كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : الخلمسة/نظري/د.سمر

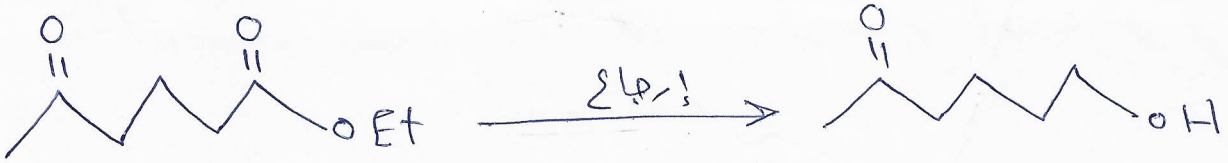
{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

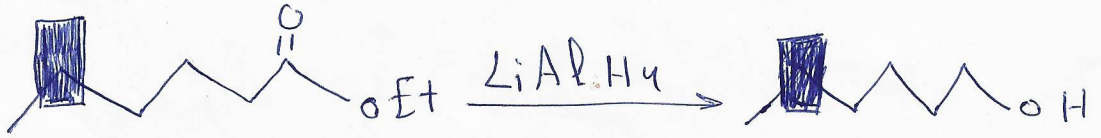
عنوان المحاضرة: مجموعات الحماية (١)

إن من أهم التفاعلات في الاصطناع العضوي هو تفاعل إدخال زمر حماية للزمر الوظيفية ومن ثم نزع هذه الحماية. حيث يتم الوجود إلى مجموعات الحماية في حال وجود أكثر من مجموعة وظيفية يمكنها أن تتفاعل مع كاشف ما، وعند الرغبة بإجراء التفاعل مع إحداها فقط دون المساس بالمجموعات الأخرى. وبالتالي تعرف مجموعة الحماية بأنها 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:

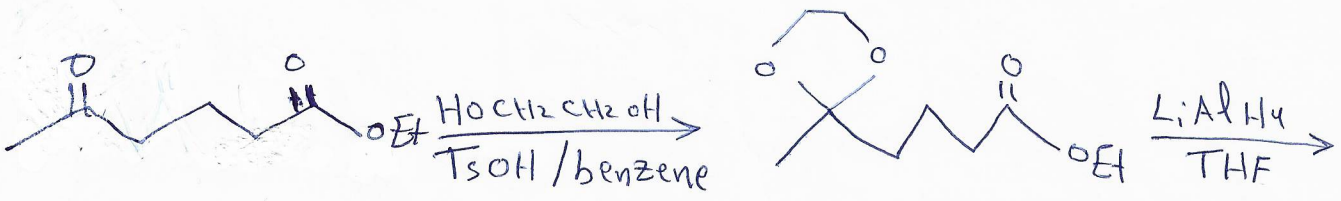


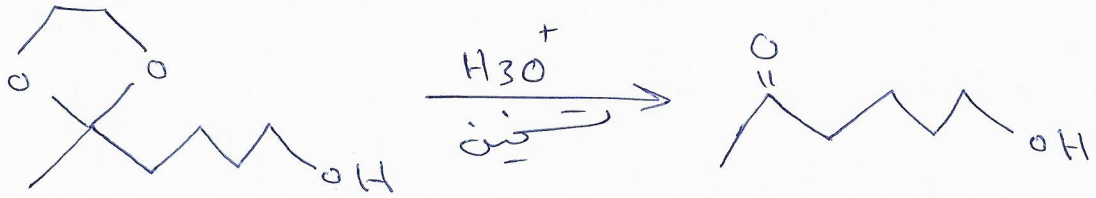
المطلوب هو إرجاع الإستر إلى كحول باستخدام $LiAlH_4$، ولكن استخدام هذا الكاشف المرجع سيؤدي إلى إرجاع الزمرة الكيتونية أيضاً، والمطلوب هو إرجاع زمرة الإستر فقط.

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



هذا المفاد 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 زمر الحماية كما يلي :

(زمرة وظيفية مجوبة بزمرة حماية)

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

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 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$
- الأمينات $R-NH_2$
- الحوض الكربوكسيلية $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

أولاً- حماية الكحولات :

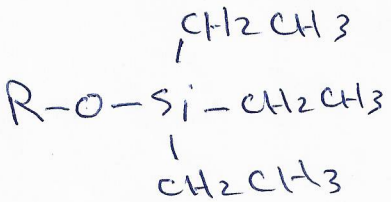
١- حماية الكحولات عن طريق تحويلها إلى ايثرات :

من أكثر الزمر الحامية الشائعة للكحولات هي زمرة الايثر، حيث أن الايثرات تعتبر من أقل الزمر الوظيفية فعالية .

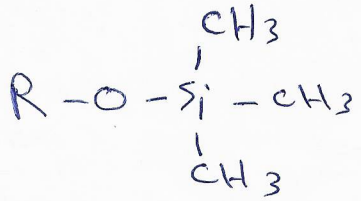
$$R-OH \longrightarrow R-O-R$$

كحولات — ايثرات

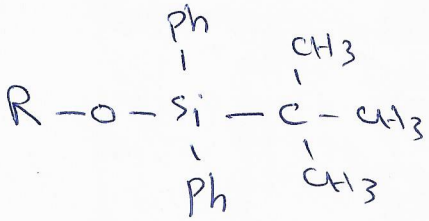
من أهم الايثرات التي تستخدم لحماية الكحولات هي مركبات silyl ether وفيما يلي بعض الأمثلة عن أهم هذه المركبات :



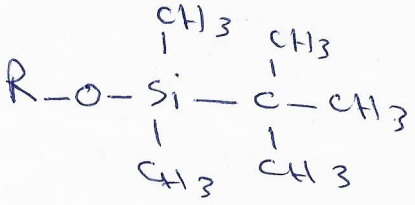
Triethyl silyl (TES)



Trimethyl silyl (TMS)



t-Butyldiphenyl silyl
(TBDPS)

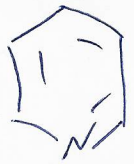


t-Butyldimethyl silyl
(TBDMS)

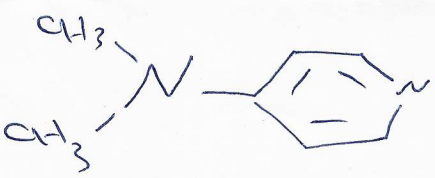
صنع مجموعة الحماية silyl لتتحول إلى silylether :

Trialkylsilyl chloride

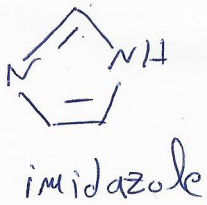
Base:



Pyridine

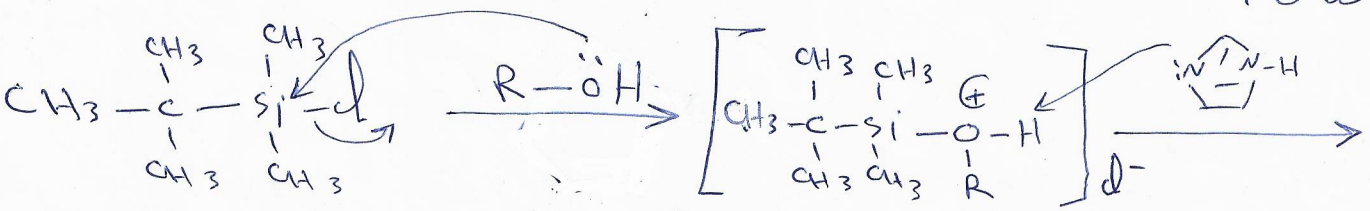


DMAP
(dimethyl amino Pyridine)

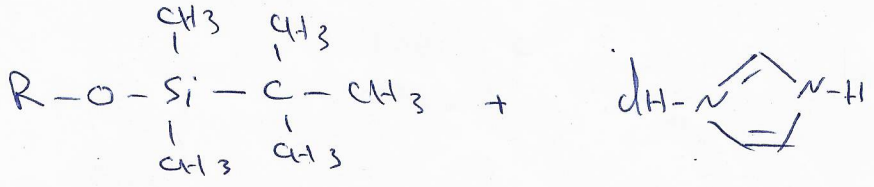


imidazole

مثال :

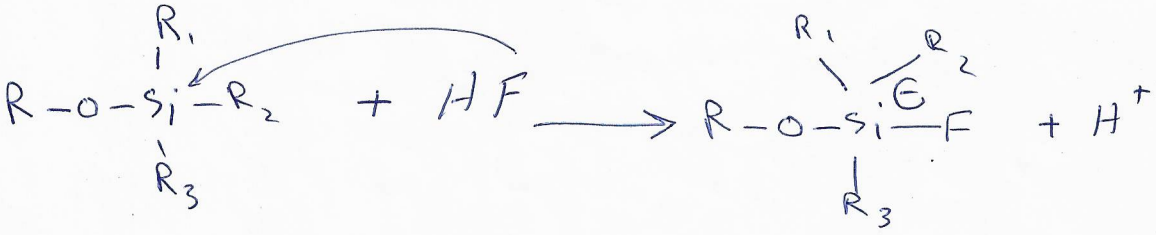


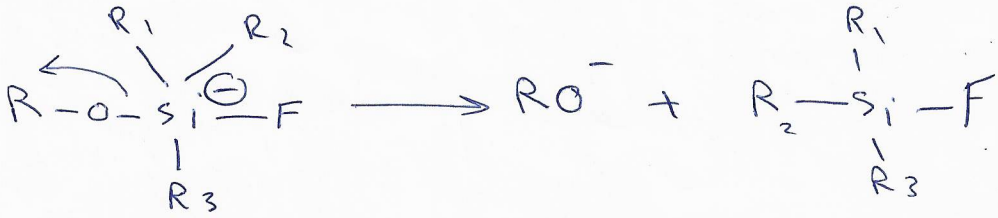
(TBDMSCl)



R-O-TBDMS

ثم يتم فصل مجموعة الحماية عن طريق شاردة الفلوريد F^-





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

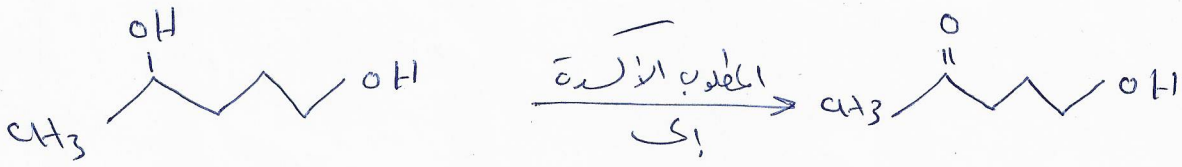
أهم مركبات الفلوريد:

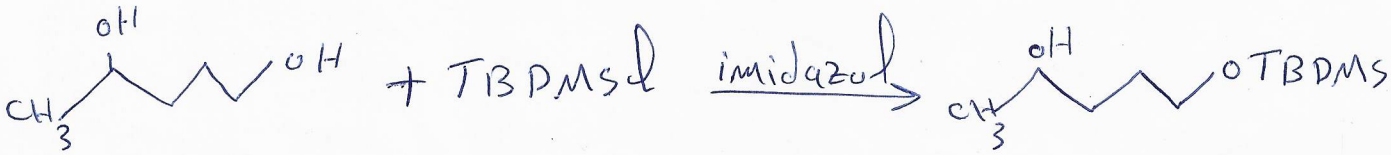
- HF : Hydro floric acid

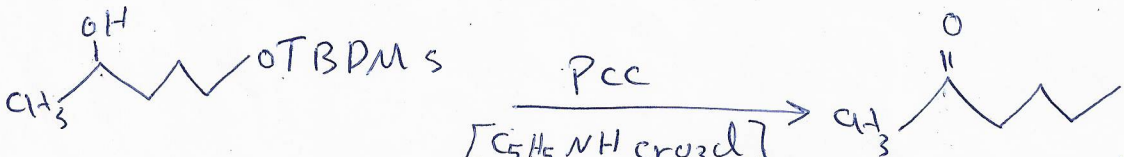
- $(Bu)_4NF$: Tetra butyl ammonium floride (TBAF)

أمثلة عن حماية الكحولات:

مثال 1:







TBA^+F^- نزع الحماية