كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء عضوية٤

المحاضرة : السادسة/نظري/د.سمر

{{ A to Z مكتبة }}

Facebook Group : A to Zمكتبة

٤

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2026

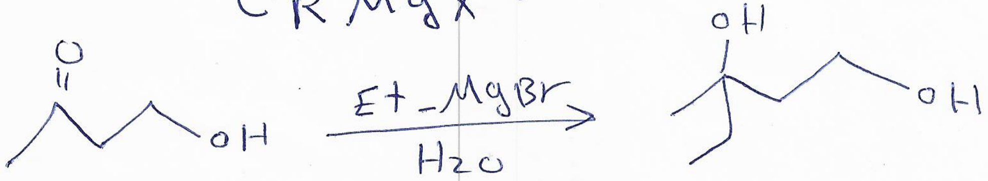
يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

د. سمر ع. حص

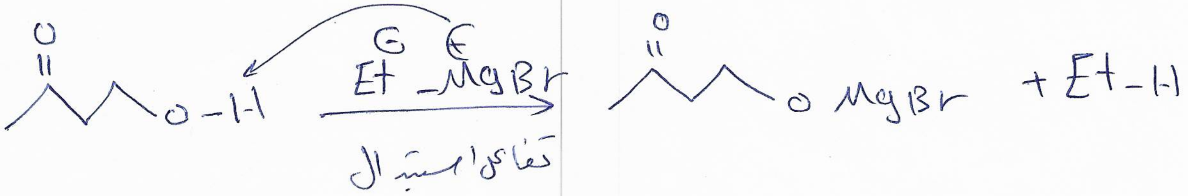
كيمياء عضوية (٤) عنوان المحاضرة: مجموعات الحماية (C)

مثال (2): أمثلة عن حماية الكحولات:

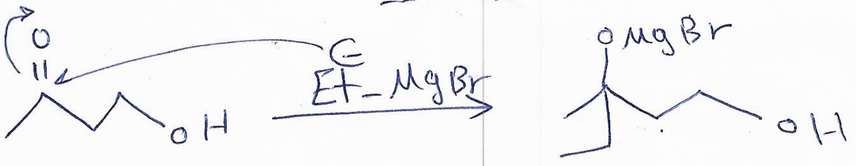
المطلوب إرجاع الزمرة الكيتونية باستخدام كاشف غرينيارد لإعطاء الكحولات:
($\bar{R}\,\overset{+}{Mg}\,X$)



ان وجود زمرة كحول في المركب الكيتوني المراد إرجاعه يؤدي إلى عدم تشكل الناتج المرغوب بسبب حدوث تفاعل آخر منافس كما يلي:

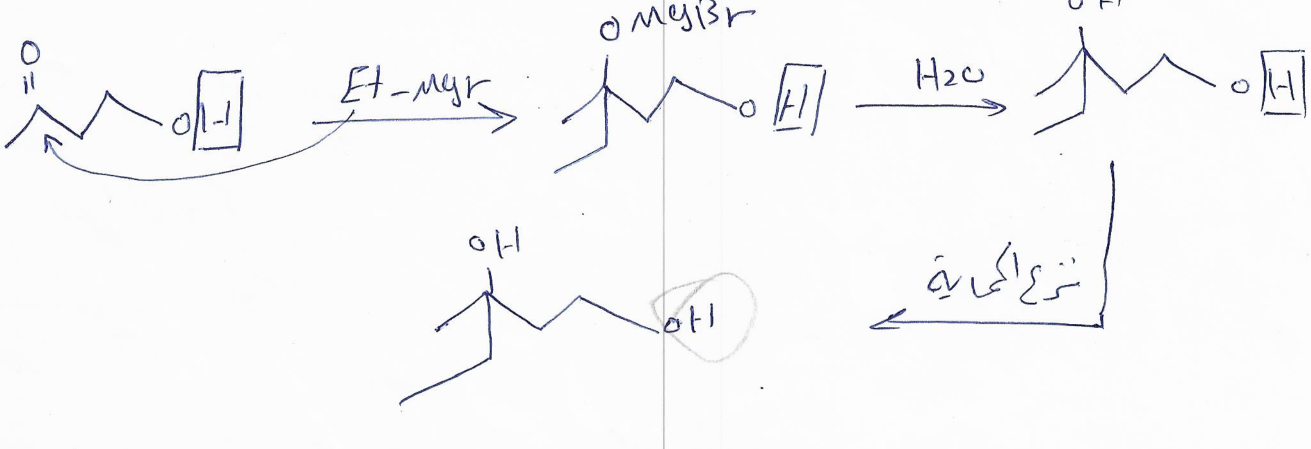


بينما المطلوب حدوث تفاعل إضافة نيكلوفيلية:

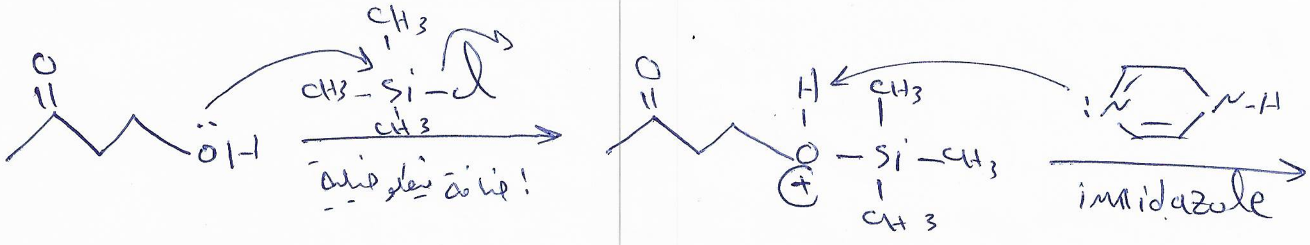


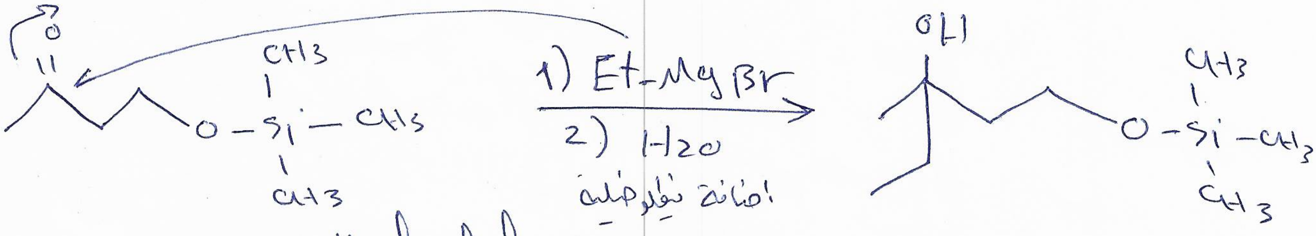
أي أنه عند وجود بروتون (وظيفة حمضية) في المركب فإن تفاعل غرينيارد سيتجه باتجاه تفاعل الاستبدال.

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

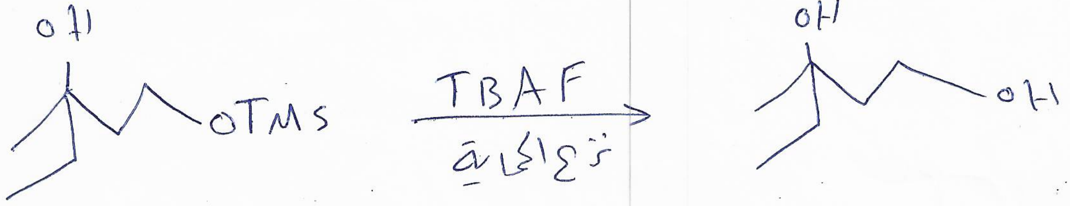


من أمثلة الحماية المستخدمة في المثال السابق مركب Trimethylsilyl (TMS):



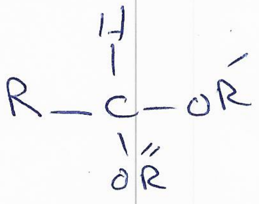


Trimethylsilyl
(TMS)



ب- حماية الكحولات عن طريق تحويلها إلى أسيتالات:

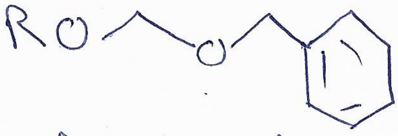
الأسيتالات عبارة عن ايثرات تحتوي على زمرتي ألكوكسيل RO- مرتبطتين بنفس ذرة الكربون وصيغتها العامة:



ملاحظة:

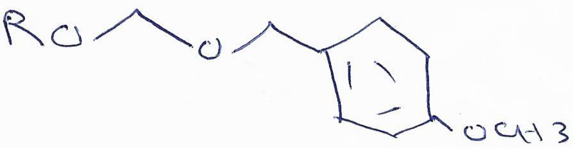
عندما يكون المستبدل R بدل H ← يصبح الاسم كيتال بدلاً من أسيتال.

ومن أهم المركبات التي تشكل أسيتالات لحماية الكحولات:



Benzyloxy methyl ether
(BOM)

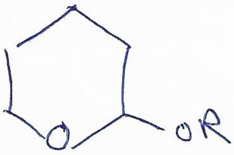
2,2,2-Trichloro ethoxy methyl ether



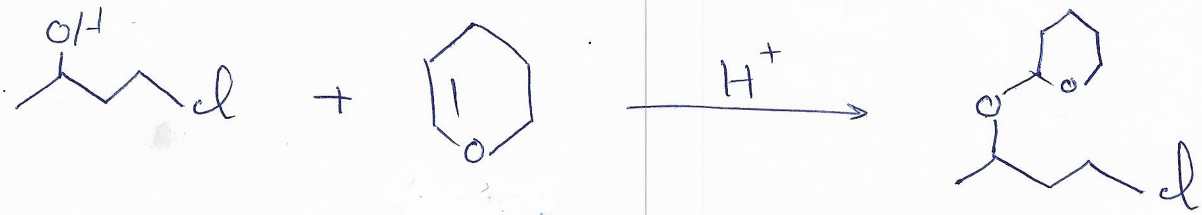
P-Methoxy benzyl Ether
(PMBM)

Methoxy methyl ether
(MOM)

2-Methoxy ethoxy methyl ether
(MEM)

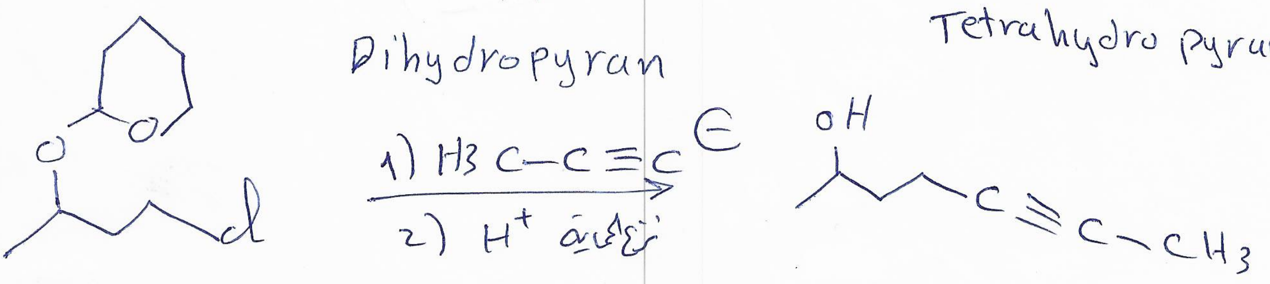


Tetrahydro pyranyl ether
(THP)



Dihydropyran

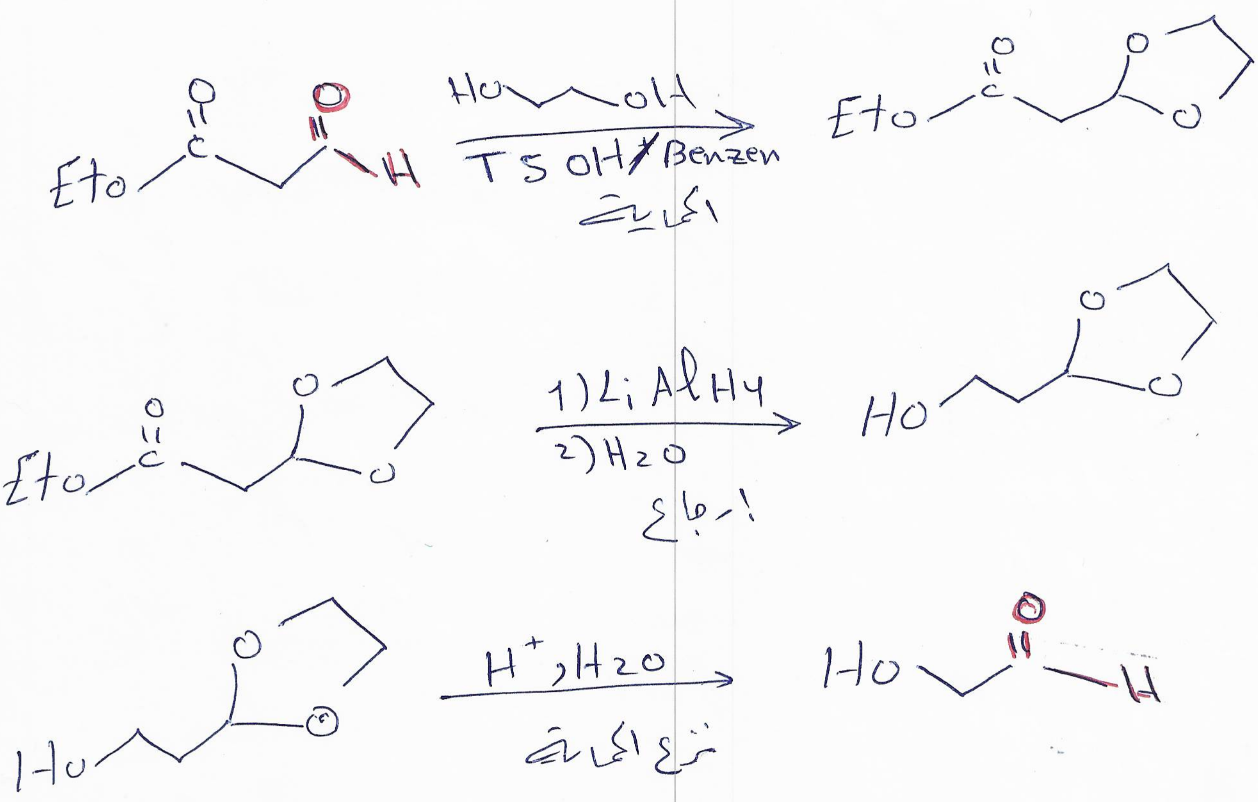
Tetrahydro pyranyl ether



ثانياً- حماية الألدهيدات والكيتونات :

تتم حماية زمرة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات عن طريق تحويلها إلى أسيتالات، ثم يتم نزع الحماية باستخدام الكلمة الحمضية .

مثال :



ثالثاً- حماية الحموض الكربوكسيلية :

تتم حماية الحموض الكربوكسيلية عن طريق تحويلها إلى استرات . وأهم زمر الاستر المعروفة لحماية الحموض الكربوكسيلية هي ميثيل وايتيل وبنزيل استر .

أ - مثيل استر :

مثال :

(حماية) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_2C=N_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + N_2$

Diazomethane

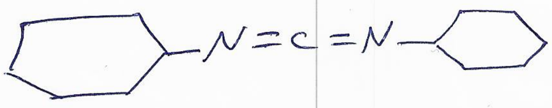
(نزع الحماية) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[H_2O_2]{LiOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3OH$

ب - ايثيل وبنزيل استر :

تحضر هذه الزمرة وفق التفاعل التالي :

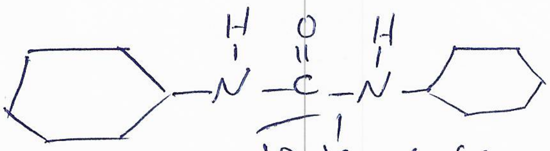
$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + R'-OH \xrightarrow{DCC} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR' + DCHU$

حيث DCC :



1,3-Dicyclohexyl carbodiimide

DCHU :



دي سيكلو هكسيل يوريا

مثال : (ايثيل استر)

(حماية) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{DCC} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3$

(نزع الحماية) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 \xrightarrow[H_2O_2]{LiOH} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3CH_2OH$

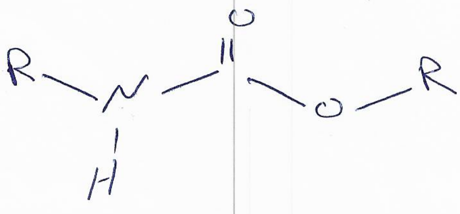
مثال: (بنزيل استر)

(حماية) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + PhCH_2OH \xrightarrow{DCC} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2Ph$

(نزع الحماية) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2Ph \xrightarrow[Pd/C]{H_2} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + Ph-CH_3$

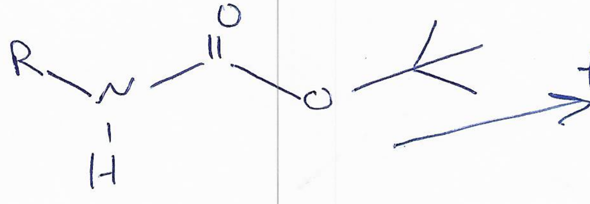
رابعاً- حماية مجموعة الأمين:

باعتبار أن الأمينات تمتاز بكونها نيكلوفيلية فإنه يفضل دائماً حجب فعاليتها لكي لا تتفاعل مع الالكتروفيلات، ويتم ذلك باستخدام زمر الحماية.
تعتبر الكاربامات carbamate من أهم زمر الحماية للأمينات، حيث أنه يتم ادخالها ثم نزعها بشروط معتدلة نسبياً.



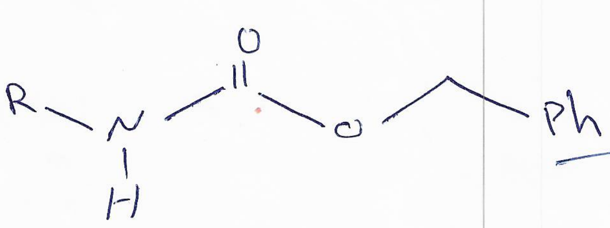
carbamate

ومن أهم زمر الكاربامات هي:



tert-Butyle carbamate

t-butyloxy carbonyl (Boc)

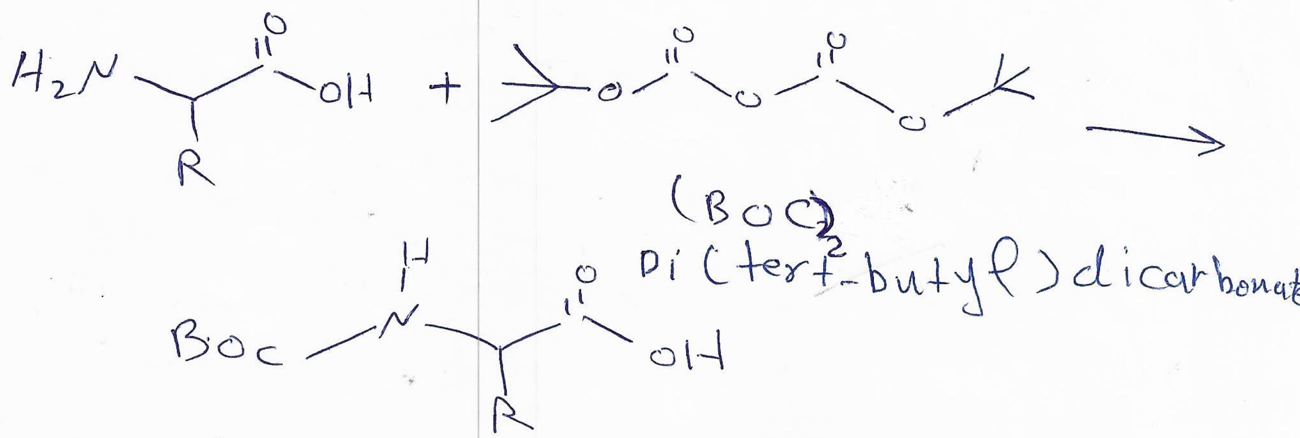


Benzyl carbamate

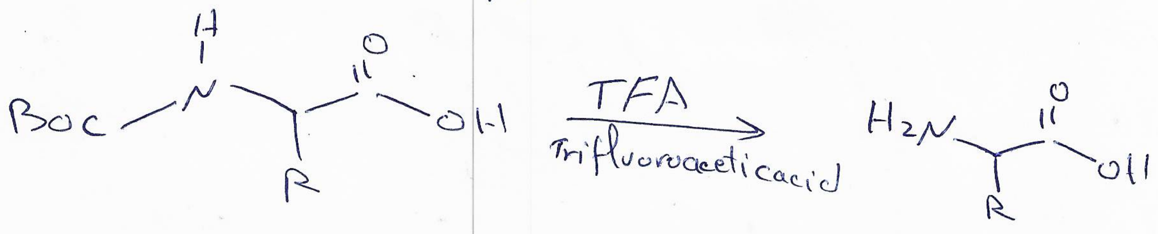
carboxybenzyl (Cbz)

أ- باستخدام (Boc):

حماية)

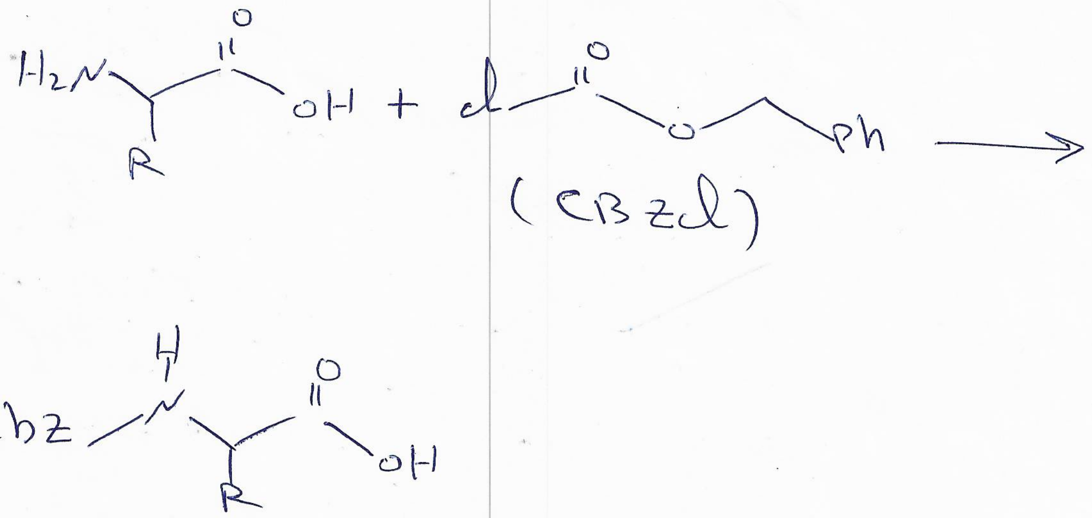
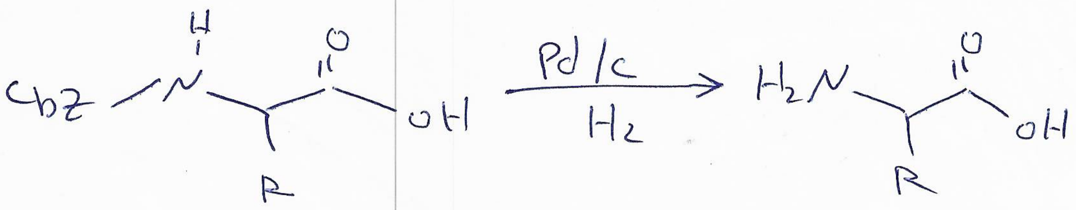


نزع الحماية)



ب- باستخدام (Cbz):

حماية)



نزع الحماية)