

فريق الكليات الحمراء التطوعي

عملي

36

12

كلية الصيدلة
السنة الثالثة

الفينولات

RB Pharmac

Pharmaceutical Chemistry | كيمياء صيدلية

السلام عليكم *

نعود إليكم أصدقاءنا مع سادس محاضراتنا لعملي الكيمياء الصيدلية
والتي سنتحدث بها عن الفينولات
نتمنى لكم دراسة موفقة ... فلنبداً
معاً

الفينولات Phenols

عبارة عن
مركبات
عضوية

تحتوي حلقة
عطرية

مرتبطة
بوظيفة
OH





تفاعلات الكشف العامة

تشكيل الفينولات

- ✍ تعطي مركبات الفينول بمعالجتها مع الهيدروكسيدات القلوية شاردة الفينولات.
- ✍ بينما لا يتم هذا التفاعل عند معالجتها مع الكربونات الأساسية.
- ✍ وعند معالجتها مع الحموض المعدنية أو ثاني أوكسيد الكربون فإنها تترسب من جديد.
- ✍ وينطبق هذا التفاعل على معظم أفراد المجموعة.

ملاحظات

- ❄ المركبات الفينولية هي مركبات حمضية ضعيفة تتفاعل فقط مع القلويات القوية.
- ❄ الحمض القوي يطرد الحمض الضعيف (الفينول) من ملحه بشكل راسب.

التفاعلات اللونية

- ★ تعطي مركبات الفينول تفاعلات وصفية لونية يمكن الاستفادة منها في استعراف الأفراد.
- ★ تعطي معظم الفينولات وكذلك الكثير من المركبات الحاوية على مجموعة فينولية مع محلول ١٪ من فوق كلوريد الحديد ألواناً وصفية تتفاوت حسب كل فرد من أفراد المجموعة (اللون من مشتقات الأزرق البنفسجي يختلف حسب عدد الـ OH على الحلقة وحسب عدد الحلقات العطرية في المركب).
- ★ يمكن الكشف عن الفينولات بمعالجتها مع أملاح الدي آزونيوم، حيث يتم الحصول على ملونات الأزو.

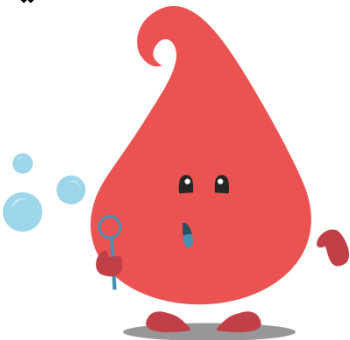
- ★ يعطي المحلول المائي للفينولات مع ٤-أمينو أنتي بيرين لوناً أحمر غامق، ويتم التفاعل كآلاتي:

⌘ 5 ml من محلول مائي للفينول

⌘ ٠.٣ ml من محلول ٤-أنتي بيرين (٢٪)

⌘ ١ ml من محلول الأوميناك ٢ نظامي ثم يُحرك

⌘ ١ ml من محلول هيكزا سيانو الحديد ٢٪.

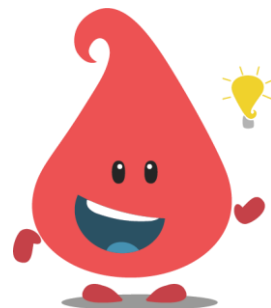


■ يعطي لون أحمر غامق يمكن اعتماده في المعايرة الكمية باستعمال جهاز colorimeter.

★ تتلون الفينولات باستعمال كاشف ميلون.

كاشف ميلون

• يتكوّن من ١٠ و زئبق
١٠ و من حمض النتريك
و ٢٠ ml ماء مقطر



تفاعلات تشكيل مشتقات الفينولات

❖ تتفاعل أفراد هذه المجموعة مع حمض الأسيتيك أو حمض البنزويك معطية مشتقات (إسترات) ذات درجات انصهار وصفية يمكن الاستفادة منها في استعراف الفينول المستعمل.

تفاعلات الألكلة

❖ تعطي المركّبات الفينولية عند معالجتها مع دي ميثيل سولفات أو دي إيثيل سولفات، إيترات فينولية مقابلة (C_6H_5-O-R) تساعد على استعراف المركب المستعمل.

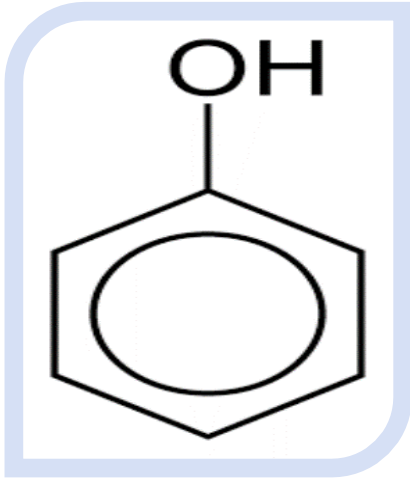
التفاعل مع البروم (هام)

❖ حيث تعطي مشتقات وحيدة أو عديدة البروم وتمكن الاستفادة من هذا التفاعل في المقايسة حسب مقياس البروم.





استعراف ومقايسة الفينول



✧ ينتمي الفينول إلى مركّبات وحيدة الفينول

✧ يشبه الكحولات الثالثية حيث لا يتأثر بالمؤكسدات العادية أو

يتخرب

✧ وهو يصادف بشكل بلورات إبرية عديمة اللون تتحول مع الوقت

إلى لون زهري فاتح

✧ رائحتها مميزة

(تشبه رائحة المنظفات)

✧ تنصهر في الدرجة ٤٠.٩

✧ ينحل الفينول في الماء في الدرجات العادية من الحرارة بنسبة ٨ إلى ١٠٠ ml في الماء،

أما فوق الدرجة ٦٥ م فإنه ينحل بكل نسبه في الماء

الأشكال الصيدلية والاستعمال

✧ يُستخدم حقناً بشكله المائي والزيتي.

✧ يُستعمل كمطهر وحافظ من الجراثيم.

✧ مضاد حكة.

استعراف الفينول

التفاعل الأول

✧ ١ ml فينول.

✧ ١٠ ml ماء.

✧ قطرة من محلول فوق كلور الحديد $FeCl_3$.

✧ يظهر لون يتراوح بين الأزرق والبنفسجي والذي يختفي عند إضافة 15ml من البروبانول أو

الإيثانول

تفاعل ميلون

🧪 فينول.

🧪 عدة قطرات من كاشف ميلون

👉 يعطي لون أحمر كرزي

تفاعل ماركي

🧪 1 ml من محلول الفينول.

🧪 قليل من كاشف ماركي (حمض الكبريت الفورمولي).

👉 يعطي لون أحمر كرزي.

التفاعل الرابع

🧪 قليل من الفينول.

🧪 0.5 ml من حمض الكبريت الكثيف.

🧪 بلورة واحدة من نترات البوتاس.

🧪 1 ml نشادر.

🧪 كثير من الماء حتى الحصول على لون أصفر بسبب تشكل بكرات النشادر.

■ قد يكون اللون الأصفر مائل للأخضر

التفاعل الوصفي (هام)

👉 عندما نضع فينول مع مؤكسد بوسط قلوي يعطي أندوفينول^١.

🧪 2 ml فينول.

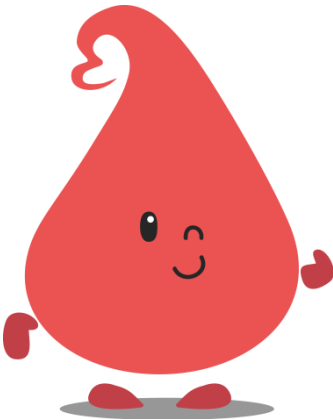
🧪 ٣ قطرات هيبوكلوريد الصوديوم (تحت كلوريد الصوديوم).

🧪 قطرتين نشادر.

🧪 1 ml أنيلين

👉 يعطي لون أزرق بسبب تشكل الأندوفينول.

^١ الأندوفينول يتشكل من تفاعل الفينولات مع الأنيلين





الريزورسين (الريزورسينول)

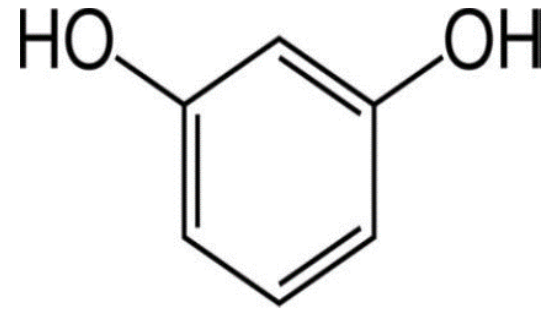
يكون الريزورسين بشكل متبلور عديم اللون

لونه زهري خفيف يتأكسد عند تعرضه للهواء
ويتحول للون الأحمر

شديد الانحلال بالماء وقليل الانحلال بالكلوروفورم

أكثر حموضة من الفينول

له درجة انصهار أعلى من الفينول (١٠٩-١١٢م)



الاستعمال

معالجة الثآليل.

مطهر.

حال للتقرنات.

مضاد حكة.

الاستعراف

التفاعل الأول

عدة قطرات من الريزورسين.

قطرات عدة من محلول فوق كلور الحديد FeCl_3 .

يعطي لون أزرق بنفسجي.

ملاحظة: يمكن استعمال هذا التفاعل للتمييز بين الريزورسينول والبيروكاتشيول الذي يعطي لوناً أخضر، والبيروغانول الذي يعطي لون بني محمر.



يعود سبب اختلاف اللون إلى اختلاف عدد ال OH
واختلاف عدد الحلقات العطرية في المركب.

التفاعل الثاني

ريزورسين.

كاشف ماركي.

تسخين.

يعطي لون أحمر خمري

التفاعل الثالث

ريزورسين.

كاشف ميلون.

يعطي لون أصفر

التفاعل الرابع

ml ١ ريزورسين.

ml ١ محلول هيدروكسيد الصوديوم الكثيف.

قطرة من الكلوروفورم

يسخن ويترك ليبرد.

يظهر لون أحمر غامق





التفاعل الخامس (لم نقم به في المختبر)

تتشترك الفينولات بالخواص الإرجاعية حيث تُرجع كاشف فهلنغ بالحرارة معطية راسب أحمر آجري.

١ ml ريزورسين.

٠.٥ ml فهلنغ A.

٠.٥ ml فهلنغ B.

نضعه على حمام مائي ساخن.

يعطي راسب أحمر آجري

التفاعل السادس (لم نقم به في المختبر)

حمض الطرطر.

عشر قطرات من حمض الكبريت الكثيف.

يتلون المزيج بلون أحمر غامق

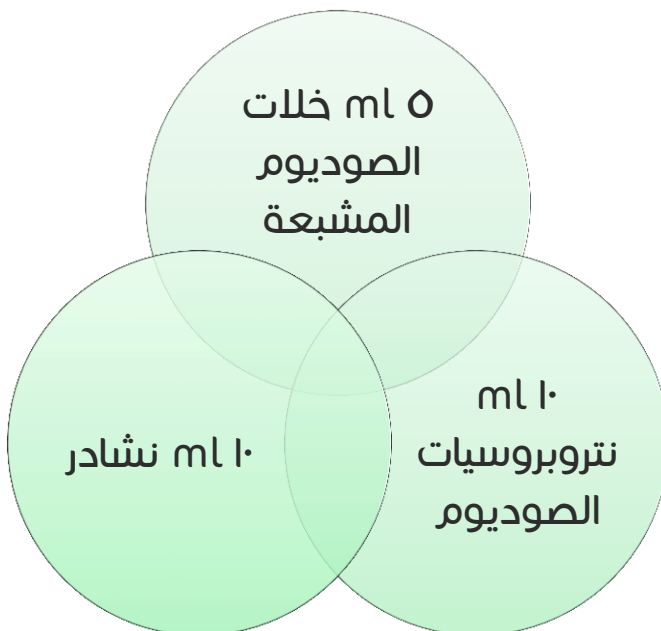
التفاعل الوصفي

٢-٣ ml كاشف نتروروبوسيات الصوديوم الخاص بالريزورسين.

٢ ml ريزورسين.

يعطي لون أخضر زيتي واضح.

تركيب كاشف الريزورسين الخاص:





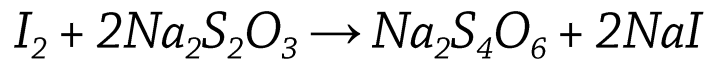
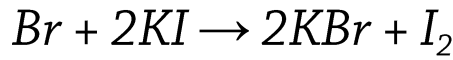
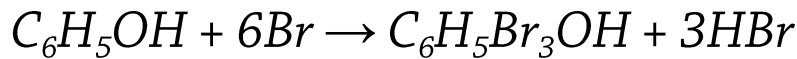
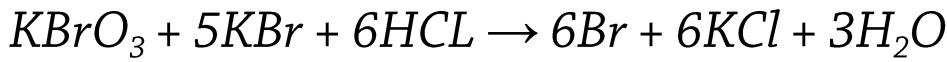
مقايسة الفينول

مبدأ المقايسة

معايرة بالرجوع:

يُعاير الفينول حسب مقياس البروم باستعمال كمية زائدة من برومات البوتاسيوم العيارية بوجود بروميد البوتاسيوم، حيث يترسب الفينول على شكل فينول ثلاثي البروم، وتعاير الزيادة بإضافة يوديد البوتاسيوم، حيث يتحرر اليود الذي يعاير بتحت كبريتات الصوديوم العيارية.

ويتم التفاعل وفق التفاعلات التالية (مطلوبة):



ملاحظات

علّل: يتم توليد البروم أنياً؟

لأنّه غير ثابت كيميائياً ويتصاعد بدرجة حرارة الغرفة، حيث يتشكل من برومات البوتاسيوم العيارية وبروم البوتاسيوم بوجود حمض كلور الماء (المعادلة الأولى).

يحدث تبادل إلكتروفيلي حيث تثبت ٣ جزيئات Br على الحلقة العطرية وينطلق بدلاً منها H⁺ (المعادلة الثانية).

تثبت البروم على الحلقة العطرية تثبت كمي لذلك يتم الاعتماد عليها في المعايرة.





وجود مجموعة معطية للإلكترونات مثل OH على الفينول يساعد على تثبيت البروم بسهولة على الحلقة وبالتالي لا نحتاج وسيط.

لا نستطيع معايرة الزائدة من البروم لأنه عديم اللون كما أنه قليل الثبات فنقوم بإضافة يود البوتاسيوم فيقوم بطرد اليود من يود البوتاسيوم ويحل محله وينطلق اليود I_2 إلى المحلول ويلونه بلون بني فنعايره بتحت كبريتيت الصوديوم.

طريقة العمل

◆ ١٠ ml من محلول المجهول.

◆ ١٥ ml من محلول بروم البوتاسيوم ٣٠٪ (إذا تواجد بشكل مسحوق بدل المحلول نأخذ ١ g منه).

◆ ٥ ml كلوروفورم.

◆ ٢٠ ml برومات البوتاسيوم ٠.١ (تؤخذ بدقة بممص معاير).

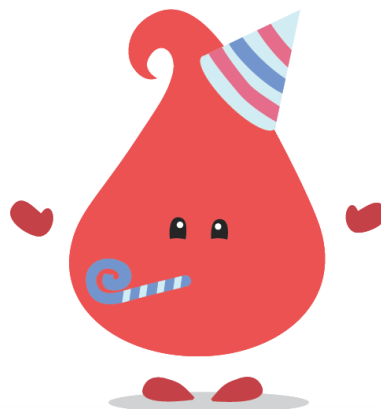
◆ ١٠ ml من حمض كلور الماء ٣ نظامي.

■ عند إضافة الحمض سوف ينطلق البروم فوراً لذلك نجهز السدادة ونغلق الوعاء فوراً ونضعه في الظلام لمدة ١٥ دقيقة (نضعها في الخزانة) ونحركه خلالها مرتين أو ثلاثة.

◆ نفتح السدادة ونغسلها بالماء المقطر (إذا وجد) أو بالماء العادي مقدار ١٠ ml الذي يضاف إلى الفيول (لأن البروم المتحرر يمكن أن يعلق بالغطاء فنغسل لنعاير الكمية كاملة).

◆ ثم يضاف ١٠ ml من يود البوتاسيوم ١٠٪ وتعاير زيادة اليود بمحلول تحت كبريت الصوديوم ٠.١ نظامي حتى زوال اللون من الطبقتين المائية والكلوروفورمية.

■ يجب الانتباه إلى أن عملية الرج والتحريك يجب أن تكون طوال فترة المعايرة إلى الأمام وإلى الخلف بقوة قليلاً وليس بحركة دائرية حتى زوال اللون بالكامل.





علل : إضافة الكلوروفورم ؟

محل عضوي لحل راسب فينول ثلاثي البروم الذي يساعد على امتزاز اليود على سطحه وبالتالي نحد من خسارة اليود ونضمن الحصول على نتائج دقيقة

مشعر لمعرفة نقطة نهاية المعايرة

الحسابات

الطريقة الأولى:

$$N.V \text{ (برومات)} = N_1.V_1 \text{ (فينول)} + N_2.V_2 \text{ (تحت الكبريتيت)}$$

بفرض المصروف من تحت الكبريتيت ١٠ ml

$$10 \times 0.1 = N_1 \times 10 + 0.1 \times 10$$

$$N_1 = 0.1 \text{ ومنه}$$

$$Cg/l = N \cdot Eq = 0.1 \times 15.69 = 1.569 \text{ g}$$

حيث:

$$Eq = \text{عدد المتبادلات} / \text{الوزن الجزيئي}$$

$$Eq = 94.1/6 = 15.69$$

حيث كل جزيئة فينول احتاجت ٦ ذرات بروم ومنه عدد المتبادلات ٦.

الطريقة الثانية:

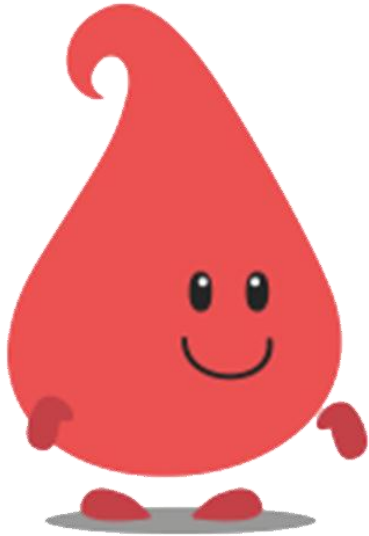
1L 1N من محلول البروم تكافئ ١ مكافئ فينول

1L 1N من محلول البروم تكافئ ١٥.٦٩

1ml 0.1N من محلول البروم تكافئ ١٥.٦٩/١٠٠٠٠

$$g/10ml = X \cdot (20 - \text{المصروف}) \times 10000 / 15.69$$

■ نضرب ب ١٠٠ للتحويل إلى g/l





تصحيحات المحاضرات السابقة

✕ المحاضرة ٢: الصفحة ٤:

صيغة كوبالتي نترتيت الصوديوم (هكذا نetro كوبالت الصوديوم $(\text{Na}_3\text{CO}(\text{NO}_2)_6$).

✕ المحاضرة ٢: الصفحة ٦: السطر ٤ من الأسفل:

أملاح البروم بدل الباريوم.

✕ المحاضرة ٣: صفحة ٨:

تركيز الحديد العياري 0,1 ملغ/ل.

الى هنا نصل الى ختام جلستنا اللطيفة *
موفقين باطلاذكرة

