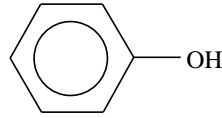


## الفصل السابع

### الفينولات PHENOLS

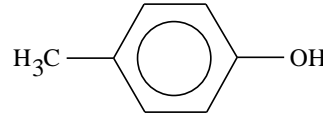
تدعى المركبات العضوية التي تكون فيها زمرة الهيدروكسيل مرتبطة مباشرة بالحلقة

البنزينية بالفينولات Phenols:



Phenol

فينول



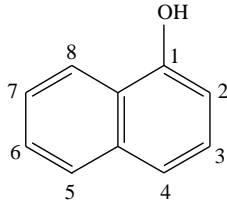
4 - Methylphenol

4-ميثيل فينول

تكون المركبات التي تكون فيها زمرة الهيدروكسيل مرتبطة بحلقة بنزينية لفحم هيدروجيني

عطري متعدّد الحلقات مشابهة كيميائياً للفينولات ولكنها تسمى بالفينولات ولبفينانثرولات

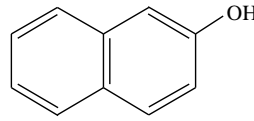
:Naphthols and Phenanthrols



1- Naphthol  
( $\alpha$  - Naphthol)

1- نفتول

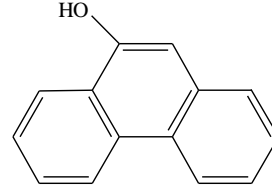
( $\alpha$ -نفتول)



2 - Naphthol  
( $\beta$  - Naphthol)

2- نفتول

( $\beta$ -نفتول)



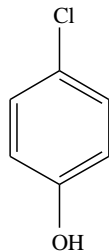
9 - Phenanthro

9-فينانثرو

7-1- التسمية Nomenclature:

تأخذ الكثير من الفينولات أسماء شائعة، ويسمى البعض منها كما لو كان مشتقاً للفينول،

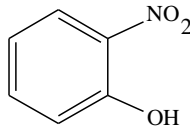
حيث تذكر أسماء المتبادلات وتتبع بكلمة فينول:



4 - Chlorophenol  
(p - Chlorophenol)

4-كلورو فينول

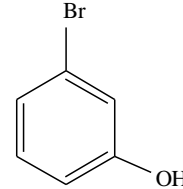
(p-كلورو فينول)



2 - Nitrophenol  
(o - Nitrophenol)

2-نترو فينول

(o-نترو فينول)



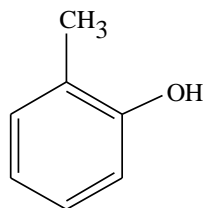
3 - Bromophenol  
(m - Bromophenol)

3-برومو فينول

(m-برومو فينول)

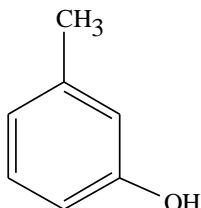
تملك العديد من الفينولات أسماء شائعة، فمركبات ميثيل فينولات تسمى بالكريزولات

:Cresols



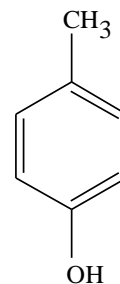
4 - Methylphenol  
(o - Cresol)

2-ميثيل فينول  
(o-كريزول)



3 - Methylphenol  
(m - Cresol)

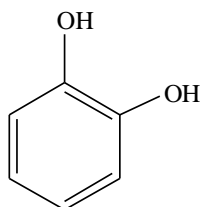
3-ميثيل فينول  
(m-كريزول)



4 - Methylphenol  
(m - Cresol)

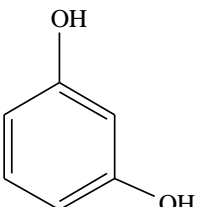
4-ميثيل فينول  
(p-كريزول)

تملك أيضاً مركبات البنزن ديولات أسماء شائعة:



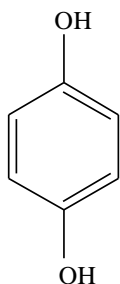
1, 2 - Benzenediol  
(Catechol)

البنزن ديول-1, 2  
(كاتيكول)



1, 3 - Benzenediol  
(Resorcinol)

البنزن ديول-1, 3  
(ريزورسينول)

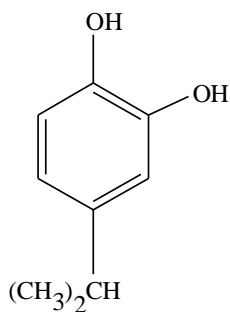


1, 4 - Benzenediol  
(Hydroquinone)

البنزن ديول-1, 4  
(هيدرو كينون)

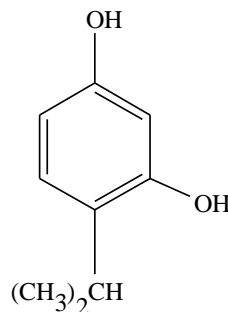
وتستخدم من أجل بعض المركبات تسميات شائعة كرسها الاستخدام مثل التيمول

والكرفاكروول:



Thymol

تيمول



Carvacrol

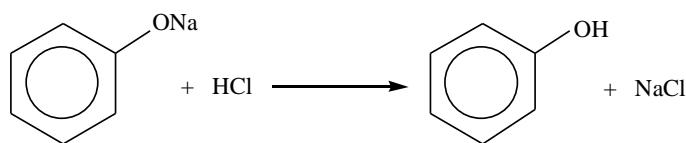
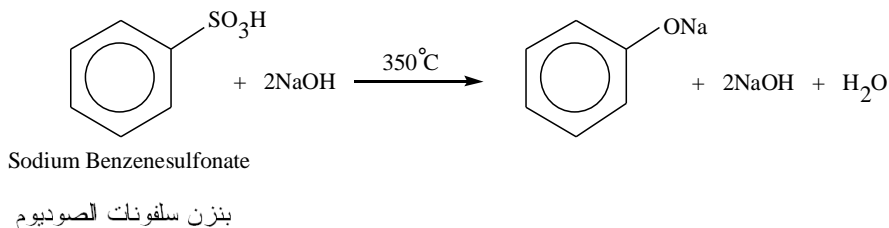
كرفاكروول

2-7- التحضير Preparation:

أ- الانصهار القلوي لبنزن سلفونات الصوديوم:

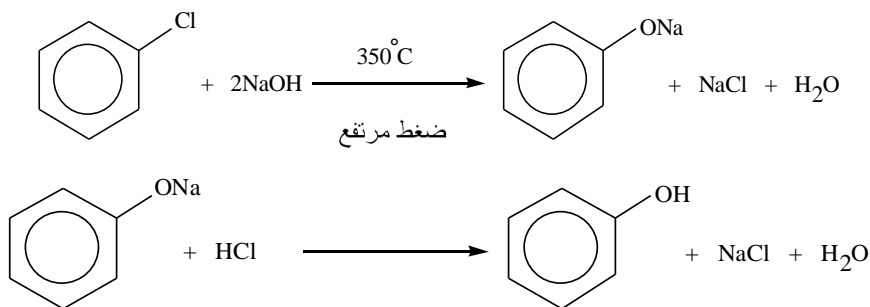
**Alkali Fusion of Sodium Benzenesulfonate**

تقوم هذه الطريقة على صهر بنزن سلفونات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم بالدرجة 350 °C، حيث يتكوّن الملح الصوديومي للفينول والذي يكون منحلّاً في الماء وعند تحميض وسط التفاعل فإننا نحصل على الفينول:



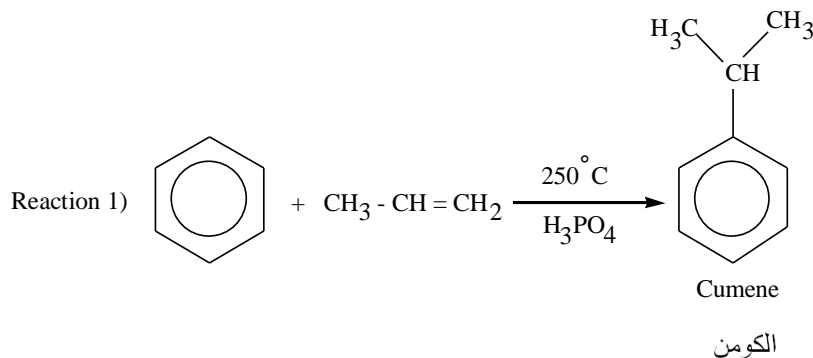
**ب- حلمة كلور البنزن Hydrolysis of Chlorobenzene**

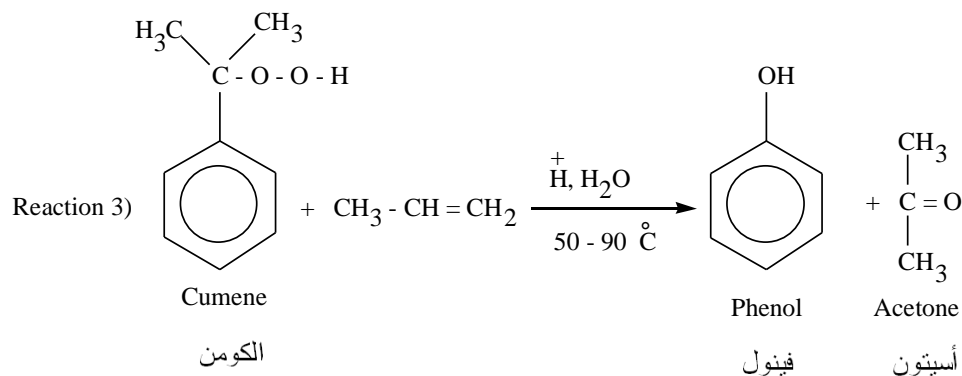
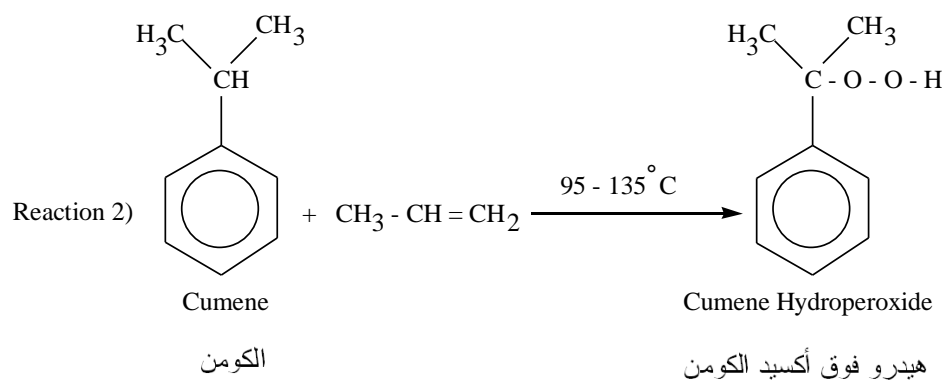
يحضّر الفينول بحسب هذه الطريقة بتسخين كلور البنزن مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بالدرجة 350 °C وتحت ضغط مرتفع وفق المعادلات التالية:



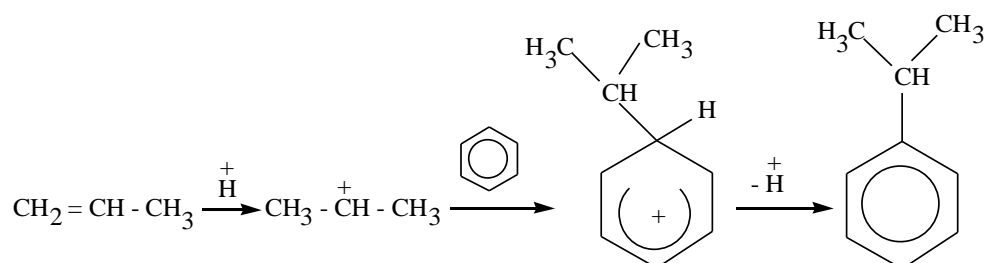
**ج- تحضير الفينول انطلاقاً من الكومن:**

يحضّر الفينول في الصناعة من أكسدة الكومن، والذي يحضّر بدوره من ألكلة البنزن بالبروبيلين في وسط حمضي، ويتم الحصول على الفينول وفق المعادلات الآتية:

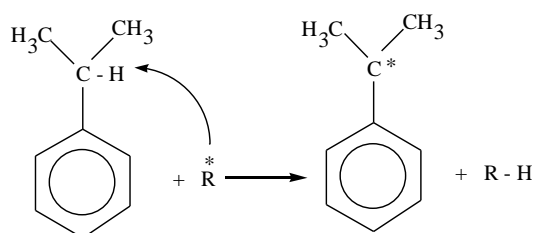


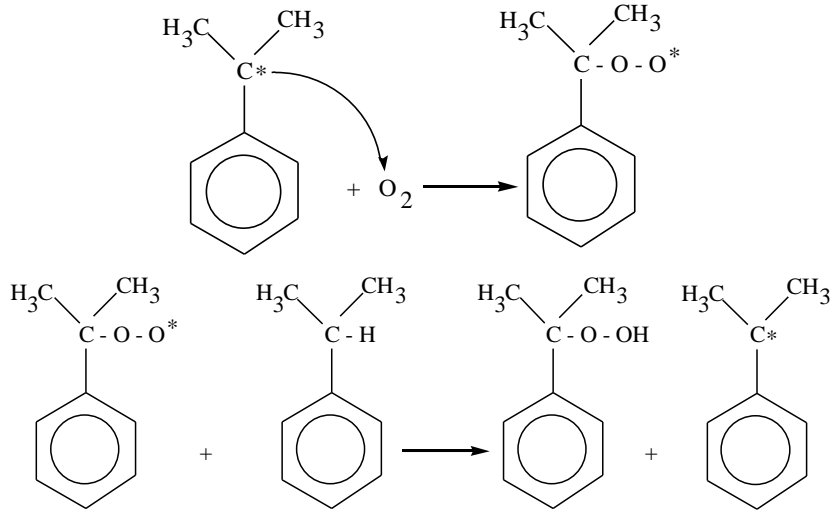


إنّ آلية كل من هذه التفاعلات تتطلب بعض الشرح، ففي التفاعل الأول نجد أنّ شاردة الإيزو بروبييل  $\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$  المتشكلة من تفاعل البروين مع حمض الفوسفور ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) تؤثر في البنزن وفق تفاعل استبدال إلكتروفيلي عطري:

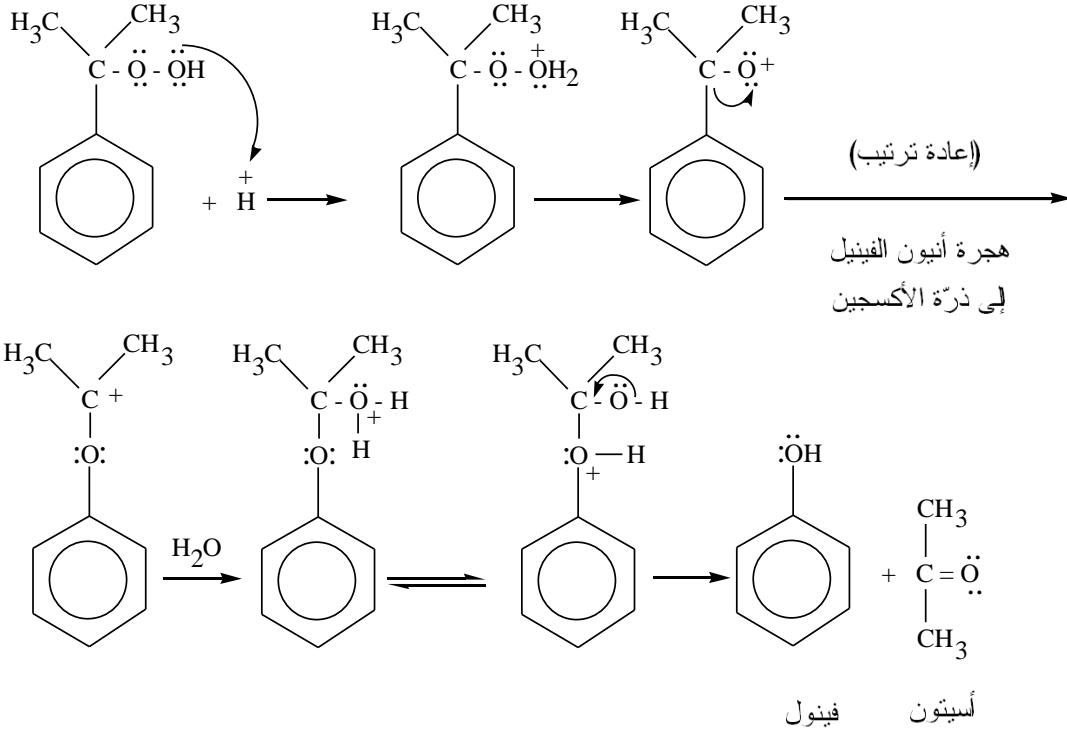


التفاعل الثاني هو تفاعل جذري سلسلي حيث يقوم الجذر المبادر بنزع ذرة هيدروجين بنزلية من الكومن وينتج جذر ثالثي، ويعطي التفاعل السلسلي مع الأكسجين هيدرو فون أكسيد الكومن: مرحلة المبادرة:



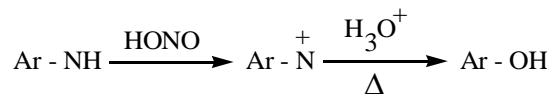


في التفاعل الثالث يتفكك هيدرو فوق أكسيد الكومن في وسط حمضي معطياً الفينول والأسيتون ويحصل فيه هجرة لأنيون الفينيل إلى ذرة الأكسجين الفقيرة إلكترونياً:

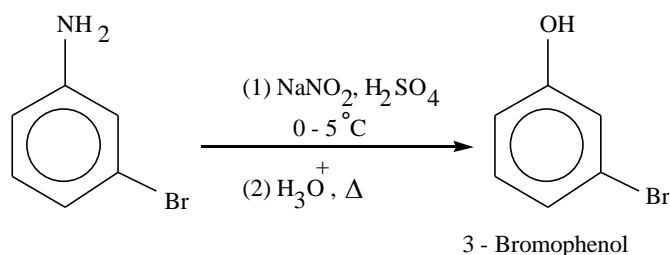


#### د- تفكك أملاح الديازونيوم:

تتفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حمض الأزوتي في وسط حمضي وبدرجة حرارة منخفضة من 0 - 5 °C وتعطي أملاح الديازونيوم العطرية والتي تتفكك عند تسخينها للدرجة 100 °C معطية الفينولات: التفاعل العام:

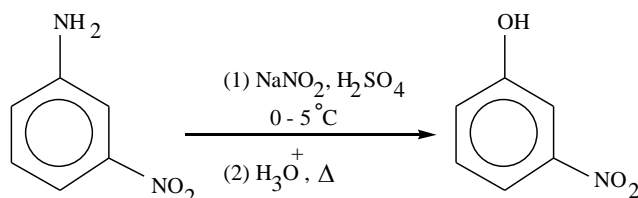


أمثلة:



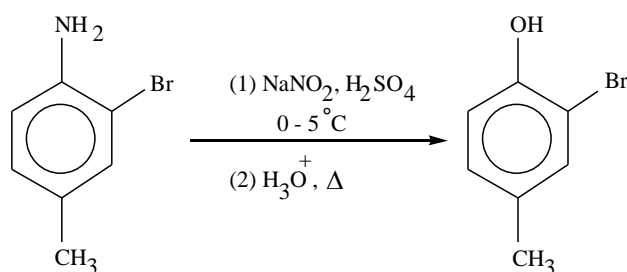
3 - Bromophenol

3- بروم الفينول



3 - Nitrophenol

3- نيترو الفينول

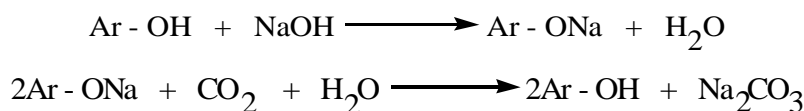


2 - Bromo - 4 - Methylphenol

2- برومو - 4 - ميثيل فينول

### هـ - الاستخلاص:

يمكن الحصول على عدد من الفينولات من قطران الفحم الحجري أو من العطور النباتية وذلك بالاستخلاص القوي، حيث نحصل على الأملاح الصوديومية للفينولات والتي تكون منحلّة في الماء، ولدى معالجة الوسط القلوي المائي بحمض معدني HCl أو بـ CO<sub>2</sub> تتحرّر حينئذ الفينولات:



### 3-7- الخواص الفيزيائية Physical Properties:

الفينولات غالباً مركبات صلبة، وبعض مركبات ألكيل فينولات مثل m - كريزول سائلة، يملك القسم الأعظم من الفينولات رائحة مميزة. إنّ وجود مجموعات الهيدروكسيل في جزيئات الفينولات يجعلها قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية بين جزيئية Intermolecular Hydrogen Bonds وبالتالي فإنّ درجات غليانها أعلى من درجات غليان الفحوم الهيدروجينية التي تملك نفس الوزن الجزيئي على سبيل المثال يملك الفينول درجة غليان (bp, 182 °C) وهي أعلى

بـ 70 °C من درجة غليان التولوين (bp, 110.6 °C) على الرغم من أنّ كلا المركبين يملكان الوزن الجزيئي نفسه. تملك الفينولات انحلالية معتدلة في الماء بسبب مقدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية قوية مع جزيئات الماء. ويوضّح الجدول (3- 1) الخواص الفيزيائية لبعض الفينولات الشائعة.

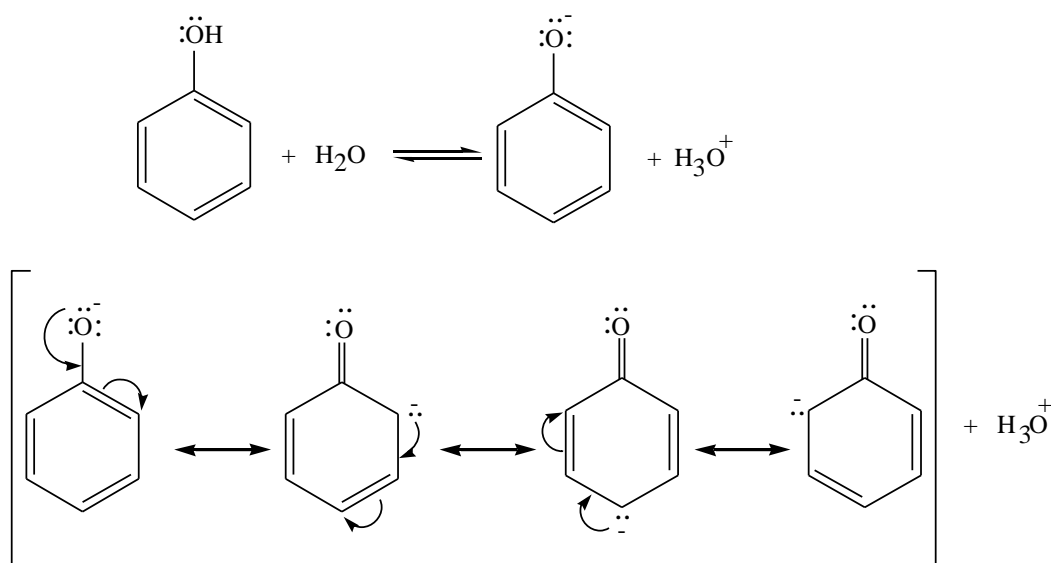
الاسم	الصيغة	درجة الانصهار mp (°C)	درجة الغليان Bp (°C)	الانحلالية في الماء غ/م 100 مل من الماء
فينول	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	43	182	9.3
2-ميثيل فينول	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	30	191	2.5
3-ميثيل فينول	m- CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	11	201	2.6
4-ميثيل فينول	p- CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	35.5	201	2.3
2-كلور فينول	o- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	8	176	2.8
3-كلور فينول	m- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	33	214	2.6
4-كلور فينول	p- ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	43	220	2.7
2-نترو فينول	o- O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	45	217	0.2
3-نترو فينول	m- O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	96		1.4
4-نترو فينول	p- O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	114		1.7
2, 4-ثنائي نترو فينول	o, p – O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	113		0.6
2, 4, 6-ثلاثي نترو فينول (حمض البيكريك)	o,o, p – O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	122		1.4

#### 7-4- المجموعة الوظيفية والفعالية Functional Group and Reactivity

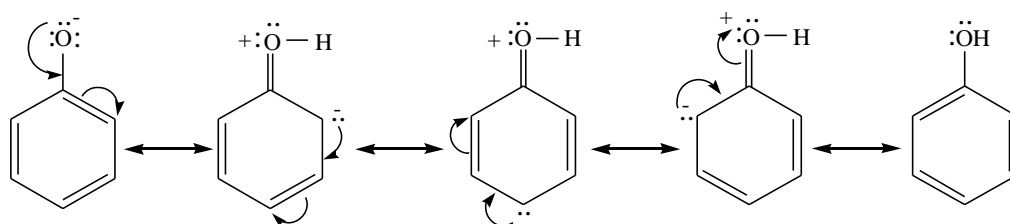
تعود الخواص الكيميائية للفينولات إلى وجود المجموعة الهيدروكسيلية والحلقة العطرية في جزيئاتها والتي تؤثر كلا منها في الأخرى. فارتباط مجموعة الهيدروكسيل بالحلقة العطرية يكسبها مميزات هامة:

1- زيادة في زلوقية الهيدروجين (قدرة أكبر على التشرّد) فالرابطة O – H في الفينولات أكثر استقطابية منها في الكحولات، وبالتالي فالفينولات أكثر حموضة من الكحولات، الزيادة في زلوقية

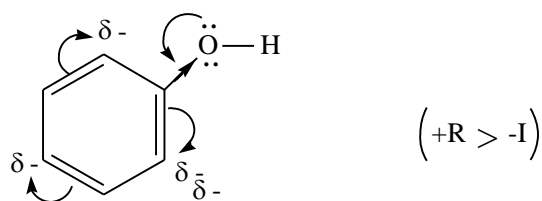
الهيدروجين يساهم فيها ثبات شاردة الفينوكسيد الذي يحصل نتيجة لتوزع الشحنة بمشاركة المدارات  $\pi$  في الحلقة العطرية:



2- زيادة في قوة الرابطة C - O نتيجة لمشاركة الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأوكسجين في حادثة الطنين مع الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية وهذا يؤدي إلى صعوبة في انفصام الرابطة  
:C - O



إن مجموعة الهيدروكسيل في الفينولات تملك فعلاً تحريضياً ساحباً (-I) وفعلاً ميزوميرياً (طنينياً) مانحاً (+R) إلا أن الفعل الميزوميري (+M) أقوى من الفعل التحريضي (-I):



وبالتالي فإن مجموعة الهيدروكسيل تعتبر مانحة للإلكترونات بالنسبة للحلقة، لذلك فهي تنشط الحلقة العطرية وتزيد من سهولة تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية  $S_N$  على النواة العطرية.

5-7- الخواص الكيميائية Chemical Properties:

5-7-1 الحموضة Acidity:

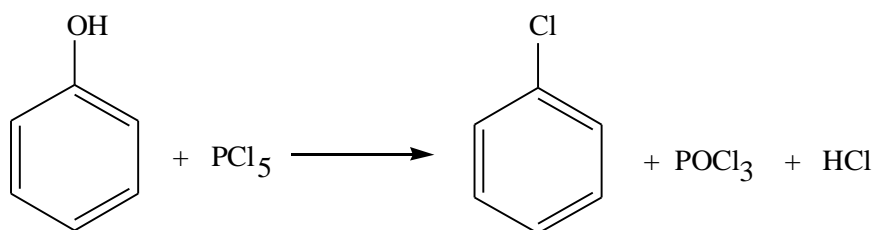


الفينولات أكثر حموضة من الكحولات بسبب الزلوقية الكبيرة لذرة هيدروجين المجموعة الهيدروكسيلية في الفينولات مقارنة مع الكحولات، فنتيجة مشاركة الزوج الإلكتروني الحر لذرة الأكسجين في حادثة الطنين مع الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية تتخضع قدرة ذرة الأكسجين على تثبيت بروتون وتتقص من أساسية الفينولات، وبالتالي تبدي الفينولات خواصاً حمضية ولا تبدي خواصاً أساسية، ومما يدل على أنّ الفينولات أكثر حموضة من الكحولات هو أنّ الفينولات تتفاعل مع المحاليل المائية للقلويات معطية أملاحاً تسمى بالفينوكسيدات والفينوكسيدات ( $ArO^-$ ) أكثر استقراراً من الألكوكسيدات ( $RO^-$ ) بسبب عدم التموضع أو الطنين الذي يتم على الحلقة العطرية (الفقرة 4-7).

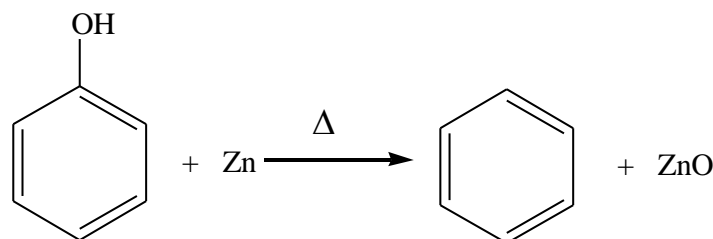
الفينول أقل حموضة من حمض الكربون، حيث تظهر حموضة الفينول الضعيفة بعدم تفاعله مع ثاني كربونات الصوديوم  $NaHCO_3$  من جهة وبقدرة حمض ضعيف مثل حمض الكربون طرده من ملحه من جهة أخرى:

إلا أنه يمكن استبدال زمرة الهيدروكسيل بذرة كلور أو بروم وذلك باستخدام  $PCl_5$  أو

$PBr_3$ :



كما يؤدي تسخين الفينول مع مسحوق التوتياء في درجات الحرارة المرتفعة إلى الحصول على الفحم الهيدروجينية الموافقة:



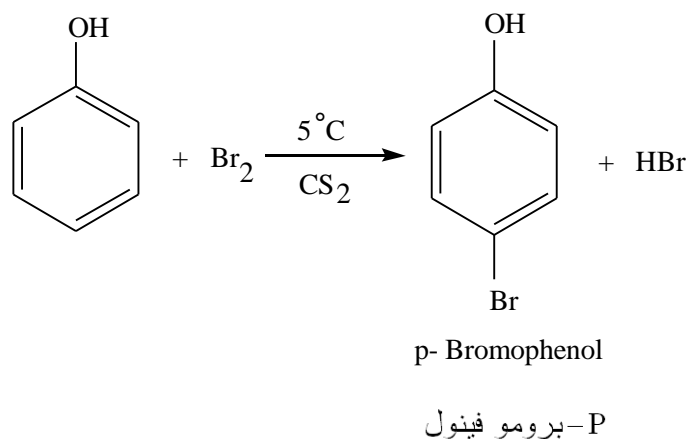
7-5-3- تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية  $S_N$  المشتركة مع جميع الجمل العطرية:

### Electrophilic Substitution Reactions

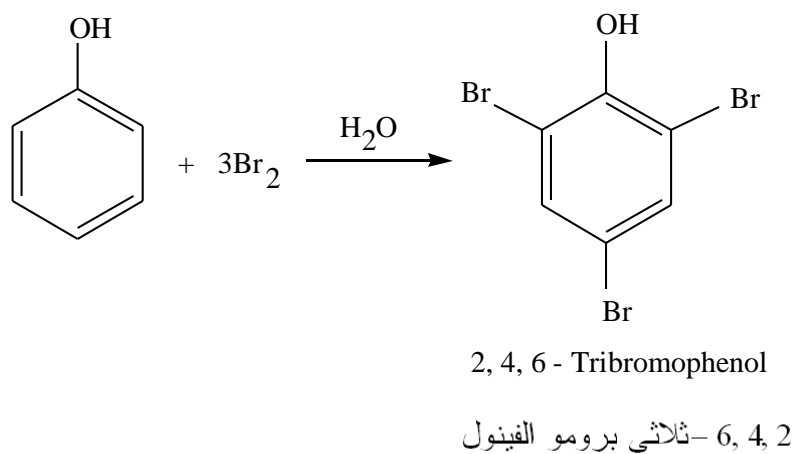
توجّه المجموعة  $-OH$  المانحة للإلكترونات بالفعل  $+R$  تفاعلات الاستبدال الإلكتروليفية إلى المواقع أورثو وبارا، وتتم هذه التفاعلات بصورة أسهل مما هي عليه في حالة البنزن.

7-5-3-1- البرومة **Bromination**:

يتفاعل الفينول مع البروم في وسط من ثنائي كبريت الكربون بسهولة وبدرجة حرارة منخفضة، حيث يقود التفاعل إلى تشكل المشتق بارا بروم فينول كنتاج رئيسي:



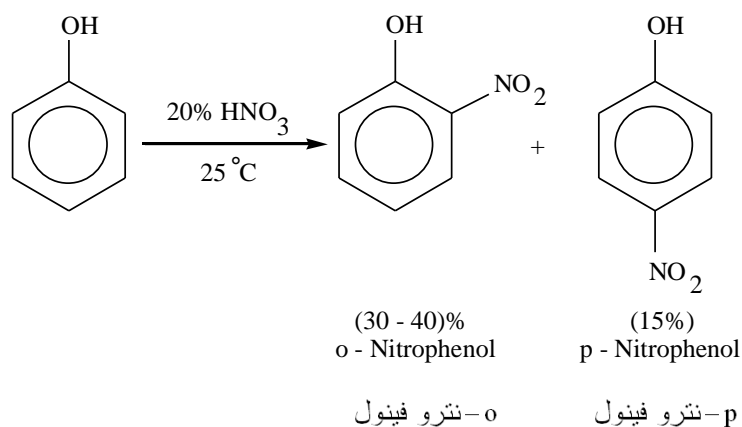
تتم برومة الفينول في وسط مائي بسرعة كبيرة وتؤدي إلى الحصول على 2, 4, 6- ثلاثي بروم الفينول:



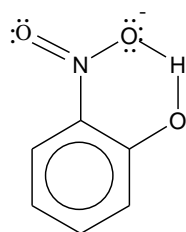
تعود سهولة التفاعل في هذه الحالة إلى أنّ الفينول ينتشر في الوسط المائي معطياً شاردة الفينوكسيد ذات الفعالية الكبيرة (O<sup>-</sup> - تنشط الحلقة بمقدار أكبر من OH -) أمّا في المحلات اللاقطبية فيكون الفينول هو المتفاعل.

### 7-5-3-2- النتجة Nitration:

يتفاعل الفينول مع حمض الآزوت الممدّد ويعطي مزيجاً من (o-) و (p) نثرو فينول:

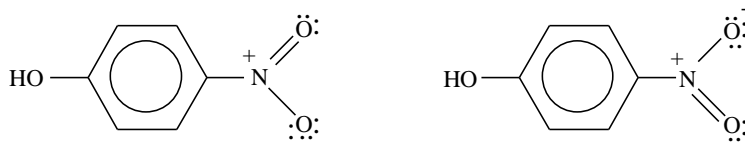


على الرغم من أنّ مردود التفاعل منخفض جداً نسبياً (بسبب أكسدة الحلقة) فإنه يمكن فصل المماكين (-o) و (p) عن بعضهما بواسطة الجرف ببخار الماء Steam Distillation، إذ أنّ المماكب أورثو أكثر تطايراً بسبب إمكانية تشكل رابطة هيدروجينية داخلية فيه Intramolecular Hydrogen (Intramolecular Hydrogen Bond) وبالتالي تمنع الارتباط بين الجزيئات، بينما يكون المماكب بارا أقل تطايراً بسبب إمكانية تشكل رابطة هيدروجينية بين جزيئية (Intramolecular Hydrogen Bond) وهذا يسبب تجمعاً بين جزيئاته وبالتالي فإنّ o-نترو فينول ينجرف مع بخار الماء ويتبقى p-نترو فينول في دورق التقطير.



o-نترو فينول

(أكثر تطايراً بسبب الرابطة الهيدروجينية الداخلية)

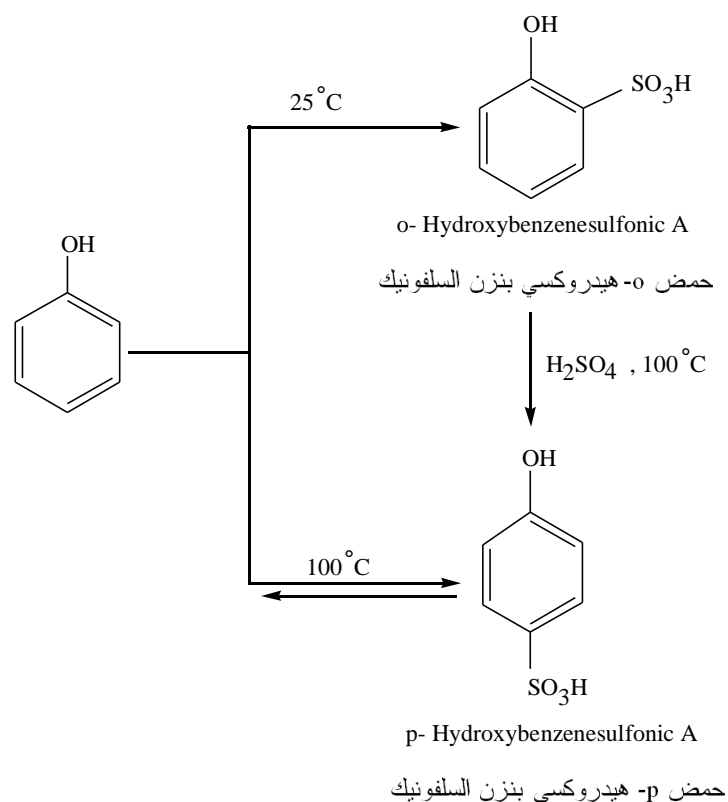


p-نترو فينول

أقل تطايراً بسبب الرابطة الهيدروجينية بين جزيئية

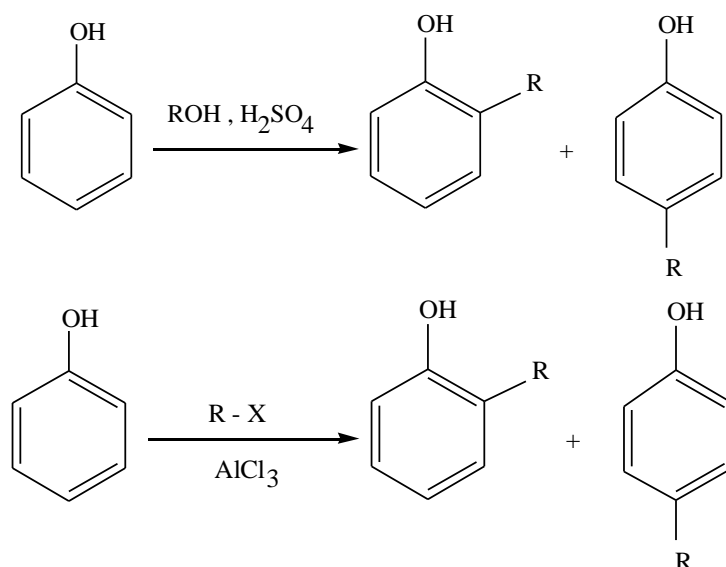
### 7-5-3-3- السلفنة Sulfonation:

يتفاعل الفينول مع حمض الكبريت المركز ويعطي بشكل رئيسي المشتق (-o) إذا ما أجري التفاعل بالدرجة 25 °C في حين يكون المشتق (-p) هو الناتج الرئيسي إذا ما أجري التفاعل بالدرجة 100 °C:

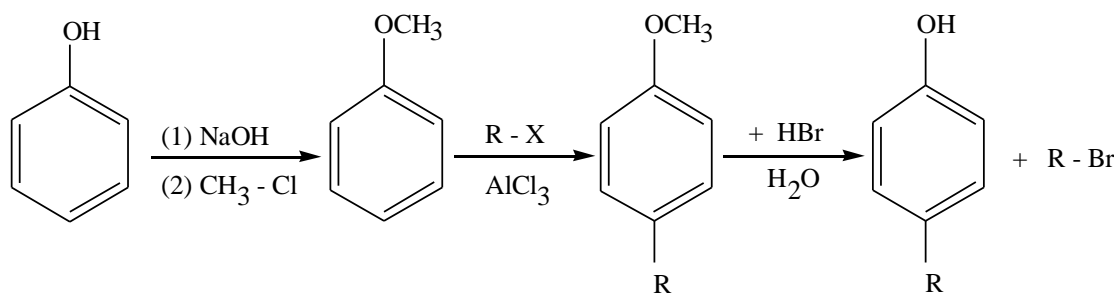


#### 7-5-3-4- تفاعل فريدل - كرافت: الألكلة Alkylation:

تعطي الفينولات تفاعل فريدل - كرافت بتفاعلها بوجود الوسطاء مع المشتقات الهالوجينية أو الألكانات أو الكحولات ونحصل على مزائج من المشتقات أحادية الألكيل أورثو وبارا وبمردود غير مرتفع:

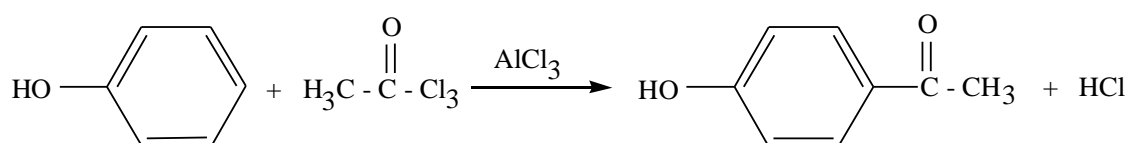


ونظراً لإمكانية حدوث تفاعل بين زمرة الهيدروكسيل في الفينول والكاشف AlCl<sub>3</sub> المستخدم بكثرة في تفاعلات فريدل - كرافت فمن الضروري تثبيت الزمرة الفينولية بتحويلها إلى وظيفة إثيرية قبل إجراء تفاعل الألكلة والأسيلة ثم تحريرها بمجرد انتهاء الألكلة أو الأسيلة:

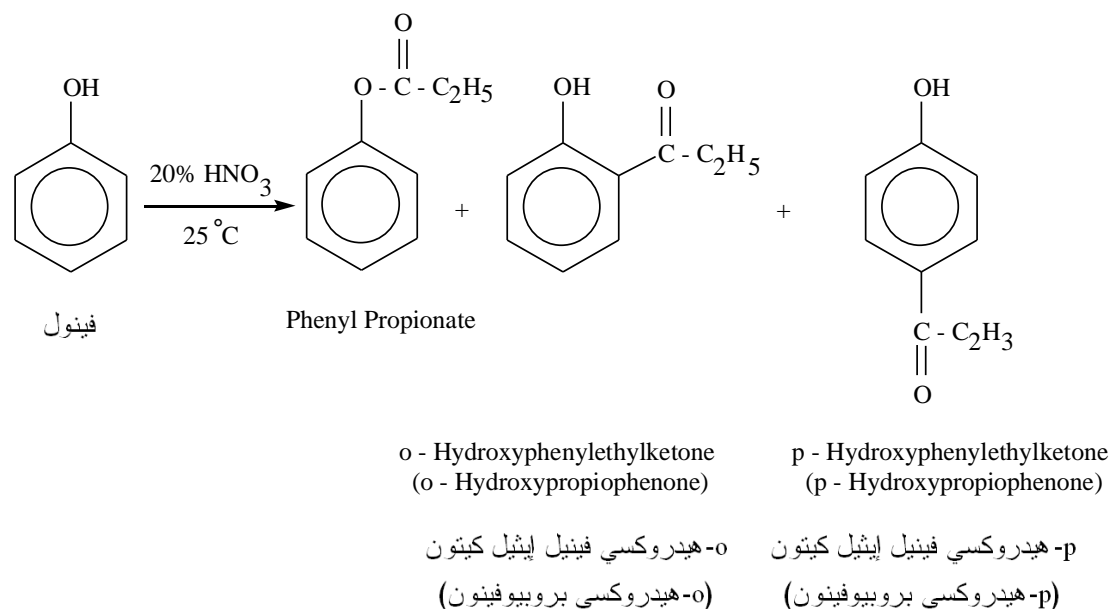


### -7 -3 -5 الأسيلة Acylation:

يتم تفاعل الأسيلة بسهولة وذلك بحضور الوسطاء مثل  $\text{AlCl}_3$ :



ويمكن من جهة أخرى تحويل إسترات الفينول مثل بروبيونات الفينيل إلى كيتونات فينولية وذلك عند تسخينها بحضور  $\text{AlCl}_3$ ، حيث تهجر مجموعة الأسيل من الأكسجين الفينولي إلى الموضع أورثو أو بارا من الحلقة وينتج الكيتون ويسمى هذا التفاعل بإعادة ترتيب فريس Fries Rearrangement ويستخدم عادة للحصول على الكيتونات الفينولية التي لا يمكن الحصول عليها بالأسيلة المباشرة:

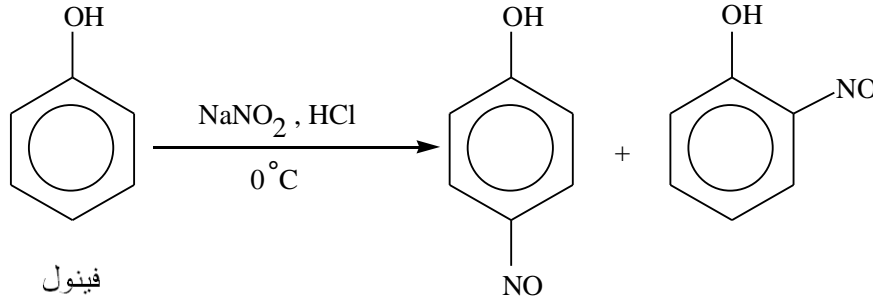


في بعض الحالات تتطلب إعادة الترتيب تشكل شاردة الأسيليوم التي تهجم فيما بعد الحلقة العطرية بحسب تفاعل فريدل - كرافت.

7-5-4- تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية S<sub>N</sub> الخاصة بالنوى المنشّطة:

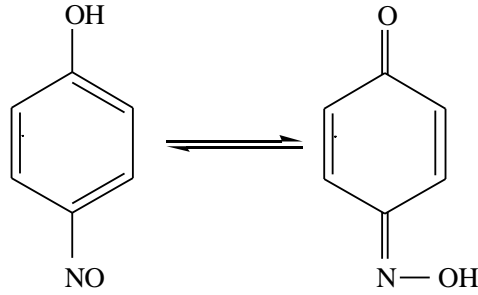
7-5-4-1- النترة Nitrosation:

تتفاعل الفينولات مع حمض الآزوتي ويتشكل المماكب بارا نترو فينول بشكل رئيسي وأثار ضئيلة من أورثو نتروزو فينول، وتتم النترة بسهولة على الرغم من أنّ أيون النتروزونيوم Nitrosonium Ion كاشف إلكتروفيلي ضعيف الفعالية وهذا يشير إلى الفعالية الشديدة للحلقة في مركب الفينول ومشتقاته:



o-نتروزو فينول (نتاج ثانوي)      p-نتروزو فينول (نتج رئيسي)

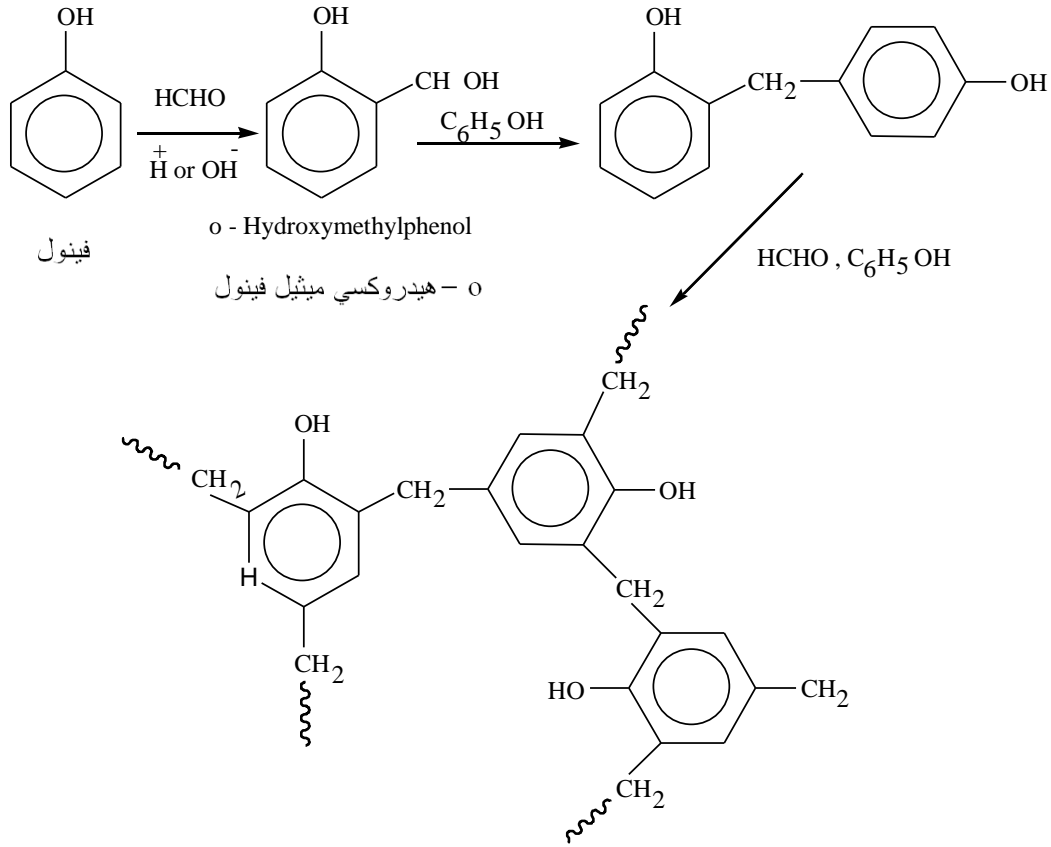
إنّ p - نتروزو فينول هو مماكب نزوحى لأحادي أوكسيم بارا بنزو كينون:



أحادي أوكسيم بارا بنزو كينون      بارا نترو فينول

7-5-4-2- التكاثر مع الفورم ألدهيد (ريزينات فينول - فورم ألدهيد):

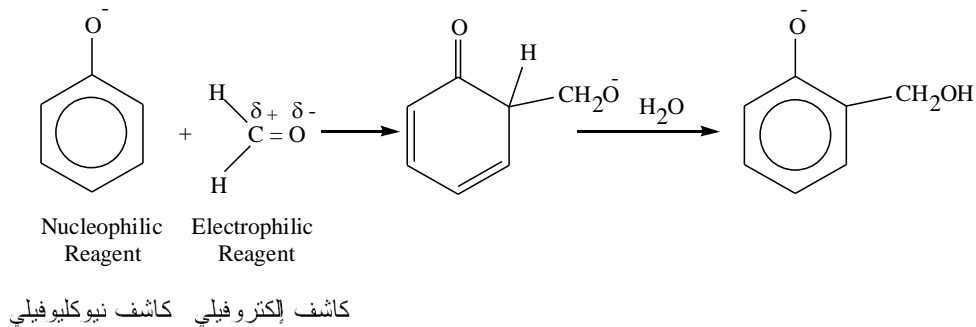
يعتبر تفاعل الفينول مع الفورم ألدهيد من أهم الطرائق المستخدمة لتحضير البوليميرات الصناعية مثل ريزينات فينول - فورم ألدهيد Phenolformaldehyde Rsins (البكاليت Bakelit). فعند معالجة الفينول مع الفورم ألدهيد بوجود حمض أو أساس فإنّه يتم الحصول على جزيئات ضخمة ذات وزن جزيئي مرتفع التي ترتبط فيها عدّة حلقات فينولية مع بعضها بواسطة مجموعات - CH<sub>2</sub> -:



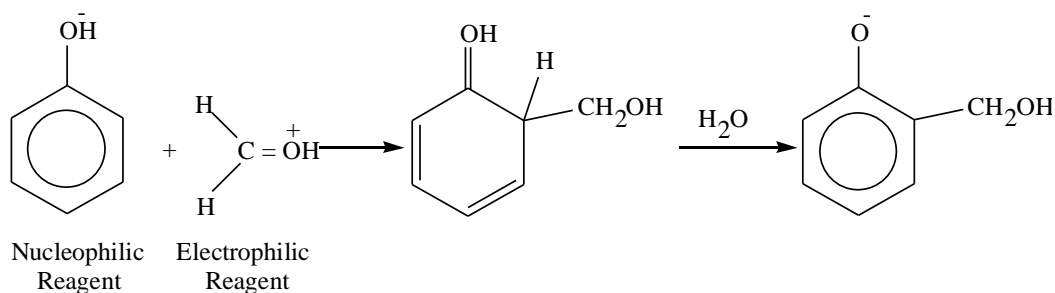
يتم تشكل البوليمير كما يلي:

يتفاعل الفينول مع الفورم ألدهيد ليشكل o- أو p- هيدروكسي ميثيل فينول، بعدها يتفاعل هيدروكسي ميثيل فينول مع جزيئة أخرى من الفينول مع فقدان جزيئة ماء ليعطي مركباً ترتبط فيه حلقتان بالجسر -  $\text{CH}_2$  - ، تستمر بعد ذلك العملية لتعطي مركباً ذي وزن جزيئي مرتفع. تبدو المرحلة الأولى وكأنها استبدال إلكتروفي على الحلقة بواسطة ذرة الكربون الفقيرة إلكترونياً في الفورم ألدهيد وتفاعل إضافة نيوكليوفيلية للحلقة العطرية إلى مجموعة الكربونيل. عندما يتم التفاعل بالوساطة الأساسية يقوم الأساس بتحويل الفينول إلى شاردة الفينوكسيد الأكثر فعالية (أكثر نيوكليوفيلية)، وعندما يتم التفاعل بالوساطة الحمضية يقوم الحمض ببرتنة الفورم ألدهيد ويزيد من إلكتروفيية ذرة كربون مجموعة الكربونيل:

- الوساطة الأساسية:



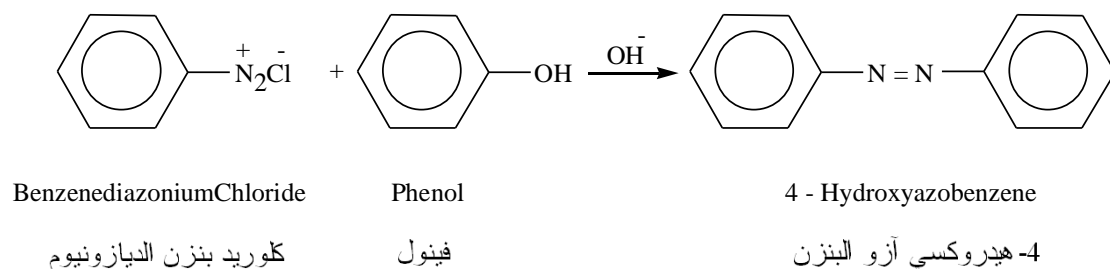
- الوساطة الحمضية:



كاشف إلكتروفيلي      كاشف نيوكليوفيلي

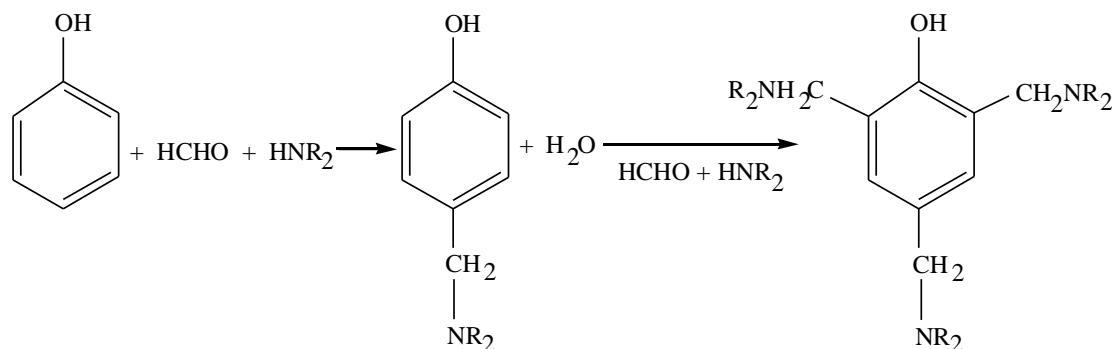
7-5-4-3- التزاوج مع مركبات الديازونيوم **Condensation with Diazo Compounds**:

يتفاعل الفينول مع مركبات الديازونيوم في وسط قلوي وتنتج مركبات أزو ملونة، وهذا التفاعل هو تفاعل استبدال إلكتروفيلي على الحلقة بوساطة كاشف إلكتروفيلي ضعيف هو أيون الديازونيوم  $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2^+)$  Didzonium Ion، يجدر الإشارة إلى أن تفاعل التزاوج يحدث عادة في الموقع (-p) بالنسبة لزمرة الهيدروكسيل إلا إذا كان هذا الموقع مشغولاً بأحد المتبادلات عندئذ يحدث التزاوج في الموقع (o):



7-5-4-4- تفاعل مانيش **Mannich Reaction**:

يتفاعل الفينول مع الفورم ألدهيد وأمين ثانوي، حيث تدخل مجموعة -N, N- ثنائي ألكيل أمينو ميثيل  $\text{CH}_2\text{NR}_2$  - إلى الموقع بارا بالنسبة لزمرة الهيدروكسيل ويمكن للتفاعل أن يستمر لإدخال عدة مجموعات:

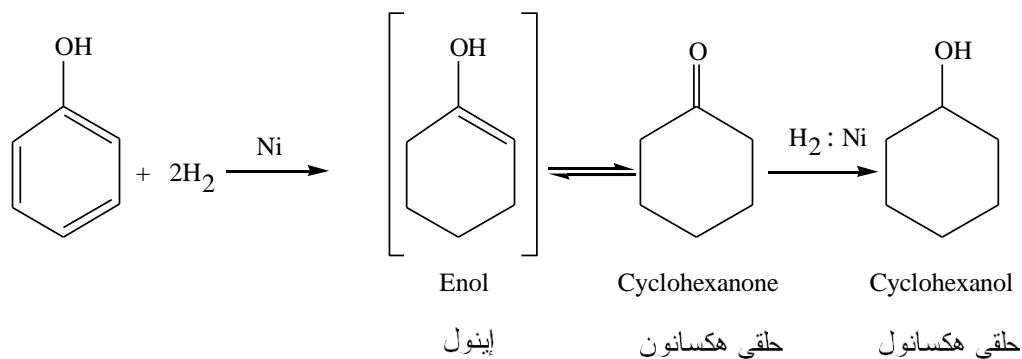






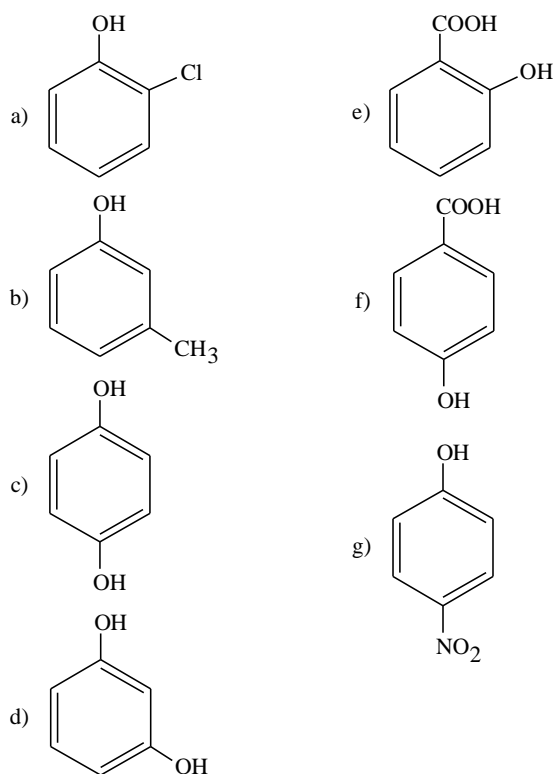
## 7-5-4-9- الهدرجة Hydrogenation:

تسمح الهدرجة الواسطية للفينول بالحصول على حلقي الهكسانول ويتشكل كمركب وسطي حلقي الهكسانون:



## 7-6- تمارين:

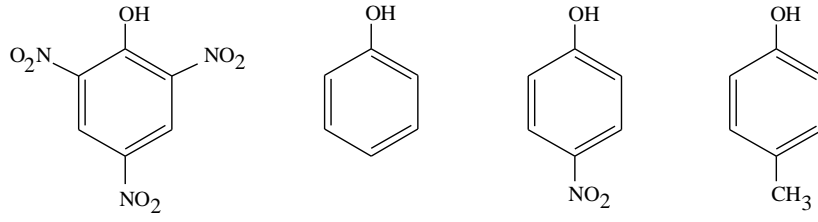
1- سمّ المركبات التالية بحسب طريقة IUPAC:



2- اكتب صيغ المركبات الموافقة للأسماء الآتية:

- (a) - p نيتروزوفينول.  
 (b) 2, 4, 6- ثلاثي بروم الفينول.  
 (c) -o هيدروكسي بنز ألدهيد.  
 (d) حمض الساليسيليك.

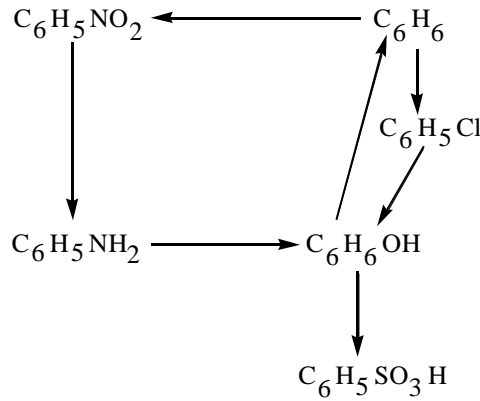
3- لديك المركبات التالية:



رتب هذه المركبات حسب تزايد حموضتها ثم حدّد لكل منها قيمة من قيم الـ  $pK_a$  التالية:  
10.2, 10.0, 7.8, 1

4- ماهو تأثير الزمر المانحة والزمر الساحبة على حموضة الفينولات.

5- ماهي الكواشف المستخدمة لحدوث التحولات الآتية:



6- لماذا يكون الفينول أكثر حموضة من الإيثانول.

7- كيف تحضّر كل من المركبات الآتية بدءاً من الفينول:

