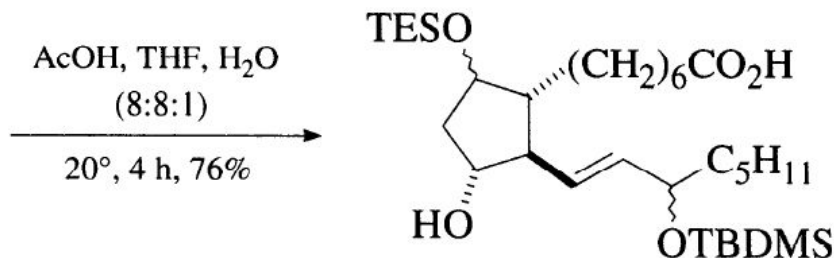
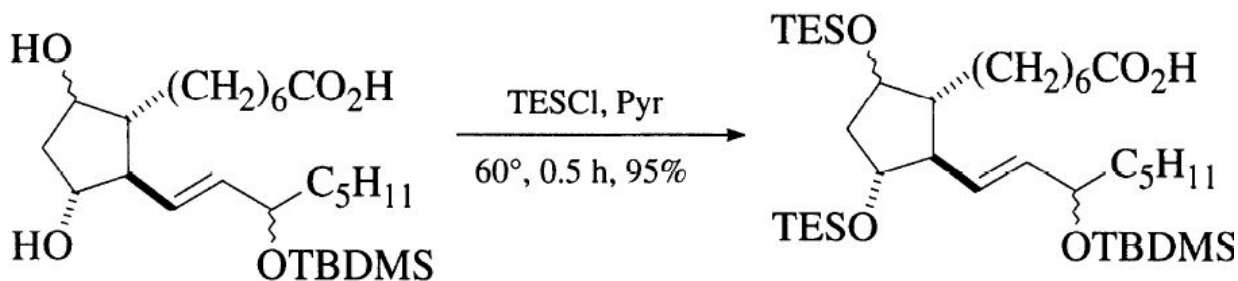
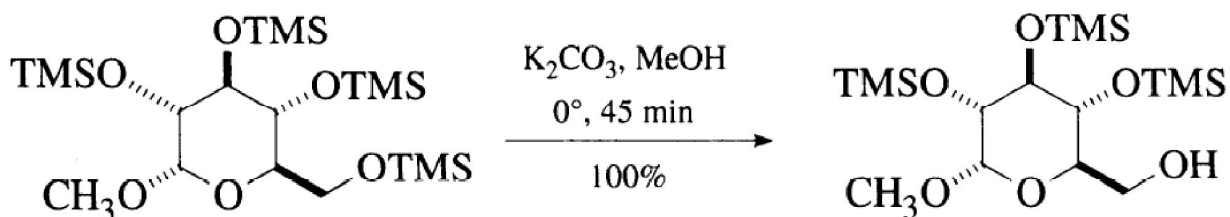
		ACID	BASE
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}-\text{Si}- \\ \\ \text{Me} \end{array}$	TMS	1	1
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{Et}-\text{Si}- \\ \\ \text{Et} \end{array}$	TES	64	10 - 100
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{t-Bu}-\text{Si}- \\ \\ \text{Me} \end{array}$	TBDMS	20000	20000
$\begin{array}{c} \text{i-Pr} \\ \\ \text{i-Pr}-\text{Si}- \\ \\ \text{i-Pr} \end{array}$	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!

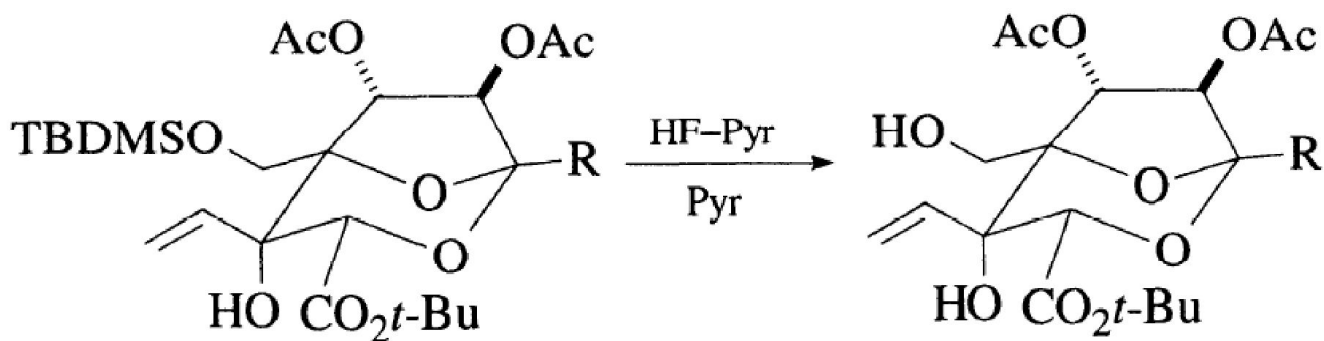
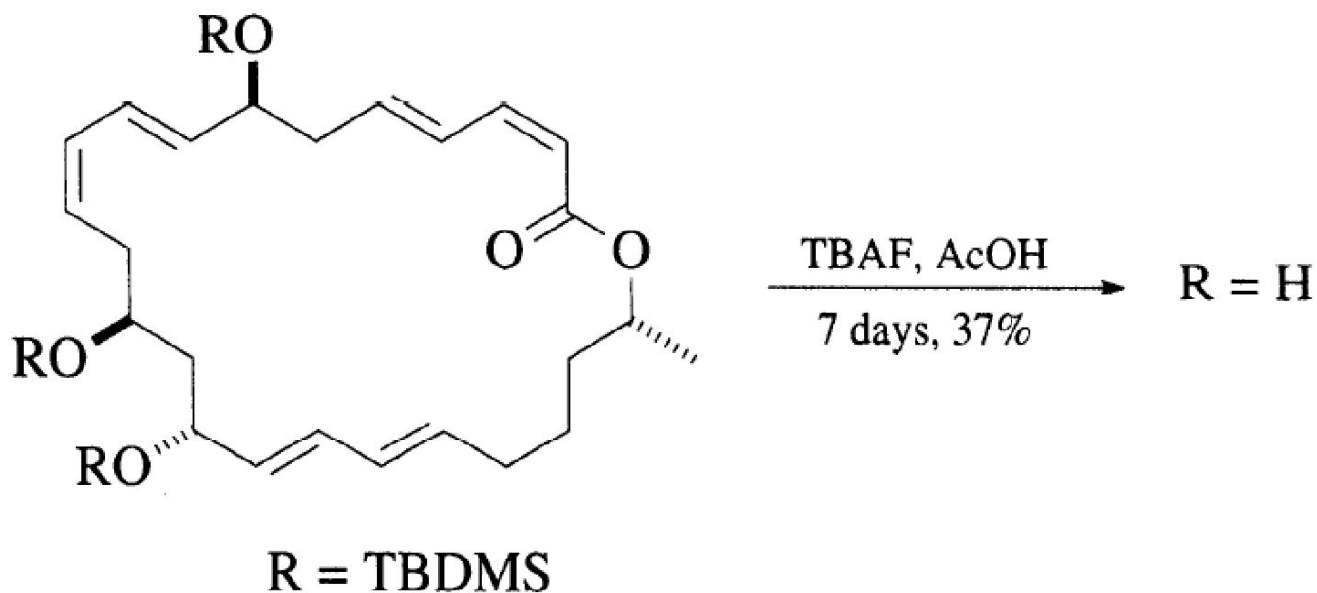


$\text{AcOH, THF, H}_2\text{O}$ (6:1:3), 45°C , 3 h – снимается все!

Специальный метод расщепления силиловых эфиров Фторид-анион!

Движущая сила – высокая энергия связи C - F

Недостаток – высокая основность в неводных растворах

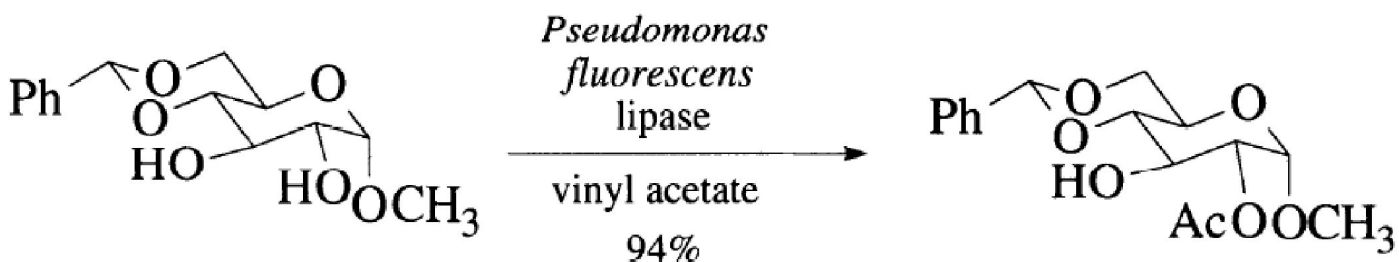
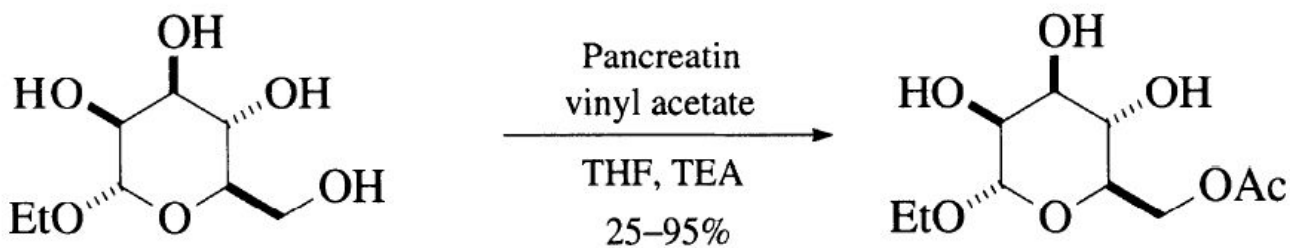
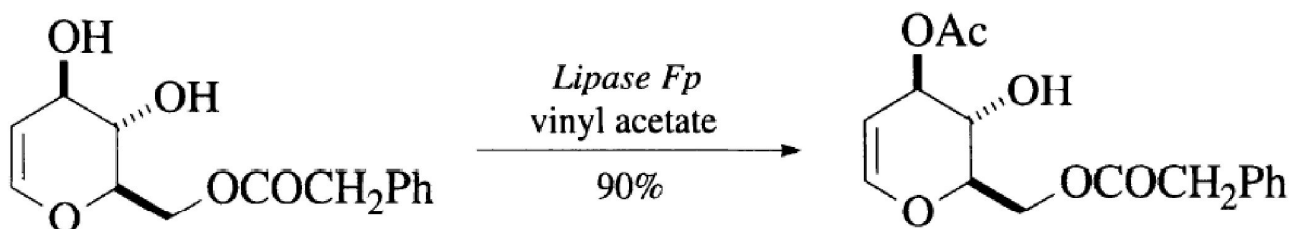


Сложные эфиры

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

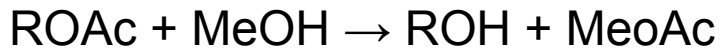
Ацетаты – $\text{ROH} + \text{ацетилхлорид}$
 $\text{ROH} + \text{уксусный ангидрид}$

Биокаталитические методы

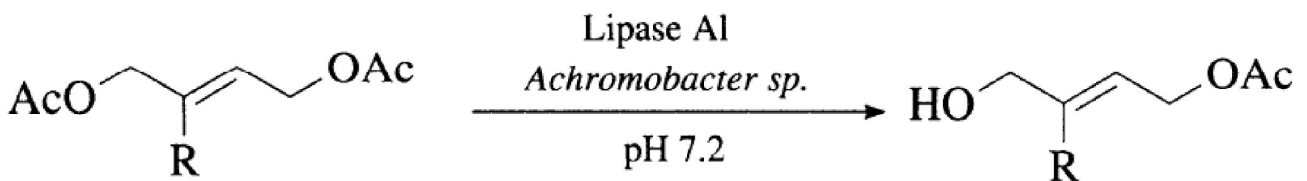
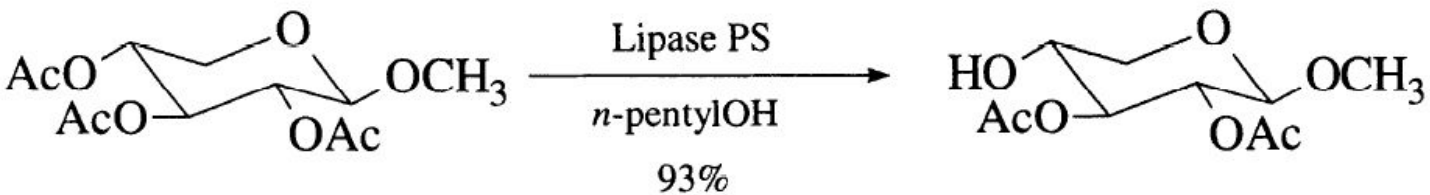
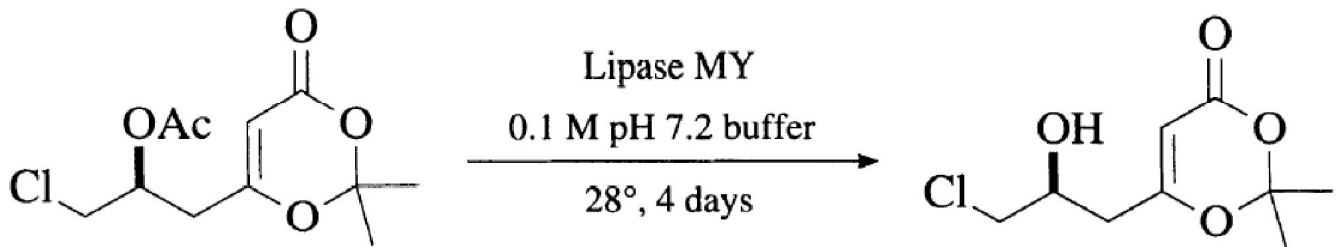


Снятие

Лучше всего - переэтерификация, катализируемая основаниями

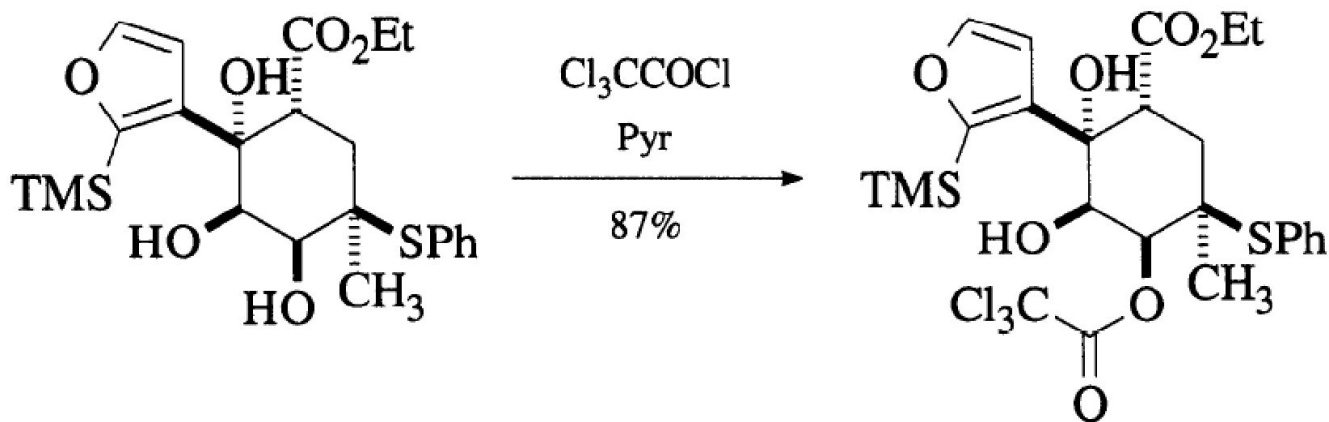


Биокаталитические методы

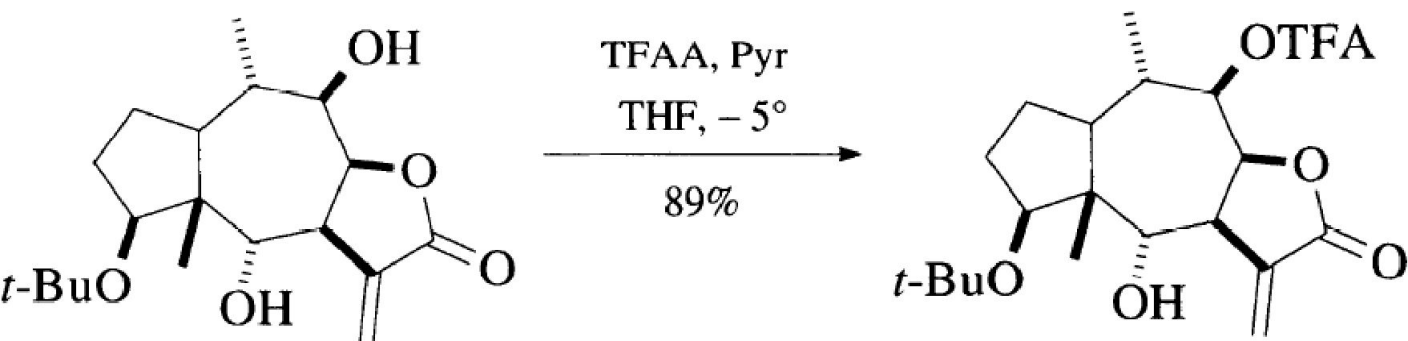


Замещенные ацетаты

Трихлорацетат – CCl_3COOR

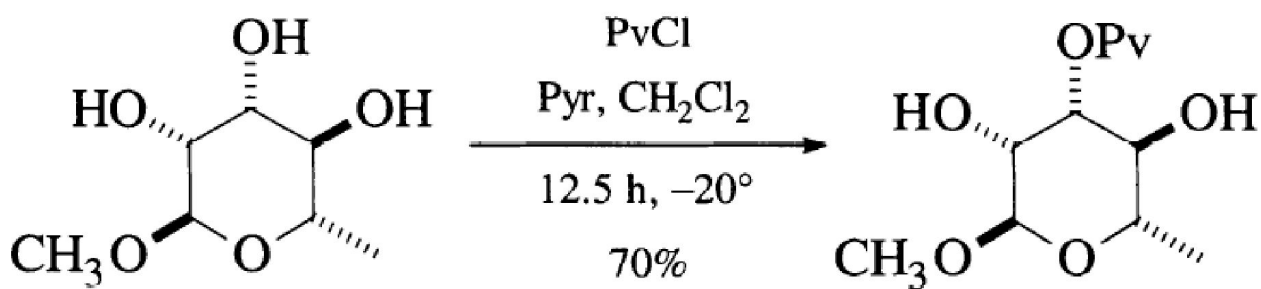
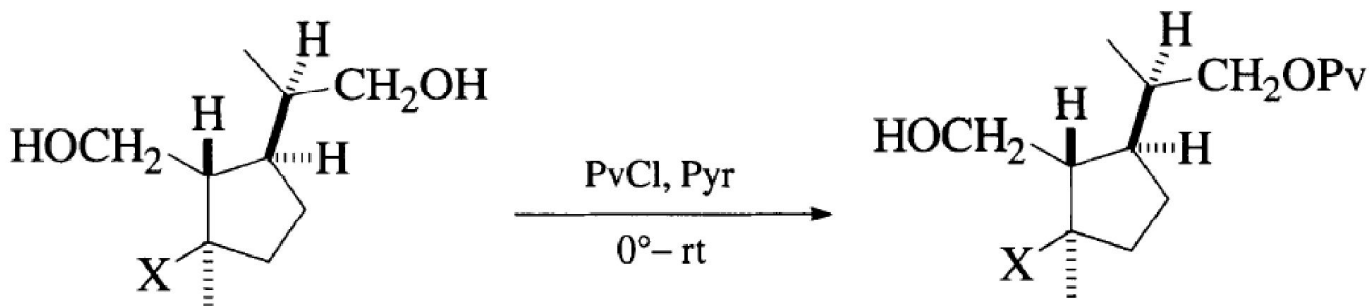
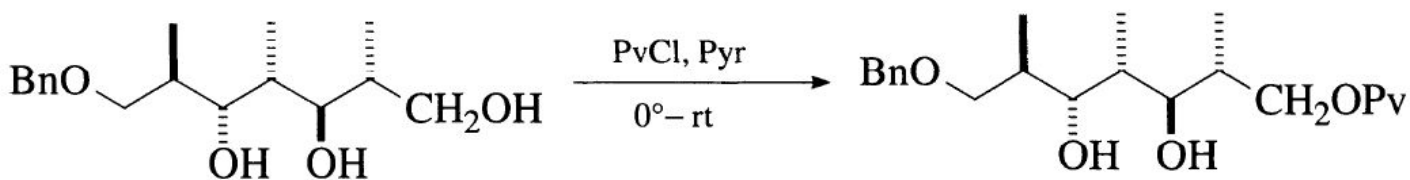
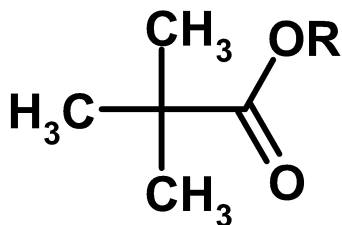


Трихлорацетат – CF_3COOR

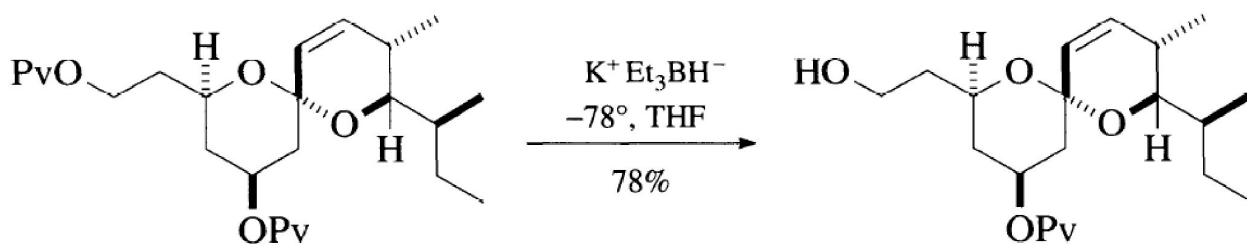


Легко снимаются в мягких щелочных условиях,
когда ацетаты и формиаты стабильны

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



Снятие



Карбонаты

