كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : الرابعة/نظري/ تنزيل دكتورة

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

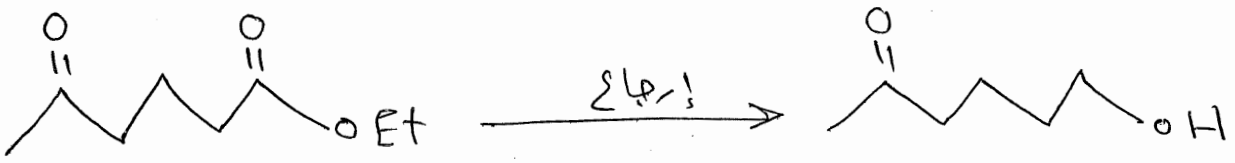
كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

((المحاضرة الرابعة))

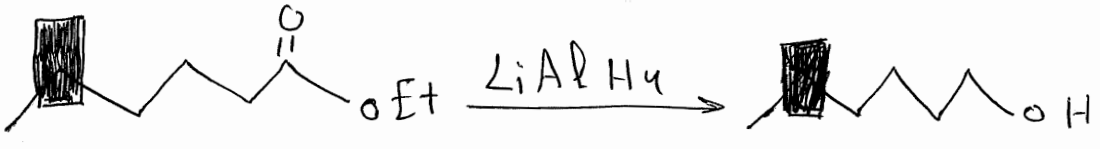
مجموعات الحماية

إن من أهم التفاعلات في الاصطناع العضوي هو تفاعل إدخال زمر حماية الزمر الوظيفية ومن ثم نزع هذه الحماية. حيث يتم الاكود إلى مجموعات الحماية في حال وجود أكثر من مجموعة وظيفية يمكننا أن تتفاعل مع كاشف ما، وعند الرغبة بإجراء التفاعل مع إحداها فقط دون المساس بالمجموعات الأخرى. وبالتالي تقوم مجموعة الحماية بإزالة مجموعة وظيفية تضاف إلى مركب ما من خلال تفاعل كيميائي وذلك بهدف توجيه التفاعل للحصول على نواتج محددة. من أجل توضيح ما سبق لنأخذ المثال التالي:

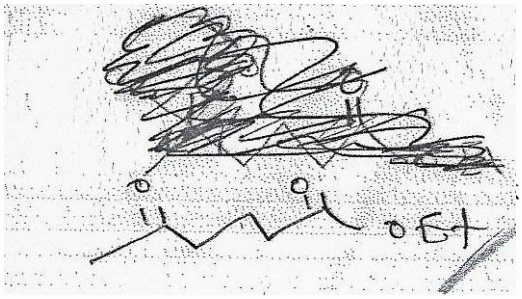


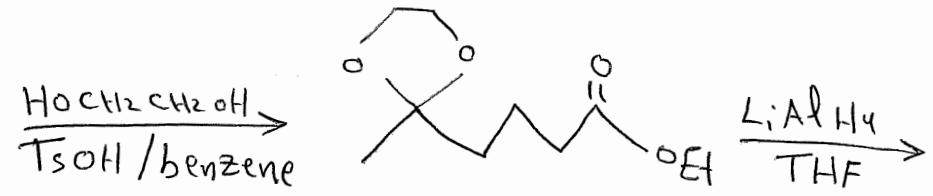
المطلوب هو إرجاع الاستر إلى كحول باستخدام $LiAlH_4$، ولكن استخدام هذا الكاشف المرجع سيؤدي إلى إرجاع الزمرة الكيتونية أيضاً، والمطلوب هو إرجاع زمرة الاستر فقط.

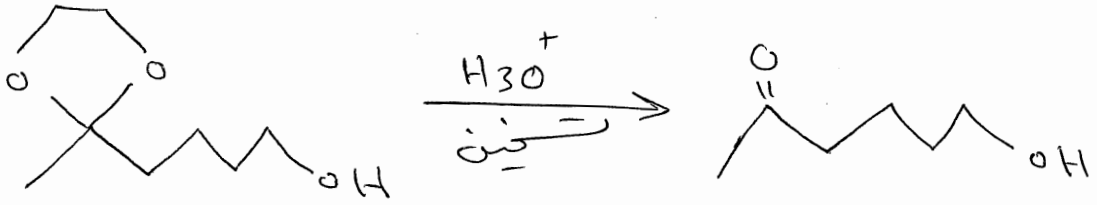
يمكن تجنب هذه المشكلة بتغيير الزمرة الكيتونية إلى زمرة مختلفة لاتتفاعل مع المادة المرجعة (هذه العملية تشبه عملية وضع غطاء على الزمرة أثناء إرجاع تفاعل الإرجاع ثم نزع هذا الغطاء لاحقاً).



هذا المفاعل هو زمرة الحماية ، وفي مثالنا فإننا نحمي الزمرة الكيتونية بتحويلها
إلى أسيتال ثم إرجاع الاستر إلى كحول ثم إزالة زمرة الحماية .







وبشكل عام يمكن تمثيل إدخال زمرة الحماية كما يلي :

$$R-FG \xrightarrow{PG} R-FG-PG$$

(زمرة وظيفية مجوبة بزمرة الحماية)

حيث FG : Functional group (زمرة وظيفية فعالة)

PG : Protecting group (زمرة حماية)

ولكي تكون زمرة الحماية جيدة يجب أن تتمتع بما يلي :

١- يجب أن تكون سهلة الإدخال وبشكل إنتقائي للزمرة الوظيفية المطلوب حمايتها .

٢- يجب أن تكون ثابتة ومقاومة للكواشف المستخدمة في التفاعل لاحقاً (أي أنها لا تتفاعل معها بحيث تبقى الزمرة المطلوب حمايتها محمية) .

٣- يجب أن تكون قابلة للإزالة (النزع) تحت شروط معتدلة عندما لا يبقى حاجة لها.

أهم الزمر الوظيفية التي تتابع إلى حمايتها هي :

- الكحولات $R-OH$
- الألدهيدات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$
- الكيتونات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\bar{R}$
- الأمينات $R-NH_2$
- الحوض الكربوكسيلية $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

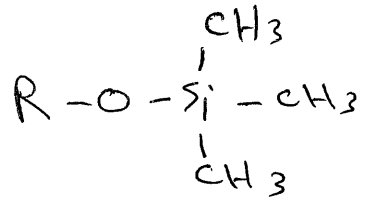
أولاً- حماية الكحولات :

١- حماية الكحولات عن طريق تحويلها إلى ايترات :

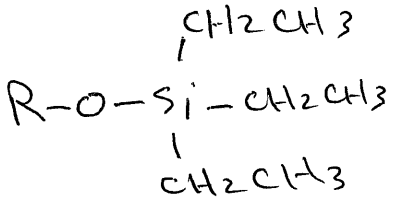
من أكثر الزمر الحمائية الشائعة للكحولات هي زمرة الايتر، حيث أن الايترات تعتبر من أقل الزمر الوظيفية فعالية .

$$\underset{\text{كحولات}}{R-OH} \longrightarrow \underset{\text{ايترات}}{R-O-\bar{R}}$$

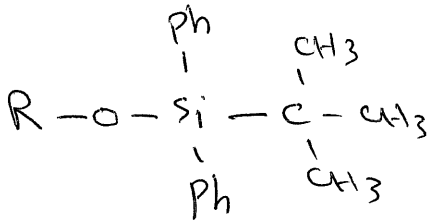
من أهم الايترات التي تستخدم لحماية الكحولات هي مركبات silyl ether وفيما يلي بعض الأمثلة عن أهم هذه المركبات :



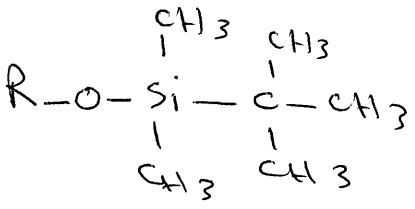
Trimethyl silyl
(TMS)



Triethyl silyl
(TES)

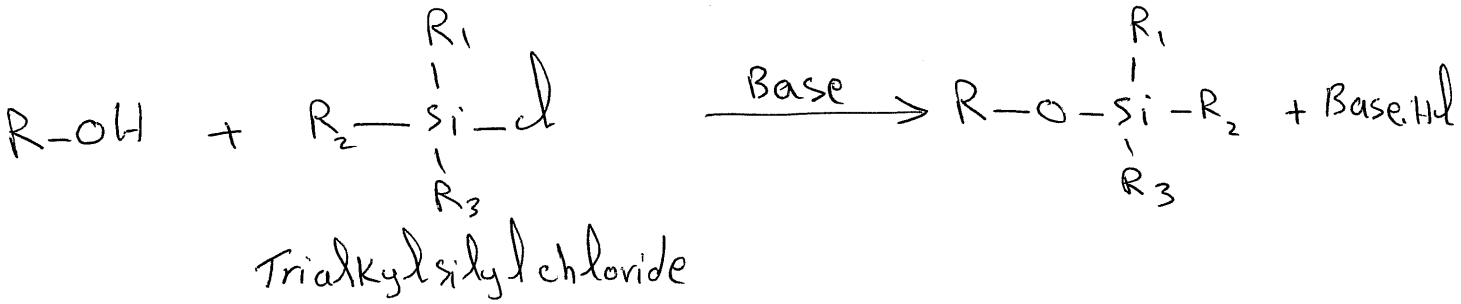


t-Butyldiphenyl silyl
(TBDPS)



t-Butyldimethyl silyl
(TBDMS)

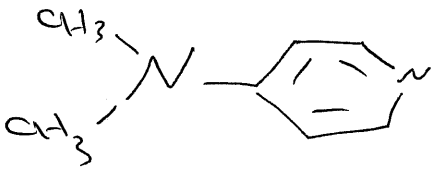
صنع ادخال مجموعة الـ silyl لتكوين مركب الـ silylether :



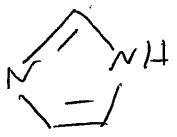
Trialkylsilyl chloride

Base:

Pyridine

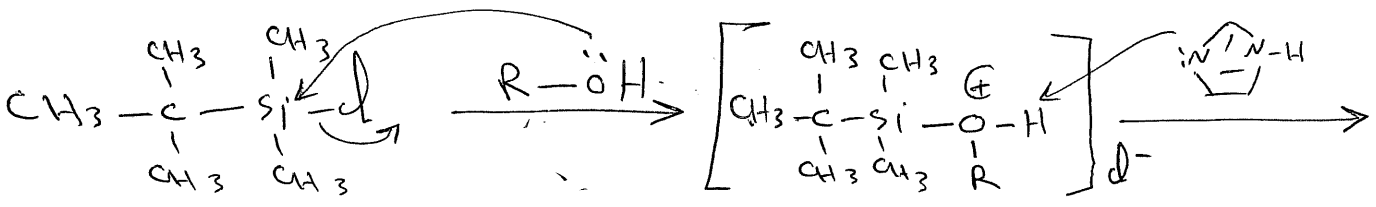


DMAP
(dimethyl amino pyridine)

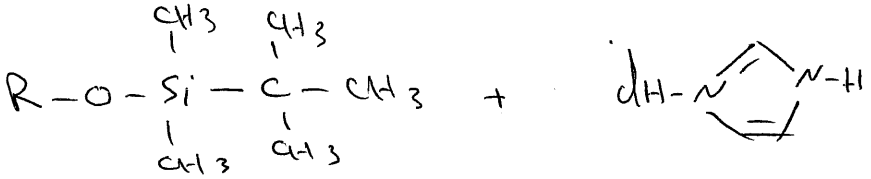


imidazole

مثال :

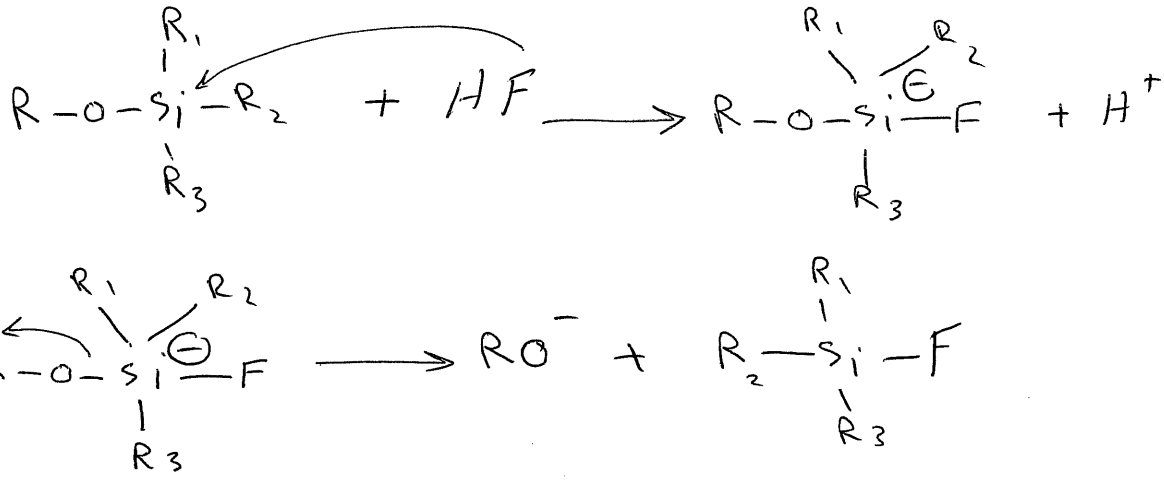


(TBDMSCl)



R-O-TBDMS

ثم يتم ازالة مجموعة السيليل عن طريق مهاجمة الفلوريد F^-



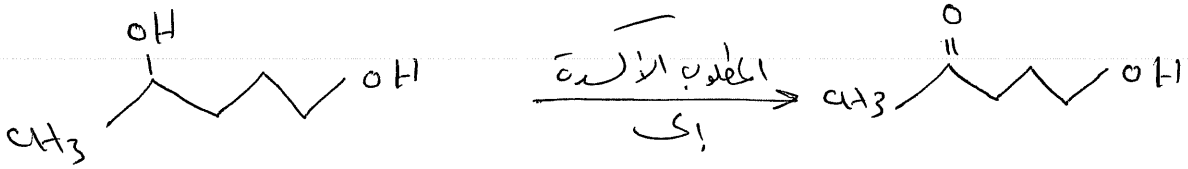
$$RO^- + H^+ \longrightarrow R\text{-}OH$$

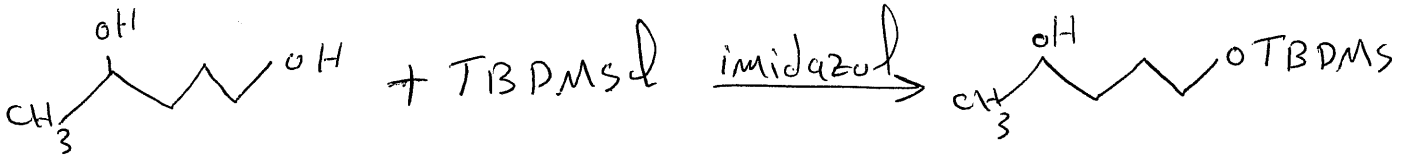
أهم مركبات الفلوريد :

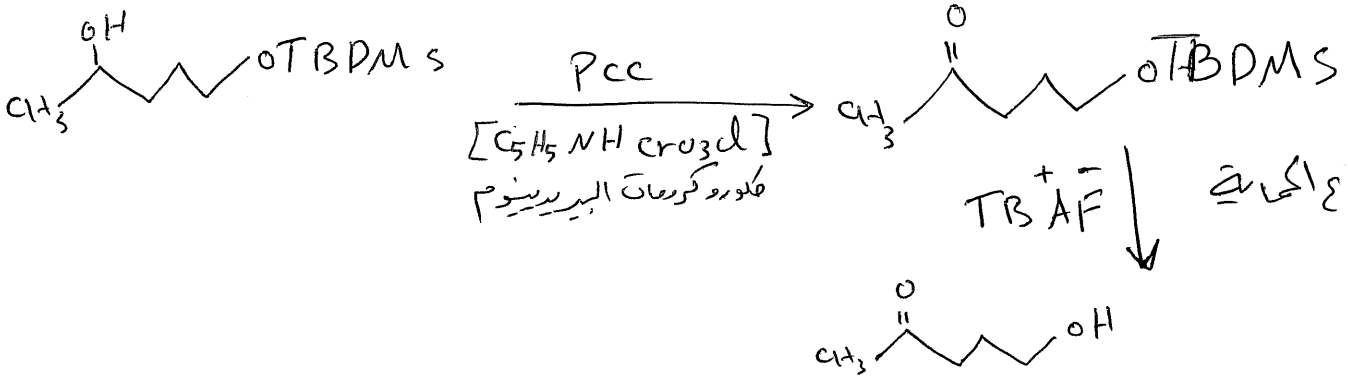
- HF : Hydro floric acid

- $(Bu)_4NF$: Tetra butyl ammonium floride (TBAF)

مثال :



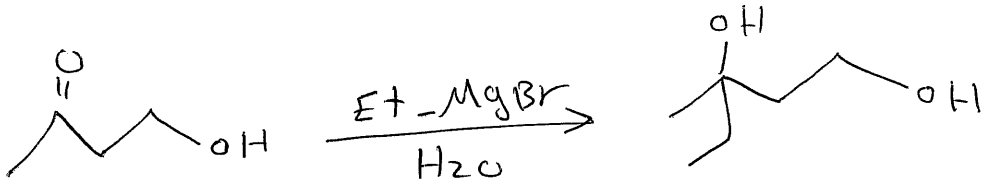




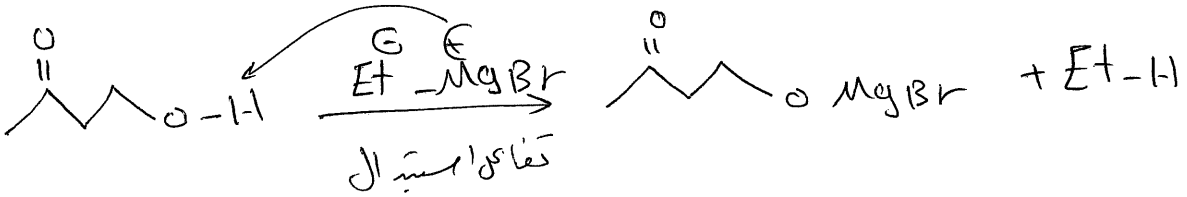
مثال ١: تفاعل غرينيارد

مركب غرينيارد $R-Mg-X$ $\left(R^{\ominus}-{}^{\oplus}MgX\right)$

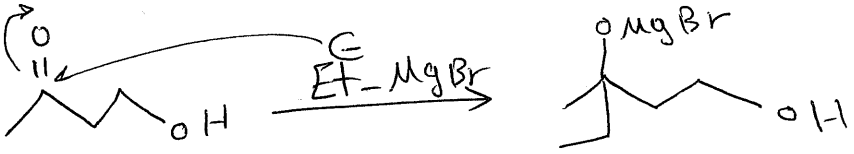
يتم ارجاع الزمرة الكيتونية باستخدام كاشف غرينيارد لانتاج الكحول



ان وجود زمرة كحول في المركب الكيتوني المراد ارجاعه يؤدي الى عدم تشكل الناتج المرغوب بسبب حدوث تفاعل آخر فمثلاً كما يلي:

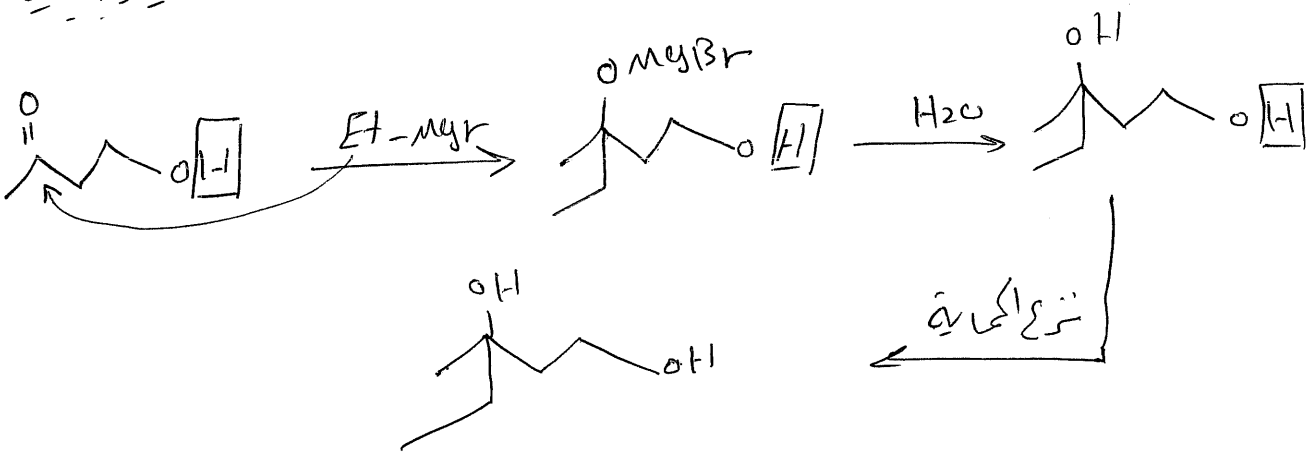


بينما المطلوب حدوث تفاعل إضافة نيوكليوفيلية:

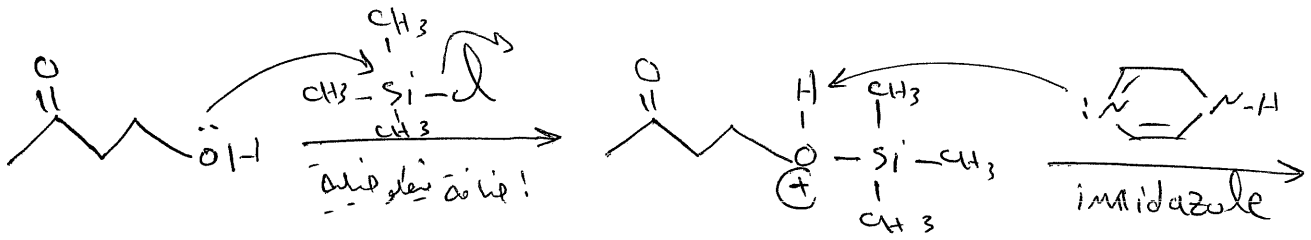


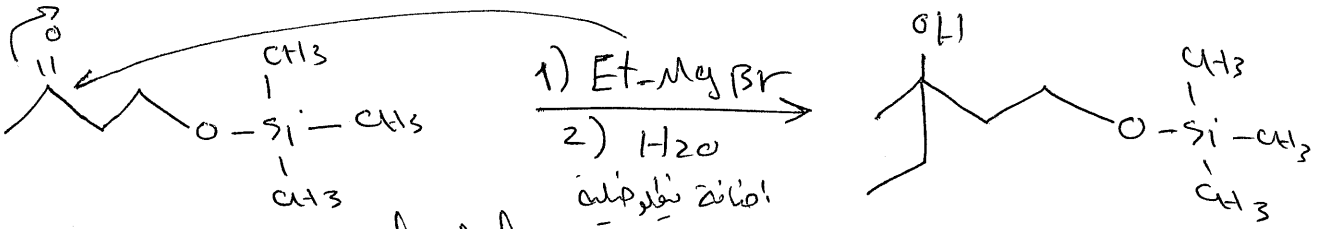
أي انه عند وجود بروتون (ذرة هيدروجين) في المركب فان تفاعل غرينيارد يسير باتجاه تفاعل الاستبدال.

وهنا يبرز دور مجموعة الحماية التي تقوم بحماية الكحول فيحدث تفاعل الإضافة النيوكليوفيلية

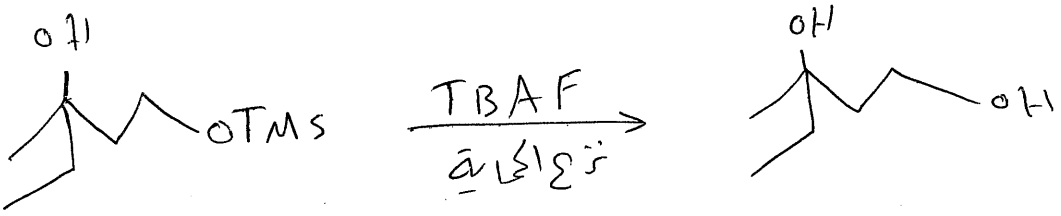


من زمرة الحماية المستخدمة في المثال السابق مركب Trimethysilyl (TMS) :



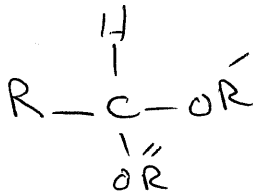


Trimethylsilyl
(TMS)



ب- حماية الكحولات عن طريق تحويلها إلى أستيالات :

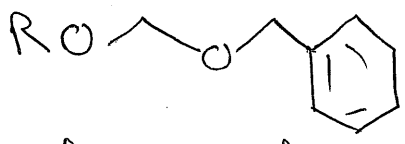
الأستيالات عبارة عن ايترات تحتوي على زمرة ألكوكسي Ro- مرتبطتين بنفس ذرة الكربون وصيغتها العامة :



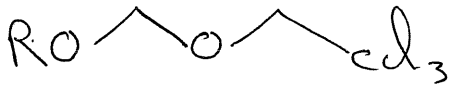
ملاحظة :

عندما يكون المستبدل R بدل H يصبح الاسم كيتال بدلاً من أستيال.

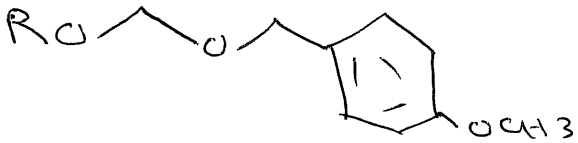
ومن أهم المركبات التي تشكل أستيالات كحماية الكحولات :



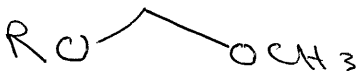
Benzyloxy methyl ether
(BOM)



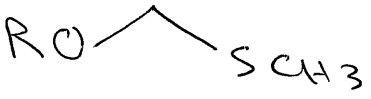
2,2,2-Trichloro ethoxy methyl ether



P-Methoxy benzyl Ether
(PMBM)

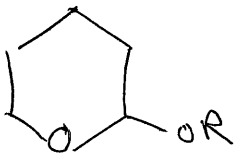


Methoxy methyl ether
(MOM)

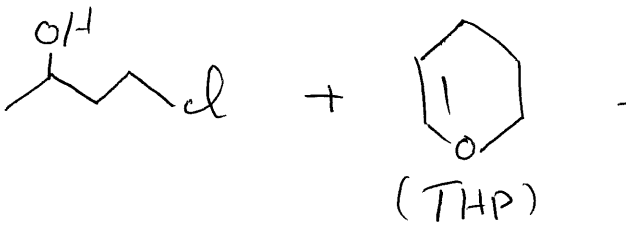


Methylthio methyl ether
(MTM)

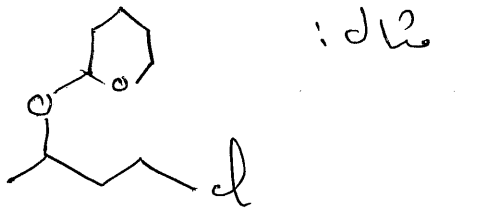
2-Methoxy ethoxy methyl ether
(MEM)



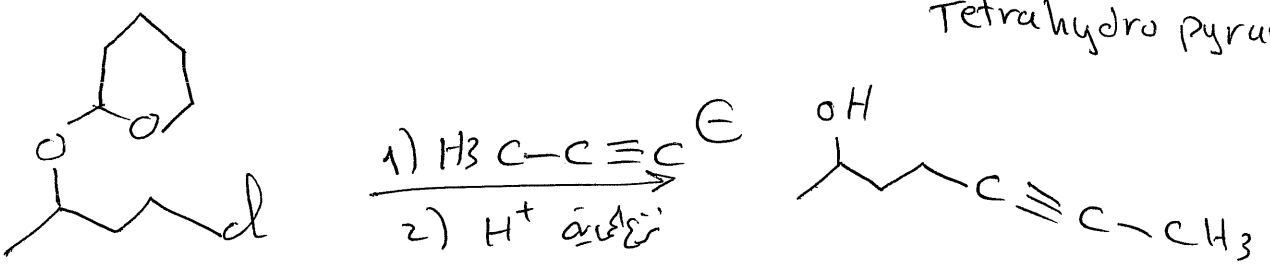
Tetrahydro pyranyl ether
(THP)



(THP)



Tetrahydro pyranyl ether



مكتبة A to Z