



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ميسان

كلية العلوم

قسم علوم الكيمياء

دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية والمطيافية
للفينولات والكوينونات

بحث تخرج مقدم
إلى مجلس كلية العلوم – جامعة ميسان
كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء
من قبل

نورالدين شريف عبد & ابوالحسن شاتي جاسم

بإشراف
أ.د. كريم سالم عباس



ألى ..
من ارسله الله الينا وحامل راية العلم ومعلم البشرية نبينا محمد بن عبدالله (ص)

ألى من حمل الهموم الثقال ، والتعب و الالام ، وصعاب الأحوال ، ونهر الخير
والمحبة ، ومرقا الطموح والسلام ، والدي الغالي

إلى مهجة الفؤاد وريحانة الروح ، جنة الله على الأرض بعطرها تفوح ، سفينة
عمري وشراع سفري ، وملاذ احلامي ، والدتي الحبيبة

إلى الدكتور المجد بعمله ، الرائع بأخلاقه ، الكريم بتواضعه ، الجميل بروحه ،
القدوة الحسنة الدكتور المحترم : كريم سالم عباس

إلى جميع الأساتذة الكرام الذين ينيرون لنا الدرب في الظلام

نورالدين & ابوالحسن



أتوجه إلى الله جلّت قدرته بخالص الحمد وعظيم الثناء على ما هداني إليه لأتمام هذا العمل والصلاة والسلام على سيد المرسلين نبينا محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين (اللهم صل على محمد وآل محمد)

أتقدم بشكري وامتناني إلى مشرفي الفاضل الدكتور كريم سالم عباس شاكراً فضلاً ومساعدته لي في إنجاز هذا البحث العلمي ، ووفقه الله تعالى في حياته العامة والعلمية

كما أتقدم بشكري وامتناني إلى اساتذتي في قسم علوم الكيمياء لما قدموه لي من تسهيلات ومساعدات طيلة فترة دراستي ، وفقهم الله

واقدم شكري وكامل امتناني إلى كل من ساندني وقدم لي المساعدة في بحثي متمنياً لهم السعادة والموفقية

المحتويات

| الصفحة | الموضوع | ت |
|-----------------------------------|---|-------|
| Chapter one الفصل الأول | | |
| 13-5 | | |
| 8-6 | المقدمة | 1.1 |
| 10-9 | التسمية | 1.2 |
| 13-11 | التصنيف | 1.3 |
| Chapter tow الفصل الثاني | | |
| 32-14 | | |
| 15 | الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفينولات والكوينونات | 2.1 |
| 18-16 | Physical properties of الفينولات phenols | 2.2 |
| 20-19 | Physical properties of الكوينونات quinons | 2.3 |
| 21 | مقارنة الذوبانية ونقاط الغليان والهياكل الجزيئية | 2.4 |
| 22-21 | التفاعلية وسلوك الأوكسدة-والاختزال | 2.5 |
| 23 | التفاعل وتحولات المجموعات الوظيفية في الفينولات والكوينونات | 2.6 |
| 26-24 | Chemical properties of الفينولات phenols | 2.7 |
| 32-27 | Chemical properties of الكوينونات quinons | 2.8 |
| Chapter three الفصل الثالث | | |
| 41-33 | | |
| 34 | The Applications التطبيقات | 3.1 |
| 35 | Industrial Applications التطبيقات الصناعية | 3.2 |
| 35 | إنتاج بيروكسيد الهيدروجين | 3.2.1 |
| 36 | صناعة الأصباغ | 3.2.2 |
| 38 | التصوير الفوتوغرافي | 3.2.3 |
| 38 | دور الهيدروكينون كمُظهِر | 3.2.4 |
| 38 | الكينونات كمركبات كيميائية وسيطة | 3.2.5 |
| 39 | Medical Applications التطبيقات الطبية | 3.3 |
| 39 | العلاج الكيميائي ومضادات السرطان | 3.3.1 |
| 39 | فيتامين K | 3.3.2 |
| 40 | علاج الأمراض العصبية | 3.3.3 |
| 40 | الحماية من سمية الباراسيتامول | 3.3.4 |
| 41 | Environmental Applications التطبيقات البيئية | 3.4 |
| 41 | معالجة المياه | 3.4.1 |
| 41 | المبيدات الزراعية والفيرومونات | 3.4.2 |
| 41 | التخلص من النفايات السامة | 3.4.3 |
| 44-42 | References المصادر | |

الفصل الأول

Chapter one

المقدمة

The Introduction

1.1-مقدمة Introduction الفينولات والكوينونات phenols and quinons

تعد الفينولات والكوينونات من المركبات العضوية المهمة التي تلعب دورًا حيويًا في مجالات الكيمياء الحيوية والبيئية. يمثل كل من الفينول وكينون الماء أشكالًا متنوعة من التركيب الجزيئي، مما يتيح لهم التفاعل بطرق مختلفة في التفاعلات الكيميائية. يمكن أن تُعزى الخصائص الفيزيائية والفردية لهذه المركبات إلى وجود مجموعات هيدروكسيل، والتي تؤثر على ذوبانها وتفاعلاتها مع الجزيئات الأخرى. تشير الدراسات إلى أن الفينولات، مثل 4-HBA تظهر قدرة تفضيلية على الامتزاز على الكربون النشط، مما يعكس سلوكها المتميز تحت ظروف معينة [1] من ناحية أخرى، تلعب الكوينونات دورًا مهمًا في توليد أنواع الأكسجين التفاعلية، مما يزيد من إمكانية تفاعلات الأوكسدة الضارة [2] لذا، فإن فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهاتين الفئتين من المركبات يعد أمرًا ضروريًا للتطبيقات العملية في مجالات متعددة.

وتعتبر الفينولات والكوينونات من المركبات العضوية ذات الأهمية البالغة في الكيمياء، حيث تمتاز بخصائص فريدة تجعلها محورية في العديد من التفاعلات الكيميائية.

تُعرف الفينولات بوجود مجموعة هيدروكسيل (OH) مرتبطة بحلقة بنزين، مما يمنحها خصائص تفاعلية تتضمن القدرة على التفاعل مع الأكسجين والمذيبات العضوية. من جهة أخرى، تُعرف الكوينونات بوجود مجموعة كينون، والتي تساهم في طبيعتها التفاعلية العالية وتفاعلها مع النسبية. يساهم فهم تفاعلات الفينولات والكوينونات في تطوير استراتيجيات جديدة في الكيمياء الخضراء، حيث تمثل هذه المركبات أحد الحلول المهمة لمواجهة تحديات مثل أكسدة الدهون في الأغذية، مما يستدعي استخدام استراتيجيات مضادة للأكسدة جديدة لمواكبة متطلبات المستهلك المتزايدة نحو خيارات صحية وطبيعية [3,4]. لذا، فإن دراسة هذه المركبات تعزز من الابتكارات في الكيمياء المستدامة.

A-الفينولات "Phenols"

الفينولات هي صنف من المركبات الكيميائية العضوية تتألف بنيوياً من ارتباط مجموعة هيدروكسيل وظيفية بشكل مباشر مع هيدروكربون ارماتي . ينسب اسم الفينولات إلى أبسط هذه المركبات وهو الفينول C_6H_5OH . يمكن أن تكون الفينولات بسيطة، كما يمكن أن تكون متعددة حسب عدد وحدات الفينول في الجزيء [1-3]

توجد الفينولات في الطبيعة على هيئة عدة مركبات، يمكن العثور عليها في العديد من المصادر الطبيعية، مثل المستخلصات النباتية التي تحتوي على مركبات الفينولات الثانوية، والتي تُعتبر ذات أهمية كبيرة للصناعات الطبية والصيدلانية [3] كما يمكن الحصول عليها صناعياً.

B-الكوينونات "Quinones"

تُعد الكوينونات مركبات واسعة الانتشار في الطبيعة، وتدخل في العديد من العمليات الحيوية والكيميائية الأساسية [1-3]. وعلى الرغم من كونها مكونات فعالة في المركبات الطبيعية أو الاصطناعية المستخدمة في الوقاية وعلاج هشاشة العظام واضطرابات القلب والأوعية الدموية [4]، تشير إحدى الدراسات السابقة إلى أن الكوينونات المرتبطة بالجسيمات الصلبة تُعد المحرك الرئيسي لترسيبها في الرئتين، ويمكن أن تتفاعل مع مضادات الأكسدة الموجودة في سائل بطانة الرئة [5،6]، مما يرتبط بآثار صحية ضارة للجسيمات المعلقة، مثل أمراض القلب والجهاز التنفسي.

بالإضافة إلى ذلك، قد تؤدي الكوينونات إلى سمية خلوية حادة، وسمية مناعية، والتسرطن، من خلال آليات معقدة. وتُعد الكينونات أيضاً مستقبلات مايكل (Michael acceptors)، حيث يمكن أن يحدث الضرر الخلوي نتيجة ارتباطها التساهمي مع النيوكليوفيلات الخلوية. فعلى سبيل المثال، تتفاعل بعض الكينونات بسهولة مع النيوكليوفيلات الكبريتية أو مجموعات الأمين النيوكليوفيلية، مما يؤدي إلى ألكلة البروتينات الخلوية أو الحمض النووي [7]. ومن بين أنواع الكوينونات المتعددة، تُعد الكوينونات متعددة الهالوجين فئة من المركبات الوسيطة السامة التي يمكن أن تُسبب تأثيرات خطيرة داخل الجسم [8،9]، مثل تلف البروتينات والحمض النووي [10]. فعلى سبيل المثال، أظهر العالم (Li et al) أن الهالوبنزوكينون قادر على تغيير التعبير الجيني المرتبط بالإجهاد التأكسدي بشكل ملحوظ، مما يحمل دلالات مهمة لفهم سمية النواتج الثانوية المعقمة بالهالوجين [11].

من الناحية البنوية، تُعرف الكوينونات بكونها جزيئات حلقة مشبعة بالكامل تحتوي على مجموعتي كيتون، وتُعد جزيئات نشطة للغاية في تفاعلات الأكسدة والاختزال. فهي تخضع بسهولة لتفاعلات اختزال-أكسدة ثنائية الإلكترون، مما يؤدي إلى تكوّن شبه الكوينونات أو الجذور الحرة للأكسجين [12-14].

وقد أُبلغ أن الأنظمة القائمة على الكوينونات غالبًا ما تنتج جذورًا حرة، مثل جذر الكبريتات (SO_3^-) في نظام Na_2SO_3 /بنزوكينون (BQ) [15] وجذور التيرت-بوتوكسيل في نظام 2,5-ثنائي كلورو-1,4-بنزوكينون/تيرت-بيوتيل هيدروبيروكسيد [16].

في الأنظمة البيولوجية، يمكن لمشتقات النيوكليوتيدات والكوينونات توليد جذور الهيدروكسيل الحرة ($\text{OH}\cdot$) في المحاليل وداخل الكائنات الحية [17]، وقد تم الكشف عنها باستخدام تقنية الرنين المغناطيسي الإلكتروني (EPR: Electron Paramagnetic Resonance) المقترنة بطريقة الاضطراب بالجذور الحرة، وذلك تحت ظروف هوائية. ويُعد EPR أداة لا غنى عنها في علم الأحياء لتحديد الجذور الحرة [18]، لأنه يعتمد على مبادئ فيزيائية أساسية ولا يفترض فرضيات مسبقة [19]. وتشير تقنية "الاضطراب بالجذور الحرة" إلى استخدام مركبات نيترون أو نيتروز "لإضطراب" الجذور الحرة غير المستقرة، مما ينتج عنه تكوين نيتروكسيدات طويلة العمر [20].

واستنادًا إلى هذه التقنية، اكتشف شو وزملاؤه في عمل رائد أن تفاعل بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) مع الكوينونات يمكنه أيضًا تعزيز إنتاج $\text{OH}\cdot$ ، واقترحوا لأول مرة آلية جديدة لتكوين الجذور الحرة في أنظمة الكوينونات دون تدخل أيونات المعادن الانتقالية [21]. وعلى الرغم من استخدام EPR المقترن بالاضطراب للكشف عن الجذور الحرة في أنظمة الكوينونات [22]، فإن الإشارات الخاطئة تظهر كثيرًا في الأنظمة البيولوجية. فعلى سبيل المثال، يُعد الحديد ثلاثي التكافؤ (Fe^{3+}) عنصرًا حيويًا واسع الانتشار في الكائنات الحية [23]، وقد وُجد أن نظام $\text{Fe}^{3+}/\text{DMPO}$ يُنتج إشارة DMPO-OH الزائفة، الناتجة عن تفاعل إضافة نيوكليوفيلية، وليس نتيجة اضطراب فعلي للجذور الحرة [24]. وبالمثل، أفاد برينتيغان وزملاؤه أن حضن العدلات البشرية المُنشَّطة مع DMPO يؤدي إلى تكوين DMPO-OH ، وأشارت النتائج إلى أن هذه الإشارة لا تنشأ عن جذر $\text{OH}\cdot$ [25]. لذا، لا يمكن اعتبار ظهور إشارة DMPO-OH دليلًا قاطعًا على تكوين جذر الهيدروكسيل $\text{OH}\cdot$

ومؤخرًا، أظهرت الدراسات حول الأكسدة الكيميائية أن مسارات تكوين DMPO-OH متعددة، منها الأكسدة المباشرة

— DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) بواسطة البيروكسيد سلفيت، عبر آلية غير جذرية [26]. وبما أن الكوينونات تتمتع بخواص مؤكسدة، فإنه لا يزال من غير المعروف ما إذا كانت قادرة على أكسدة DMPO مباشرة وتوليد إشارة زائفة، مما قد يؤدي إلى المبالغة في تقدير قدرة الكينونات على توليد $\text{OH}\cdot$ ، وبالتالي المبالغة في تقدير تأثيراتها الصحية الضارة

1.2-التسمية The Nomenclature

A-الفينولات

تسمية الفينولات تخضع لقواعد تسمية المركبات العضوية التي حددها الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) [1] وفيما يلي القواعد الأساسية لتسمية الفينولات:

1. الفينول الأساسي:

يُطلق اسم "فينول" على المركب الأبسط الذي يحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة مرتبطة بحلقة بنزين (C_6H_5OH).

2. ترقيم الحلقة البنزينية:

يتم ترقيم ذرات الكربون في حلقة البنزين بحيث تأخذ مجموعة الهيدروكسيل الرقم "1" دائماً، لتكون المرجع عند تسمية المجموعات الجانبية.

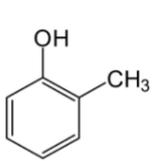
3. المجموعات الفرعية:

إذا كانت هناك مجموعات أخرى مرتبطة بحلقة البنزين، يتم ترقيمها بأقل الأرقام الممكنة. تُذكر المجموعات الجانبية أبجدياً (حسب اسمها بالإنجليزية أو اللغة المستخدمة).

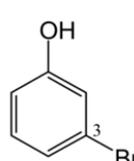
4. المواضع النسبية للمجموعات الجانبية:

تستخدم مصطلحات أورثو (ortho) و بارا (para) وميتا (meta) لتوضيح مواقع المجموعات بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل:

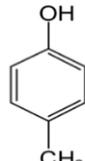
أورثو (o-): إذا كانت المجموعة في الموضع 2 بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل.



2-Methyl phenol
[o-Cresol]



3-Bromo benzenol
m-Bromo phenol



4-methyl phenol
[p-methyl phenol]

ميتا (m-): إذا كانت في الموضع 3.

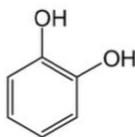
بارا (p-): إذا كانت في الموضع 4.

5. المركبات متعددة الهيدروكسيل:

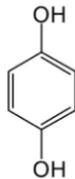
إذا كانت هناك أكثر من مجموعة هيدروكسيل، يتم استخدام الأرقام لتحديد مواقعها مع الإشارة إلى اسم "ثنائي هيدروكسي بنزين" أو "ثلاثي هيدروكسي بنزين"، حسب عدد المجموعات.

6. الأسماء الشائعة:

في بعض الحالات، تُستخدم الأسماء الشائعة بجانب الاسم العلمي. على سبيل المثال:



2-Hydroxy phenol
or 1,2-Benzenediol
[Catechol]



Hydroquinone
[or Quinol]

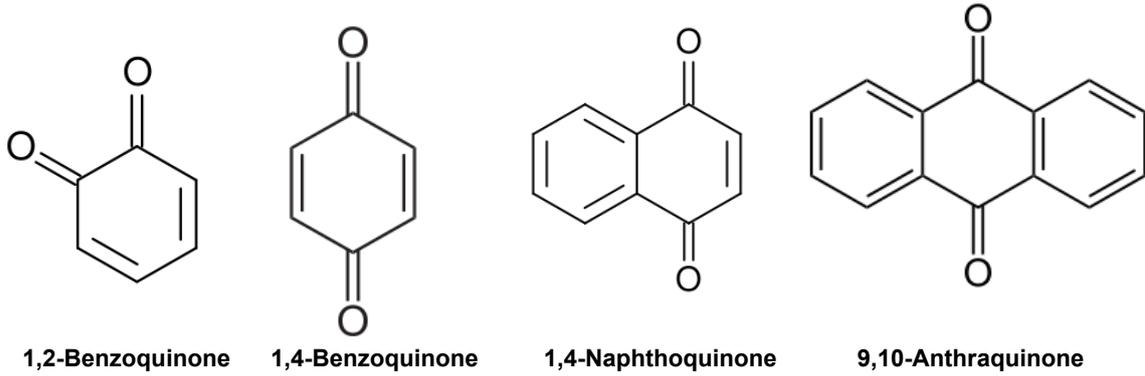
كاتيكول (1,2-ثنائي هيدروكسي بنزين).

هيدروكينون (1,4-ثنائي هيدروكسي بنزين).

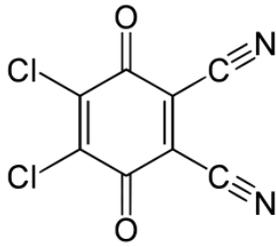
B-الكينونات Quinones

تسمى الكينونات عادةً ببادئة تشير إلى الهيدروكربون العطري الأصلي ("بنزو" للبنزين، و"نفثو" للنفثالين، و"أنتراسين" للأنتراسين، إلخ) واللاحقة "-كوينون". تُستخدم مضاعفات البادئة الداي والتراي والتيترا (إلخ) عندما يكون هناك 4 أو 6 أو 8 من ذرات الكربونيل. [27] ويمكن الإشارة إلى موضع مجموعات الكربونيل قبل البادئة كما في ("1,4,5,8-نفثوديكوينون") أو بعدها ("أنثرا-1,4-كوينون").

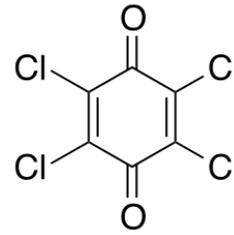
أمثلة:



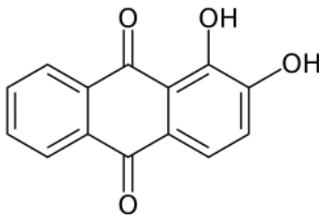
ويُستخدم مصطلح الكينون أيضًا بشكل أكثر عمومية للإشارة إلى فئة كبيرة من المركبات المشتقة رسميًا من الكينونات العطرية من خلال استبدال بعض ذرات الهيدروجين بذرات أو جذور أخرى.



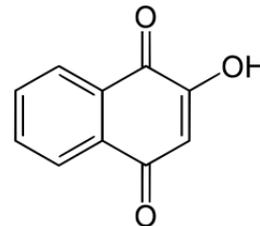
DDQ, a reagent in organic chemistry



Chloranil, a reagent in organic chemistry



Alizarin, a common red dye.

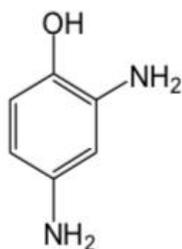


Lawsone.

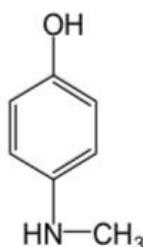
1.3-التصنيف The Classification

أولاً: تصنيف الفينولات: تصنف الفينولات على حسب عدد مجموعات الهيدروكسيل:-

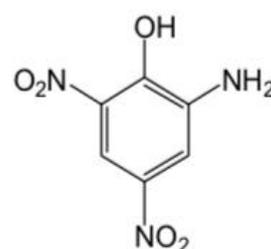
1- فينولات أحادية الهيدروكسيل : وهي فينولات تحتوي على مجموعة هيدروكسيل واحدة فقط [28] مثل :



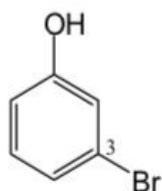
2,4-Diamino phenol
[Amidol]



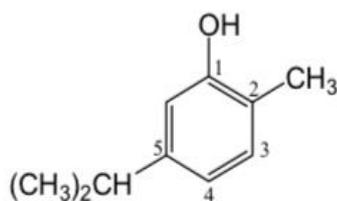
4-(N-Methyl amino) phenol
[Metol]



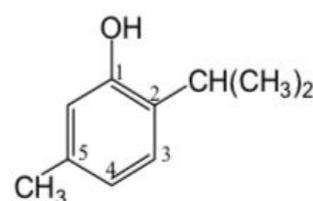
2-Amino-4,6-dinitro phenol
[Picramic acid]



3-Bromo benzenol
m-Bromo phenol

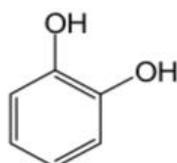


5-Isopropyl-2-methyl phenol
[Carvacrol]

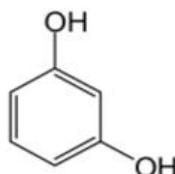


2-Isopropyl-5-methyl phenol
[Thymol]

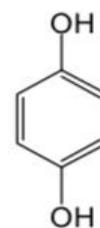
2 - فينولات ثنائية الهيدروكسيل : وتحتوي جزيئاتها على مجموعتي هيدروكسيل مثل :



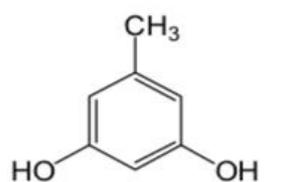
2-Hydroxy phenol
or 1,2-Benzenediol
[Catechol]



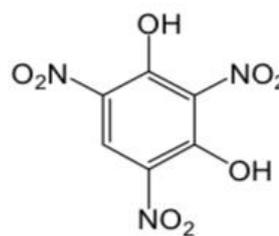
[Resorcinol]



Hydroquinone
[or Quinol]



3,5-Dihydroxy toluene
[Orcinol]

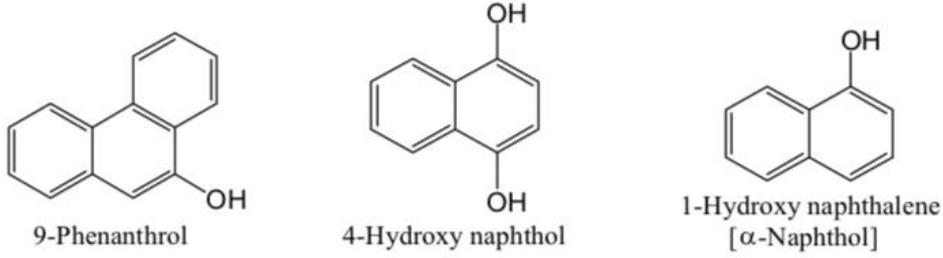


2,4,6-Trinitro resorcinol
[Styphnic acid]

3 - فينولات ثلاثية الهيدروكسيل مثل :-



4 - فينولات تتصل فيها مجموعة الهيدروكسيل بأشباه البنزين مثل :



ثانياً: تصنيف الكينونات :

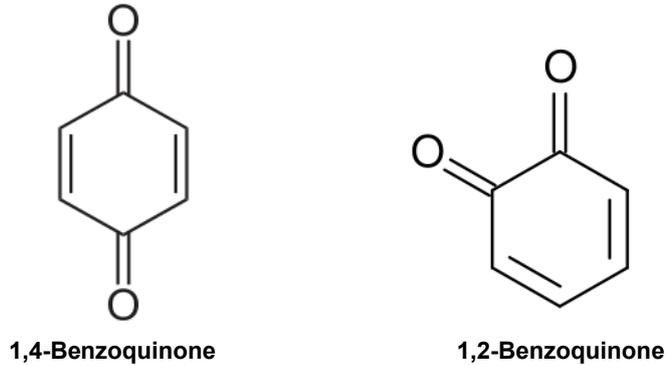
يتم تصنيف الكينونات بناءً على عدد حلقاتها الأروماتية وترتيب مجموعات الكربونيل. وفيما يلي التصنيف الأساسي [29]:

1- الكينونات الأحادية الحلقة (Monocyclic Quinones)

تحتوي على حلقة بنزين واحدة مرتبطة بمجموعتي كربونيل.

أمثلة:

بنزوكينون (Benzoquinone) يشمل نوعين فرعيين بناءً على موضع الكربونيل:

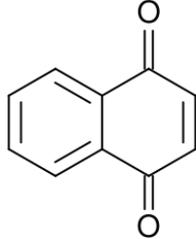


2-الكينونات متعددة الحلقات (Polycyclic Quinones)

تحتوي على أكثر من حلقة أروماتية مرتبطة بمجموعات الكربونيل.

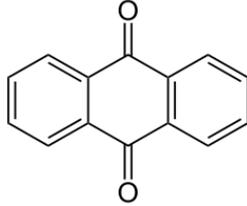
أمثلة:

نفثوكينون (Naphthoquinone): يحتوي على حقتين أروماتيتين.



1,4-Naphthoquinone

أنثراكينون (Anthraquinone): يحتوي على ثلاث حلقات أروماتية.

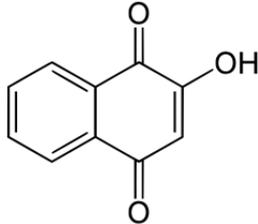


9,10-Anthraquinone

3-الكينونات البديلة (Substituted Quinones)

تحتوي على مجموعات إضافية متصلة بحلقاتها الأروماتية، مثل الميثيل أو الهيدروكسيل.

مثال: هيدروكسي-نفثوكينون يعرف (Lawsone).



Lawsone

4-الكينونات الطبيعية (Natural Quinones)

توجد في الطبيعة وتلعب دورًا بيولوجيًا مهمًا، مثل:

يوبيكينون (Ubiquinone) يُعرف أيضًا باسم الإنزيم المساعد، ويُستخدم في نقل

الإلكترونات في الخلايا.

بلومباجين ولاباشول: مركبات ذات خصائص دوائية.

5-الكينونات الصناعية (Synthetic Quinones)

يتم تصنيعها للاستخدام في صناعات متعددة، مثل الأصباغ والمواد الكيميائية. [30]

الفصل الثاني

Chapter two

الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفينولات والكوينونات

Physical and chemical properties of phenols and quinones

2.1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفينولات والكوينونات

Physical and Chemical Properties of Phenols and Quinones

تُعد الفينولات والكوينونات من المركبات العضوية الأساسية التي تتمتع بخصائص فيزيائية فريدة تسهم في تطبيقاتها المتنوعة. تتميز الفينولات بوجود مجموعة هيدروكسيل (OH-) مرتبطة بحلقة عطرية، مما يؤدي إلى زيادة ذوبانها في الماء، بالإضافة إلى نقطتها العالية للغليان مقارنة بالمركبات غير المتصلة بها، ويرجع ذلك إلى قدرة هذه المركبات على تكوين روابط هيدروجينية، مما يزيد من استقرارها. هذا يتجلى في استخدامها كمواد مضادة للأكسدة في العديد من المنتجات الصناعية [1] من جهة أخرى، تمتلك الكينونات بنية كيميائية فريدة تجعلها مهمة في عمليات الأكسدة والاختزال. كما ان هناك اهتمامًا متزايدًا بتطبيقات الإنزيمات مثل تيوروزيناز المستخرجة من الفينولات في التكنولوجيا الحيوية، حيث تسهم هذه الإنزيمات في إنتاج مركبات

مثل L-DOPA (L-3,4-dihydroxyphenylalanine) وتحسين خصائص المنتجات الغذائية [2]. بالإضافة إلى ذلك، تلعب الفينولات دورًا في تصنيع الجسيمات النانوية الفعالة ضد الميكروبات، مما يظهر الخصائص الفيزيائية المتميزة التي تساعد في محاربة مقاومة الأدوية. بالإضافة إلى تأثير المجموعات الهيدروكسيلية على الخصائص الفيزيائية تعتبر المجموعات الهيدروكسيلية عنصراً أساسياً في تشكيل الخصائص الفيزيائية للفينولات والكوينونات، حيث تلعب دوراً حيوياً في الذوبانية والسلوك الكيميائي لهذه المركبات. تعمل هذه المجموعات على زيادة قدرة المركبات على الانحلال في الماء، مما يسهم في تعزيز تفاعلاتها الكيميائية مع البيئة المحيطة. تشير الدراسات إلى أن التركيزات المنخفضة من الأحماض الهوميك، التي تحتوي على مجموعات هيدروكسيلية، يمكن أن تزيد من استقرار البوليمرات مثل بولي فينيل الكحول (PVA) [3] من ناحية أخرى، تؤثر ذوبانية المركبات ذات المجموعات الهيدروكسيلية على تفاعلاتها الإعلانية، حيث أظهرت الأبحاث أن مركبات مثل حمض الرباعي هيدروكسي بنزويك (HBA4) تعرض تفاعلات مميزة على الكربون المنشط [4] وبذلك، تلعب هذه المجموعات دوراً مزدوجاً من حيث تحسين الذوبانية وتعزيز الاستقرار الكيميائي، مما يثري فهمنا للخصائص الفيزيائية للفينولات والكوينونات.

2.2 الخواص الفيزيائية للفينولات Physical properties of phenols

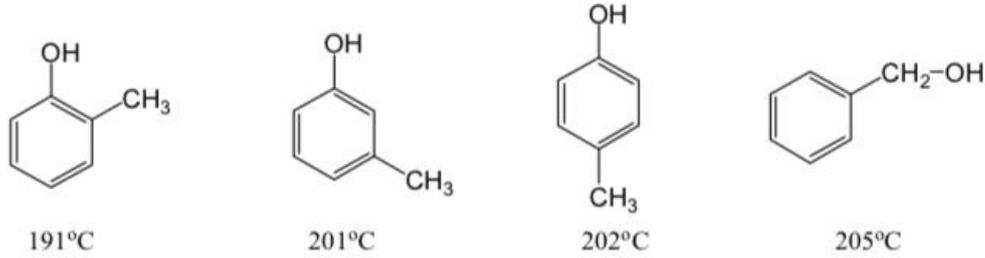
1- درجة الغليان

للفينولات درجات غليان مرتفعة بسبب مقدرتها على تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها ، وبمقارنتها بالكحولات المقابلة لها في الوزن الجزيئي نجد أن درجات غليان الفينولات أعلى وذلك بسبب حلقة الفينيل الساحبة للإلكترونات التي تزيد من استقطاب الرابطة O-H في مجموعة الهيدروكسيل فتكون روابط هيدروجينية أقوى من التي تكونها الكحولات ومثال على ذلك الفينول والسايكلو هكسانول لهما درجتى غليان 182 م ، 161.5 م على الترتيب [1]

A-تأثير المجاميع الدافعة والمجاميع الساحبة :

تؤثر المجاميع الدافعة بشكل عام على درجة غليان الفينولات لانها تقلل من استقطاب مجموعة الهيدروكسيل مما يؤدي الى نقصان درجة الغليان اما المجاميع الساحبة فأنها تزيد من استقطاب مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة الرابطة الهيدروجينية فتزداد درجة الغليان [5]

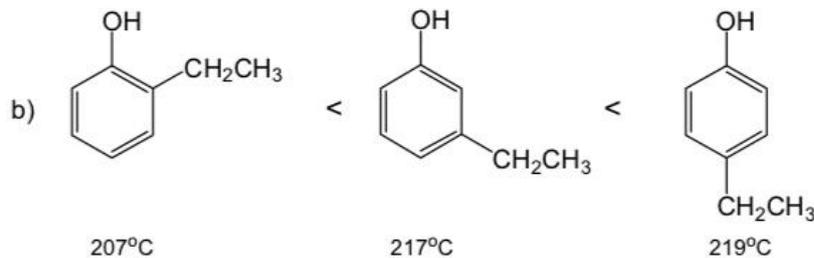
مثال : درجة غليان Benzyl alcohol أعلى من درجات غليان متشكلات Cresol



لأن مجموعة المثل في متشكلات الكريسول تقلل من استقطاب مجموعة الهيدروكسيل أما في بنزيل الكحول فإن مجموعة الفينيل الساحبة للإلكترونات تعمل على زيادة استقطاب مجموعة الهيدروكسيل فتزداد قوة الروابط الهيدروجينية فتزداد درجة الغليان .

B-تأثير الإعاقة الفراغية:

تؤثر الإعاقة الفراغية لمجموعة الألكيل على الروابط الهيدروجينية التي تكونها مجموعة الهيدروكسيل فتقل درجة الغليان بأقتراب مجموعة الألكيل من مجموعة الهيدروكسيل [1].



2-الذوبانية

للفينولات ذائبية منخفضة في الماء بسبب احتواء هيكلها الكربوني على ست ذرات كربون على الأقل وتزداد ذوبانية الفينولات بزيادة مجموعات الهيدروكسيل على الحلقة حيث تبلغ ذائبية الفينول: 9.3 g/100ml H₂O وذائبية كاتيكول : 45 g/100ml H₂O

A-تأثير مجموعة الهيدروكسيل

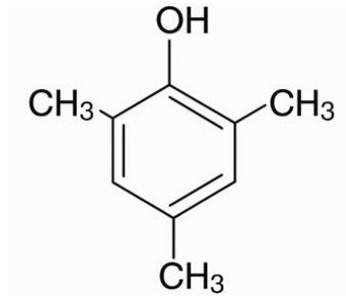
كلما زاد عدد مجموعات الهيدروكسيل، زادت الذوبانية في الماء، حيث ان الهيدروكينون (C₆H₄(OH)₂) أكثر ذوباناً في الماء مقارنة بـ الفينول العادي لأن لديه مجموعتين هيدروكسيل يمكنهما تكوين روابط هيدروجينية إضافية مع الماء.

B. تأثير السلاسل الجانبية

الفينولات ذات المجموعات الهيدروكربونية الكبيرة أقل ذوباناً بسبب التأثير الكاره للماء للمجموعة الألكيلية.

مثل: 2،4،6-ثلاثي ميثيل فينول أقل ذوباناً من الفينول العادي

بسبب زيادة الطابع غير القطبي.



2,4,6-Trimethylphenol

C. الذوبانية في المذيبات العضوية

الفينولات قابلة للذوبان في المذيبات القطبية مثل الإيثانول، الأسيتون، والإثيرات، لكنها أقل ذوباناً في المذيبات غير القطبية مثل البنزين والهيكسان.

ومع ذلك، عندما تكون هناك مجموعات ألكيلية كبيرة، تزداد الذوبانية في المذيبات غير القطبية وتقل في الماء. [1-5]

3- اللون والرائحة

الفينولات النقية بيضاء أو عديمة اللون ولكنها تتحول إلى اللون الوردي أو البني عند تعرضها للأكسدة في الهواء. تمتلك رائحة قوية ونافاذة تشبه رائحة المطهرات، خاصة الفينول العادي. أما الفينولات متعددة الحلقات مثل نفتول تمتلك رائحة ضعيفة أو غير ملحوظة. [6]

4- التوصيلية الكهربائية

الفينولات ليست موصلات كهربائية جيدة، لكنها قادرة على التفاعل مع القواعد لتكوين أيونات الفينوكسيد، مما يزيد من التوصيلية الكهربائية في المحاليل المائية. حيث أن الفينولات التي تحتوي على أكثر من مجموعة -OH لديها توصيلية كهربائية أكبر بسبب قدرتها على التفاعل مع الماء بشكل أكبر. [7]

5- الامتصاص الطيفي

A. طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis)

الفينولات تمتص الضوء في نطاق 270-300 نانومتر بسبب وجود النظام الأروماتي ومجموعة الهيدروكسيل. حيث أن الفينولات متعددة الحلقات لديها امتصاص أقوى بسبب التوسع في النظام الأروماتي. [8]

B. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

امتصاص قوي عند $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ بسبب اهتزازات O-H.

امتصاص في نطاق $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$ بسبب الرنين البنزيلي. [9]

2.3 الخواص الفيزيائية للكويونات Physical properties of quinons

1- الحالة الفيزيائية

الكويونات غالبًا مواد صلبة بلورية تتراوح ألوانها من الأصفر إلى البرتقالي أو الأحمر بسبب انتقالات الإلكترونات في نظامها الأروماتي. البنزوكوينون ($C_6H_4O_2$) يكون على شكل بلورات صفراء، بينما النفثوكوينونات تكون برتقالية أو حمراء. [10]

2- الذوبانية

الكويونات قليلة الذوبان في الماء لكنها تذوب بسهولة في المذيبات العضوية القطبية مثل الأسيتون، الكحول، والإثيرات. عندما تتحول إلى هيدروكويونات، تزداد ذوبانيتها في الماء بشكل كبير بسبب إضافة مجموعات $-OH$. [11]

3- درجات الغليان والانصهار

درجة انصهار البنزوكوينون: $116^\circ C$

درجة انصهار الهيدروكوينون: $170^\circ C$ (بسبب الروابط الهيدروجينية القوية)

درجات الغليان تكون أقل من الفينولات لأنها لا تشكل روابط هيدروجينية قوية بين الجزيئات. [12]

4- اللون والرائحة

الكويونات غالبًا ملونة بسبب الامتصاص الإلكتروني في النطاق المرئي. تمتلك رائحة مميزة قد تكون لاذعة أو كيميائية، مثل البنزوكوينون الذي له رائحة تشبه الكلور. [13]

5- التوصيلية الكهربائية

الكويونات يمكن أن تعمل كـ أنصاف نواقل عندما تكون جزءًا من البوليمرات العضوية، مما يجعلها مفيدة في التطبيقات الإلكترونية مثل البطاريات والمكثفات الفائقة. [14]

6- الامتصاص الطيفي

A. طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis)

الكويونات تمتص في نطاق 350-500 نانومتر، مما يمنحها ألوانها المميزة وتزداد الامتصاصية مع زيادة حجم النظام الأروماتي. [15]

B. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

نطاق قوي عند $1650-1680\text{ cm}^{-1}$ بسبب مجموعة الكربونيل ($C=O$).

نطاق في $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ بسبب التفاعل بين النظام الأروماتي ومجموعات الكربونيل. [16]

الصيغة الجزيئية والبنوية لنواتج التفاعل في أنظمة متعددة قائمة على البروكينون (BQ)

Molecular and Structural Formulas of the Reaction Products in Diverse BQ-Based Systems

| Reactants | Products | | |
|------------------------------------|------------|--|--------------------|
| | <i>m/z</i> | Formula | Structural formula |
| BQ/DMPO | 166 | C ₇ H ₁₃ O ₂ NNa | |
| | 242 | C ₁₂ H ₁₃ O ₃ NNa | |
| 2-Cl-BQ/DMPO | 166 | C ₇ H ₁₃ O ₂ NNa | |
| | 242 | C ₁₂ H ₁₃ O ₃ NNa | |
| | 276 | C ₁₂ H ₁₂ O ₃ NCINa | |
| 2,5-Cl-BQ/DMPO (2,6-Cl-BQ/DMPO) | 166 | C ₇ H ₁₃ O ₂ NNa | |
| | 249 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ N ₂ Na | |
| | 276 | C ₁₂ H ₁₂ O ₃ NCINa | |

2.4 مقارنة الذوبانية ونقاط الغليان والهياكل الجزيئية

تعتبر مقارنة الذوبانية ونقاط الغليان والهياكل الجزيئية من العناصر الأساسية لفهم الخصائص الفيزيائية. يسهم ذلك في تفسير سلوك هذه المركبات في مختلف التطبيقات. على سبيل المثال، تختلف نقاط الغليان بين الفينولات والكوينونات بسبب اختلاف البنية الجزيئية وقوة الروابط الهيدروجينية. تعكس هذه الفروق في الذوبانية تأثيرات مصيرية في عمليات الاسترجاع والاستخراج، كما هو موضح في الدراسات الحديثة التي استخدمت طرقًا هجينة لتحسين كفاءة استخراج المركبات المفيدة. [17] علاوة على ذلك، تشير الأبحاث حول تأثير الحموض الدبالية على استقرار البولي فينيل الكحول إلى الدور المهم الذي تلعبه الهياكل الجزيئية في السيطرة على الخصائص الحرارية والفيزيائية. [18] وبالتالي، يمكن أن تعكس هذه المقارنات الجوانب الحيوية في تطوير تطبيقات جديدة للفينولات والكوينونات في الصناعات الكيميائية.

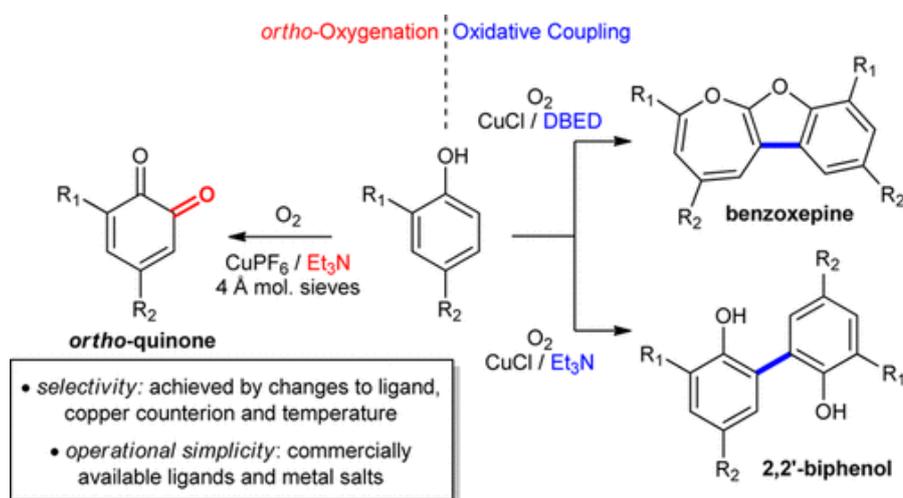
2.5 التفاعلية وسلوك الأوكسدة-والاختزال

تعتبر التفاعلية وسلوك الأوكسدة-والاختزال لظواهر الفينولات والكوينونات من العناصر الأساسية في دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات. تساهم التفاعلات الأوكسجينية في تحويل الفينولات إلى مركبات أكثر تعقيدًا، بينما تلعب الكوينونات دورًا محوريًا في تفاعلات الأوكسدة والاختزال، مما يؤثر على خصائصها الطيفية والميكانيكية. على سبيل المثال، في دراسة حول استخدام محفزات الكوبالت مع قواعد شيف في عملية تحلل لجنين، لوحظ أن الكوينونات الناتجة يمكن أن تعطل نشاط المحفز، وهو ما يبرز أهمية فهم الآليات التفاعلية في تحسين النتائج الكيميائية. [19] بالإضافة إلى ذلك، تكشف تطبيقات أشعة إكس والسرعة الحركية للراديكالات في المواد الطبيعية عن قدرة الفينولات على تقليل الجذور الحرة، مما يعزز من قدراتها المضادة للأوكسدة. [20] تسلط هذه الدراسات الضوء على التطبيقات العملية للأوكسدة والاختزال في مجالات متعددة، من بينها صناعة الأدوية والبيئة و تتميز الفينولات والكوينونات بخصائص فيزيائية وكيميائية تسمح لهما بالتفاعل بطرق متعددة ومؤثرة. تلعب الفينولات دورًا مهمًا في العمليات الحيوية، بما في ذلك إنتاج المركبات

مثل (L-3,4-dihydroxyphenylalanine) L-DOPA

مما يبرز التطبيقات البيوتكنولوجية المحتملة لهذه المركبات. تشير الدراسات إلى أن الاهتمام المتزايد بتطبيقات إنزيم التيروسيناز المأخوذة من الفطريات يمكن أن يسهم في استغلال هذه الخصائص بشكل أفضل، [21] بالإضافة إلى ذلك، تشكل الأحماض

الدبالية المتكونة من الفينولات مجموعة فريدة من المركبات التي تعكس تغيرات المعايير البيئية، مما يؤكد قدرتها على تشكيل كينونات مستقرة وأصبغ ذات ألوان تعكس هذه الخصائص الكيميائية المعقدة، [21] إن فهم هذه الخصائص يمكن أن يعزز من التطبيقات الصناعية والبيئية للفينولات والكينونات.



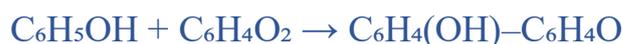
التحكم في عملية التحفيز التأكسدي الهوائي للفينولات

في الشكل أعلاه توضيح لأكسجة ortho أو الاقتران التأكسدي للفينولات تحت ظروف تحفيزية باستخدام النحاس (Cu) في وجود الأوكسجين الجوي، مما يؤدي إلى تكوين ortho-كينونات أو ثنائيات الفينول (biphenols) أو بنزوأكسيبينات (benzoxepines). وقد أظهرت الدراسات أن كل فئة من هذه النواتج يمكن الحصول عليها بشكل انتقائي من خلال الاختيار المناسب لمحفز النحاس الأحادي (Cu(I))، والليغاند الأميني، والمجفف، ودرجة حرارة التفاعل. بالإضافة إلى ذلك، تأثير المجموعات المستبدلة على الفينول، وكيف تؤثر هذه الاستبدالات على الانتقائية بين مساري الأكسجة في الموضع ortho والاقتران التأكسدي. [22]

تشكل هذه النتائج سابقة مهمة في مجال التحكم التحفيزي ضمن تفاعلات الأكسدة الهوائية التحفيزية للفينولات، كما تمهد الطريق لتطوير نظم تحفيزية مستقبلية ودراسات آلية أكثر تعمقاً

2.6 التفاعل وتحولات المجموعات الوظيفية في الفينولات والكينونات

تعتبر الفينولات والكينونات من المركبات العضوية ذات الأهمية الكبيرة في الكيمياء العضوية، حيث تتميز بقدرتها على تكوين تفاعلات معقدة تؤثر بشكل كبير على خصائصها الفيزيائية والكيميائية. تتمثل آلية التفاعل الأساسية لهذين المركبين في تحولات المجموعات الوظيفية التي تشمل تفاعلات أكسدة وإعادة أكسدة، مما يؤدي إلى تشكيل مجموعة متنوعة من المنتجات الثانوية التي تساهم في تطبيقاتها الصناعية والطبية. على سبيل المثال، تفاعل الفينولات مع الكينونات يُعد مثالاً بارزاً على عملية التفاعل هذه، حيث يمكن أن يؤدي إلى تكوين مركبات ذات خصائص فريدة تستخدم في عدة مجالات مثل الصناعات الدوائية. إضافة إلى ذلك، تشير الدراسات إلى أن الهياكل البنائية للفينولات تساهم في تحديد فعالية هذه التفاعلات، مما يستدعي ضرورة فهم الديناميكيات المرتبطة بتفاعلات المجموعات الوظيفية). [23] امثله:-



تفاعل نوكلوفيلي للفينول مع الكينون



أكسدة الفينول (هيدروكينون) إلى كينون (بنزوكينون)



اختزال الكينون إلى فينول (عكسية)



تفاعل الفينول مع مركب ديازونيوم – تكوين صبغة أزو

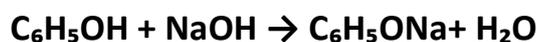


تفاعل Fries (إعادة ترتيب فينول أسيتات)

2.7 الخصائص الكيميائية للفينولات Chemical properties of phenols

1- الحموضة وقابلية التآين

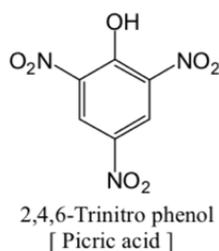
تعد الفينولات أكثر حمضية من الكحولات لكنها أقل حمضية من الأحماض الكربوكسيلية، حيث يتفاعل الفينول مع قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم:



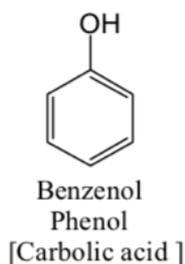
تعود حموضتها إلى استقرار أيون الفينوكسيد (O^-) الناتج عن فقدان البروتون بسبب الرنين البنزيلي. قيمة pKa للفينول العادي حوالي 9.95، مما يدل على أنه حمضي بدرجة طفيفة في الماء والفينولات التي تحتوي على مجموعات ساحبة للإلكترونات (مثل NO_2^- و Cl^-) تكون أكثر حمضية بسبب تعزيز استقرار أيون الفينوكسيد، بينما الفينولات التي تحتوي على مجموعات مانحة للإلكترونات (مثل CH_3^- و OH^-) تكون أقل حمضية. [24]

أمثلة على تأثير المجموعات البديلة على الحموضة:

2,4,6-ثلاثي نيتروفينول: $\text{pKa} = 0.4$ → شديد الحموضة



9.95



$\text{pKa} =$ الفينول العادي:

بارا-ميثيل فينول: $\text{pKa} = 10.2$ → أقل حموضة من الفينول العادي

2- التفاعل مع القواعد

الفينولات تتفاعل بسهولة مع الهيدروكسيدات القلوية (NaOH, KOH) لتكوين أيونات الفينوكسيد القابلة للذوبان في الماء. ولكن لا تتفاعل الفينولات مع الكربونات (Na₂CO₃) لأنها أقل حمضية من ثاني أكسيد الكربون. [25]

المعادلة:



هذا التفاعل يستخدم لفصل الفينولات عن المركبات غير الحمضية في الخلطات العضوية.

3- تفاعلات الاستبدال الأروماتي المحب للإلكترونات (SEAr)

تمتلك الفينولات نشاطاً أروماتياً عالياً بسبب التأثير المانح للإلكترونات من مجموعة -OH، مما يجعلها أكثر تفاعلية في تفاعلات الاستبدال الأروماتي، تدخل الفينولات في التفاعلات التالية بسهولة في المواضع الأرتو (2) والبارا (4) بسبب زيادة كثافة الإلكترونات في هذه المواقع. [26]

4. النترنة (Nitration)

بإضافة حمض النيتريك (HNO₃)، يتم الحصول على نيتروفينولات. هذا التفاعل يعتمد على تركيز HNO₃ عند التفاعل مع حمض النيتريك حيث عند تركيز مخفف: يتكون بارا-نيتروفينول وأرتو-نيتروفينول.

المعادلة:



وعند تركيز مركز: يتكون 2,4,6-ثلاثي نيتروفينول (حمض البيكريك)، وهو شديد الانفجار. [27]

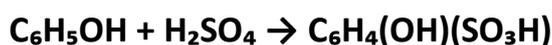
المعادلة:



5. السلفنة (Sulfonation)

يتم التفاعل مع حمض الكبريتيك (H_2SO_4) لتكوين فينول سلفونيك أسيد، والذي يستخدم في تصنيع المنظفات.

المعادلة:



6. الهلجنة (Halogenation)

الفينولات تتفاعل بسهولة مع الكلور (Cl_2) أو البروم (Br_2) حتى في غياب المحفزات. والتفاعل يعطي 2,4,6-ثلاثي برومو فينول عند استخدام بروم الماء.

المعادلة:

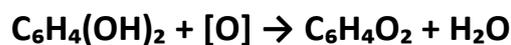


في الظروف الخفيفة، يمكن الحصول على أرثو وبارا-برومو فينول فقط.

7. الأكسدة

الفينولات يمكن أن تتأكسد بسهولة إلى كوينونات عند التعرض للأكسدة القوية مثل كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) أو فوق أكاسيد الهيدروجين (H_2O_2). مثال: تحول الهيدروكينون ($C_6H_4(OH)_2$) إلى بارا-بنزوكوينون ($C_6H_4O_2$). [28]

المعادلة:



8. تكوين الإيثرات الفينولية

الفينولات تتفاعل مع هاليدات الألكيل في وسط قاعدي لتكوين إيثرات فينولية (مثل الأنيزول $C_6H_5OCH_3$). [29]

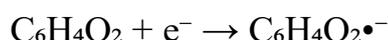
المعادلة:



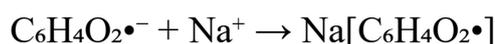
2.8 الخواص الكيميائية للكوينونات Chemical properties of quinons

1- الحموضة وقابلية التآين

الكوينونات ليست حمضية مثل الفينولات، لكنها يمكن أن تشكل أيونات شبه كوينونية (semiquinone anions) عند تفاعلها مع القواعد القوية. والتي تمثل حالة وسطية بين الكينون والهيدروكينون مثل تفاعل 1,4-بنزوكوينون (p-benzoquinone) عند تفاعله مع قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم، يمكن أن يحدث انتقال إلكترون يؤدي إلى تكوين أيون شبه كينوني [30] وفق المعادلة:



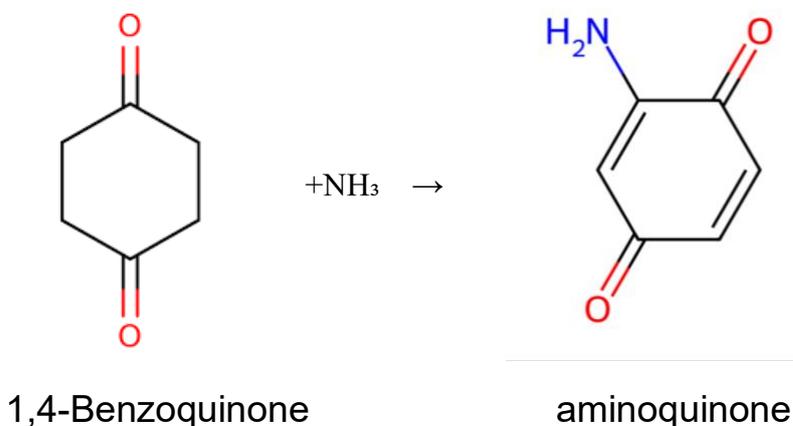
ثم يتفاعل هذا الأيون مع Na^+ ليعطي ملح شبه كينوني



2- التفاعل مع النيوكليوفيلات

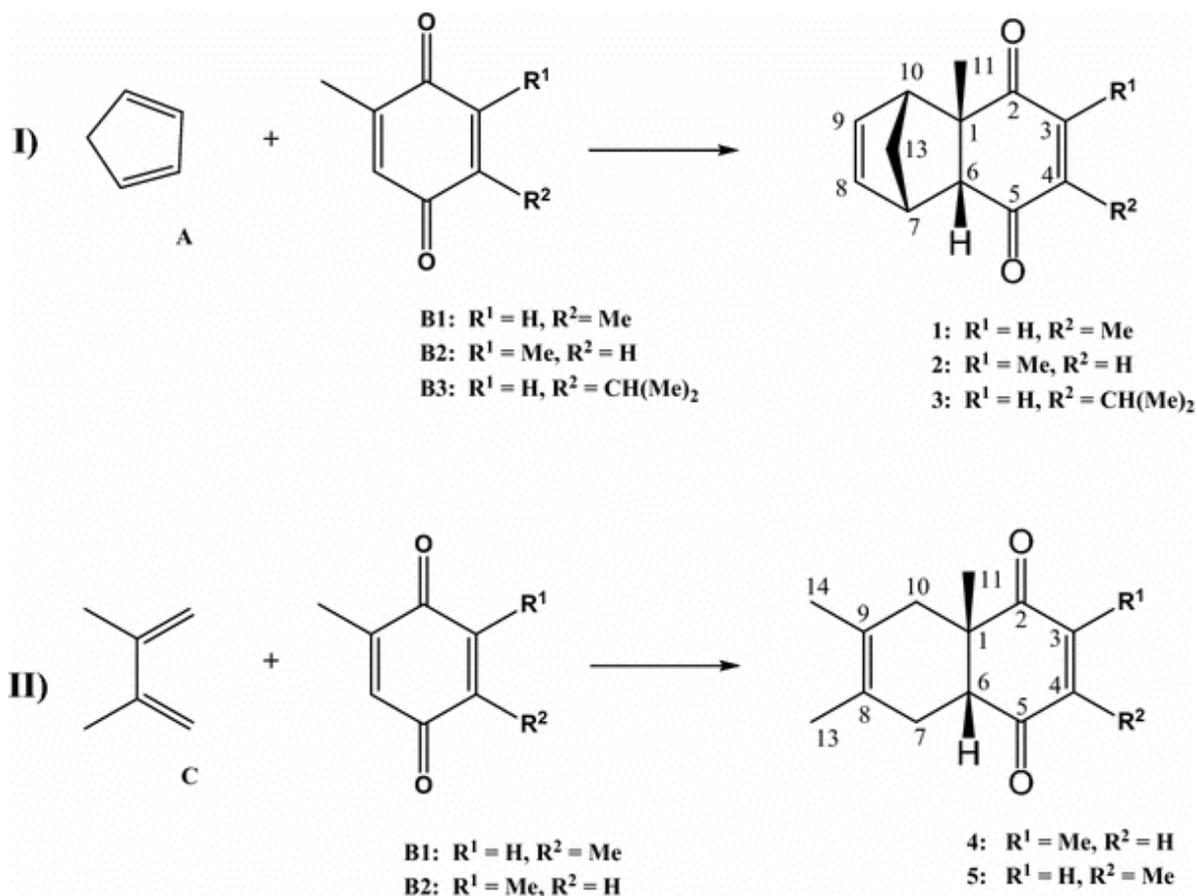
الكوينونات تتفاعل بسهولة مع المركبات النيوكليوفيلية مثل الأمينات والكحولات لإعطاء مشتقات الكينون.

مثال:



3- تفاعل ديلز-ألدر (Diels-Alder Reaction)

الكوينونات تعمل كنظام ديينوفيلي (Dienophile) في تفاعل ديلز-ألدر، مما يسمح لها بتكوين مركبات حلقيّة مع الديينات، كما في التفاعلات التالي:-



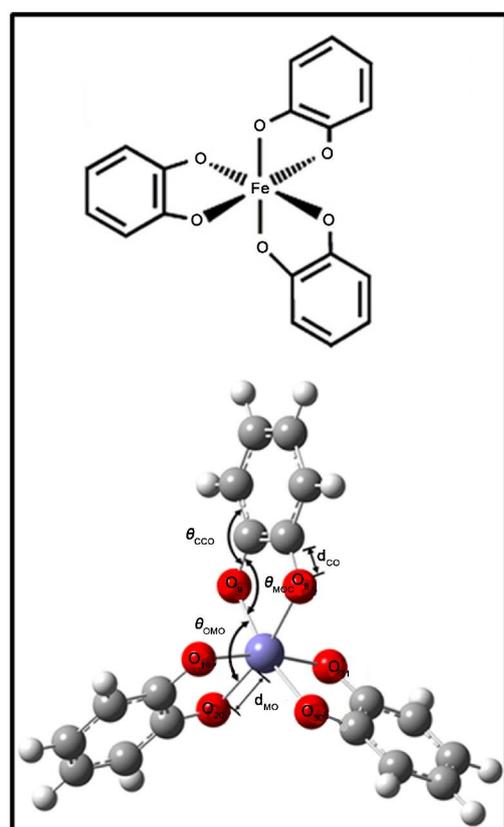
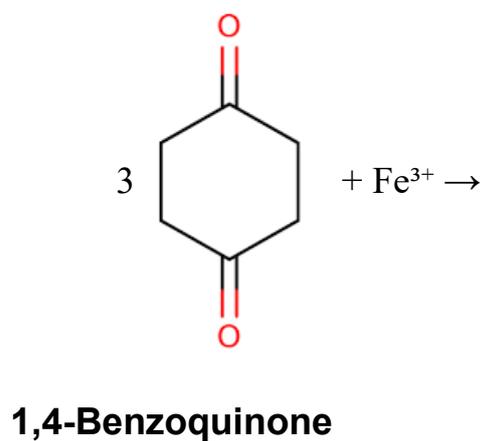
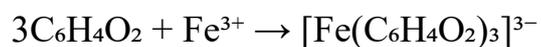
Diels–Alder reactions of I cyclopentadiene (A) and p-benzoquinones (B1–B3) and II 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (C) and the p-benzoquinones (B1, B2) leading to the formation of 1–5, used as starting materials for the biotransformation experiments

تفاعلات Diels–Alder بين I السيكلوبنتاديين (A) والبنزوكينونات-(B1–B3) para، و II 2,3-ثنائي ميثيل-1,3-بيوتاديين (C) والبنزوكينونات-(B1، B2) para، مما يؤدي إلى تكوين المركبات 1–5، والتي استخدمت كمواد بادئة في تجارب التحول الحيوي.

4- التفاعل مع المعادن

الكوينونات يمكن أن تتفاعل مع المعادن الانتقالية مثل الحديد والنحاس لتكوين معقدات معدنية ذات أهمية في التطبيقات الصناعية والطبية [3-1]

المعادلة:

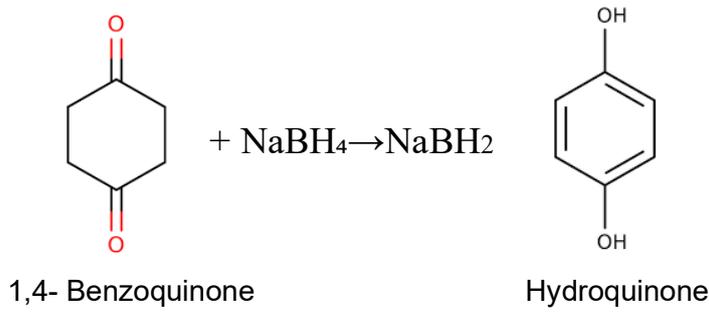


Tris(benzoylacetonato)iron(III)

5- التفاعل مع العوامل المختزلة والمؤكسدة

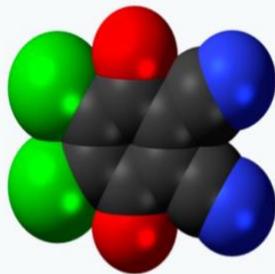
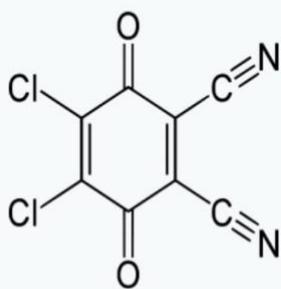
الكوينونات يمكن أن تتحول إلى هيدروكينونات عند تعرضها لعوامل مختزلة مثل NaBH_4 أو H_2/Pd .

المعادلة:

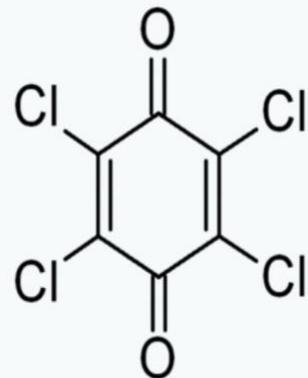


عند تعرضها لعوامل مؤكسدة، تعود إلى كوينونات مرة أخرى، هذه الدورة الكيميائية مهمة في العمليات البيوكيميائية مثل نقل الإلكترونات في السلسلة التنفسية، والكوينونات عوامل مؤكسدة، وأحياناً تكون عكسية. مقارنةً بالبنزوكوينون، تشمل الكوينونات ذات الأكسدة الأقوى الكلورانييل و2,3 ثنائي كلورو-6,5-ثنائي سيانو-1,4-بنزوكوينون [2,3].

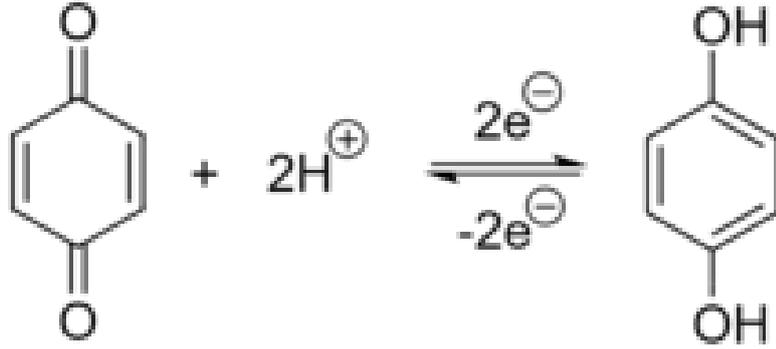
2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone



Chloranil



وكذلك يتم تعزيز القدرة المؤكسدة للكويونات من خلال وجود الأحماض في الظروف الحمضية، يخضع الكينون للاختزال بواسطة إلكترونين وبروتونين إلى الهيدروكينون.

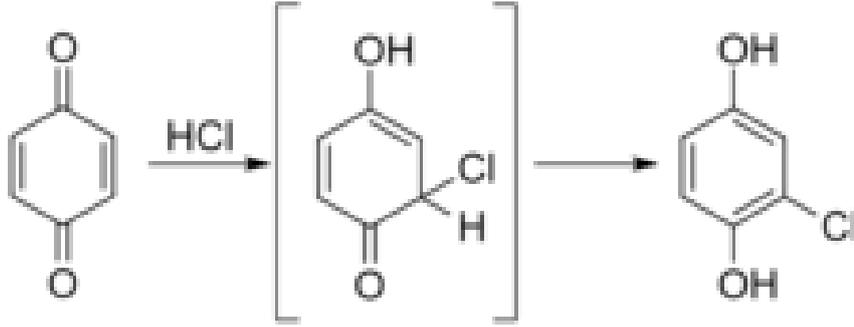


(معادلة توضح اختزال الكينون في وسط حمضي منظم إلى هيدروكينون)

في الظروف القلوية، تخضع الكويونات لعملية اختزال عكسية أحادية الخطوة بالإلكترونين. في الظروف المتعادلة، قد تخضع الكويونات إما لعملية اختزال بروتون واحد، أو اختزال إلكترونين، أو اختزال إلكترونين. في الأوساط غير البروتينية، تخضع الكويونات لعملية اختزال على مرحلتين بدون بروتونات. [14] في الخطوة الأولى، يتكون وسيط شبه كينون قصير العمر. في الخطوة الثانية، يُختزل شبه كينون إلى ثنائي أيون كينون.

حمض 9,10-أنثراكينون-2,7-ثنائي السلفونيك (AQDS) وهو كوينون مشابه لذلك الموجود بشكل طبيعي في الراوند تم استخدامه كحامل شحن في بطاريات التدفق الحر المعدني. [15-10]

تخضع الكينونات لتفاعل إضافة لتكوين منتجات إضافة 1,4. [16] ومن الأمثلة على تفاعل إضافة 1,4 إضافة كلوريد الهيدروجين لتكوين كلورو هيدروكينون:



(تفاعل إضافة 1,4 للكينون مع كلوريد الهيدروجين لإنتاج كلورو هيدروكينون)

الفصل الثالث

Chapter Three

التطبيقات الصناعية والطبية والبيئية

Industrial, Medical, and Environmental Applications

3.1 التطبيقات The Applications

تُعتبر الفينولات والكينونات من المركبات العضوية ذات الأهمية الكبيرة في الكيمياء، حيث تمتاز بخواص كيميائية فريدة تجعلها محل دراسة واسعة. يُعزى ذلك إلى وجود مجموعة الهيدروكسيل (OH-) في الفينولات، مما يمنحها تفاعلية عالية، فهي قادرة على التفاعل مع المواد الأخرى لتكوين روابط تساهمية جديدة. من جهة أخرى، تُظهر الكينونات خصائص أكسدة قوية تؤهلها للاستخدام في التطبيقات البيئية والطبية. على سبيل المثال، تُستعمل لإنشاء مواد مضادة للبكتيريا، حيث يُظهر استخدام الجسيمات الفضية النانوية المستخرجة من نباتات معينة مثل *Lumnitzera racemosa* تأثيراً فعالاً في مكافحة مقاومة الأدوية بين الكائنات الدقيقة. يستدعي ذلك تعزيز البحث حول الإمكانيات البيوتكنولوجية للفينولات والكينونات، بما يتضمن استخدام الأنزيمات مثل التيروزيناز في إنتاج مركبات عالية القيمة مثل L-DOPA، مما يرتقي بالتطبيقات العملية لهذه المركبات. [1-5] بالإضافة إلى ذلك، تتميز الفينولات بخواص حمضية معتدلة ناتجة عن استقرار أنيون الفينوكسيد، الذي يتشكل عند فقدان بروتون الهيدروكسيل. ويُعزى هذا الاستقرار إلى إمكانية توزيع الشحنة السالبة على الحلقة العطرية عبر ظاهرة الرنين، مما يعزز من قابليتها للتفاعل مع القواعد والأيونات الفلزية. وتدخل هذه الخاصية في تصميم مركبات منسقة [6] تُستخدم في الاستشعار الكيميائي والمواد المضادة للأكسدة. أما الكينونات، فهي تمتلك بنية كربونيلية مزدوجة ضمن حلقة عطرية، مما يجعلها عرضة للتفاعلات النيوكليوفيلية وتفاعلات الأكسدة والاختزال. وتُعتبر من أبرز المستقبلات الإلكترونية في الطبيعة، إذ تدخل ضمن مكونات سلاسل نقل الإلكترونات في الخلايا، مثل اليوبيكويونات والفيلوكينونات. هذه القدرة تجعلها أساسية في التنفس الخلوي والتمثيل الضوئي، فضلاً عن توظيفها في صناعة بطاريات الليثيوم العضوية، وحوامل الإلكترون في الأجهزة الإلكترونية النانوية. من الناحية البيئية، تُظهر الفينولات والكينونات خصائص تساهم في إزالة الملوثات من المياه، من خلال تفاعلات التأكسد الحيوي أو الامتزاز على الأسطح النانوية. كما أن استخدامها في تقنيات المعالجة البيولوجية للمياه الملوثة يمنحها ميزة إضافية في التطبيقات البيئية المستدامة. وعلى الصعيد الصناعي، فإن التفاعلية العالية لهذه المركبات تُسهم في تحضير أصباغ، وانتجات، ومبيدات فعالة. كما تدخل الفينولات في تكوين بوليمرات هامة مثل الباكلايت، بينما تُستخدم الكينونات في صناعة الأصباغ العضوية، وبعض العقاقير الكيميائية الفعالة المضادة للميكروبات والخلايا السرطانية.

3.2 التطبيقات الصناعية Industrial Applications

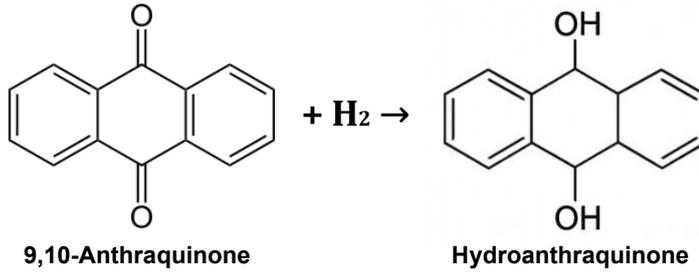
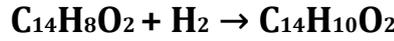
3.2.1 إنتاج بيروكسيد الهيدروجين

يعد إنتاج بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) أحد أكثر التطبيقات الصناعية شيوعاً للكينونات، ويُعرف هذا التفاعل باسم عملية أنثراكينون (Anthraquinone Process). وتتميز هذه الطريقة بإنتاج كميات ضخمة من بيروكسيد الهيدروجين بطريقة اقتصادية وأمنة. [7]

تحدث العملية عبر خطوتين رئيسيتين:

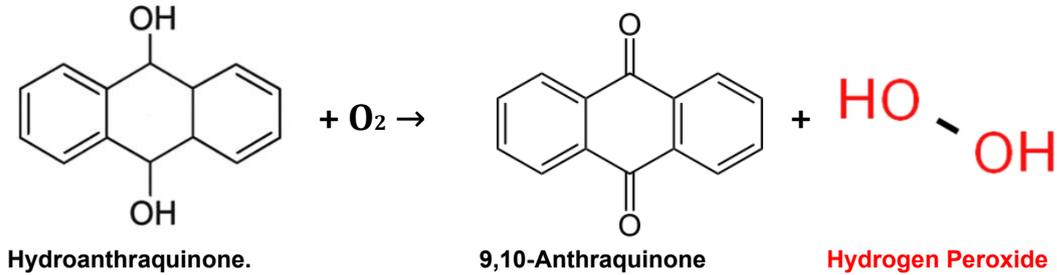
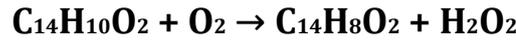
1- هدرجة الأنثراكينون:

المعادلة:



يتم هدرجة الأنثراكينون ($C_{14}H_8O_2$) إلى هيدروأنثراكينون ($C_{14}H_{10}O_2$) باستخدام الهيدروجين تحت ضغط ووجود عامل حفاز (عادةً البلاديوم أو النيكل)

2- أكسدة الهيدروأنثراكينون

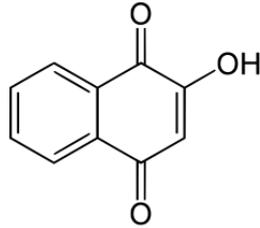


يعاد أكسدة الهيدروأنثراكينون بالأوكسجين الجوي، مما يؤدي إلى إنتاج بيروكسيد الهيدروجين وإعادة تكوين الأنثراكينون، الذي يُعاد استخدامه في دورة مستمرة، هذا التفاعل يُستخدم في إنتاج ملايين الأطنان من بيروكسيد الهيدروجين سنوياً، ويُعد أساسياً في صناعات مثل الورق، والمطهرات، والمواد الكيميائية. [8]

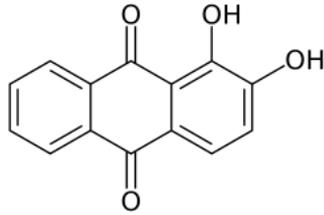
3.2.2 صناعة الأصباغ

تعد الكينونات من أهم المركبات العضوية المستخدمة في صناعة الأصباغ، نظرًا لبنيتها الكيميائية التي تسمح بتكوين أنظمة إلكترونية مترافقة (conjugated systems)، تمنحها ألوانًا قوية ومستقرة. وتمتاز الأصباغ الكينونية بقدرتها العالية على الالتصاق بالألياف الطبيعية والصناعية، إضافة إلى مقاومتها للتغيرات الكيميائية والضوئية، ما يجعلها مثالية للاستخدام في الصناعات النسيجية والطلاء والطباعة [1]

تُستخدم الكينونات كمكونات أساسية في إنتاج الأصباغ الطبيعية والصناعية. من أشهر الأمثلة: Lawsone ، الموجود في الحناء.



Lawsone
(2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone)



Alizarin
(1,2-Dihydroxyanthraquinone)

Alizarin ، المستخلص من نبات الفوة.

تُستخدم هذه الأصباغ في صناعة المنسوجات، مستحضرات التجميل، والأحبار، خاصة في الألوان الزاهية والمقاومة للعوامل البيئية.

A-أنواع الكينونات المستخدمة في الأصباغ

1. أنثراكينونات (Anthraquinones)

وهي من أشهر مجموعات الكينونات المستخدمة في صناعة الأصباغ، وتتميز بإعطاء ألوان زاهية تتراوح بين الأحمر، البنفسجي، والأزرق. حيث ان أليزارين (Alizarin): هو أول صبغة طبيعية تم تصنيعها صناعيًا من قطران الفحم. صيغته الكيميائية $C_{14}H_8O_4$ ، ويُستخدم لإنتاج اللون الأحمر الداكن [10]

2. نافثوكينونات (Naphthoquinones)

مثل لاوسون (Lawsone) الموجود في نبات الحناء، وهو المسؤول عن اللون البرتقالي المائل للبي.

لاوسون (Lawsone):

صيغته $C_{10}H_6O_3$ ، وله قدرة عالية على الارتباط بالكيراتين الموجود في الشعر والجلد، مما يجعله مثاليًا للصبغات الطبيعية. [11]

B-مميزات الأصباغ الكينونية

ثبات ضوئي عالي (Lightfastness): لا تتغير ألوانها بسهولة عند التعرض للضوء. مقاومة للغسيل والمذيبات: خاصة عند تطبيقها على الألياف النسيجية. تعدد الألوان: من خلال التعديل الكيميائي على حلقة الكينون، يمكن الحصول على مجموعة واسعة من الألوان. [12]

ويدخل أيضا في صناعة النسيج:

تُستخدم أصباغ الأنثراكينون في صباغة القطن، الصوف، البوليستر، والحرير. ويُفضل استخدامها في الملابس بسبب ثباتها الطويل.

وكذلك الطباعة على الورق والبلاستيك:

تُستخدم الكينونات في الأحبار ومواد الطباعة لما تتمتع به من تغطية لونية ممتازة ومتانة. اما في الدهانات الصناعية:

تُضاف الأصباغ الكينونية إلى الطلاءات الصناعية لتوفير ألوان ثابتة في الظروف الجوية القاسية

وعند مقارنة الأصباغ الطبيعية مقابل الاصطناعية نجد ان الأصباغ الطبيعية: مثل لاوسون من الحناء والأليزارين من نبات الفوة، كانت تُستخدم منذ آلاف السنين. [13]

اما الأصباغ الاصطناعية: أصبح بالإمكان تصنيع مشتقات كينونية صناعيًا بكميات ضخمة وبتكلفة أقل، وتُستخدم بشكل أوسع في السوق العالمي ومع تطور الكيمياء الخضراء، أصبح هناك اهتمام متزايد بتطوير أصباغ كينونية صديقة للبيئة وغير سامة، يمكن استخدامها في الصناعات الغذائية والدوائية، وكذلك في الحساسات الكيميائية

3.2.3 التصوير الفوتوغرافي

تلعب الكينونات، خصوصًا الهيدروكينون (Hydroquinone)، دورًا رئيسيًا في عملية التحميض الفوتوغرافي بالأبيض والأسود، حيث تُستخدم كعوامل مختزلة تقوم بتحويل أيونات الفضة في الفيلم إلى فضة معدنية، مشكلة الصورة السالبة. [14]

اما في آلية التصوير الفوتوغرافي التقليدي، يُغطى الفيلم أو ورق الصور بطبقة تحتوي على هاليدات الفضة (مثل AgBr أو AgI). عند تعريض الفيلم للضوء، تتفكك هاليدات الفضة في المناطق المضاءة، مكونة نوى تنشيطية غير مرئية. [15]

3.2.4 دور الهيدروكينون كمُظهِر

في محلول التحميض، يُختزل الهيدروكينون أيونات الفضة (Ag^+) إلى فضة معدنية (Ag^0) في المناطق التي تعرضت للضوء، بينما يُؤكسد هو نفسه إلى بنزوكينون ($C_6H_4O_2$). ينتج عن هذا التفاعل صورة سالبة مرئية [16]

في التصوير بالأبيض والأسود، يُستخدم الهيدروكينون لاختزال أيونات الفضة إلى فضة معدنية، منتجًا صورة فوتوغرافية سالبة. يتأكسد الهيدروكينون إلى كينون أثناء هذه العملية، ويُعد هذا من أقدم التطبيقات التجارية للكينونات في مجال التصوير. [17]

3.2.5 الكينونات كمركبات كيميائية وسيطة

تلعب الكينونات دورًا مهمًا كمركبات وسيطة في التفاعلات الكيميائية الصناعية مثل التحفيز، صناعة العطور، والمبيدات، نظرًا لقدرتها العالية على التفاعل والتأكسد. [18]

3.3 التطبيقات الطبية Medical Applications

3.3.1 العلاج الكيميائي ومضادات السرطان

تشكل الكينونات فئة رئيسية من مضادات السرطان مثال على ذلك :

(Daunorubicin) يُستخدم لعلاج اللوكيميا.

(Juglone و Emodin) أظهرتا نشاطاً واعداً كمضادات للأورام. [19]

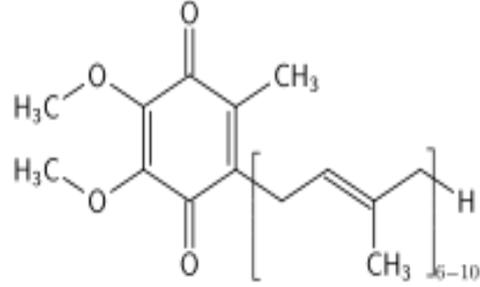
3.3.2 فيتامين K

فيتامين K هو كينون يشارك في تخثر الدم. يتم إعطاؤه علاجياً في حالات النزيف ومشاكل تخثر الدم، كما يساعد على تكوين العظام بفضل دوره في كربوكسلة بعض البروتينات الحيوية.

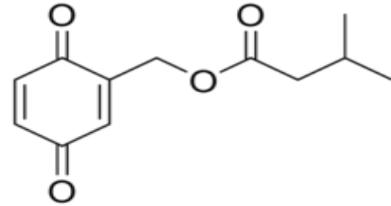
هو كينون. يوبيكينون -10 هو 1,4-بنزوكوينون طبيعي، يشارك في جهاز التنفس

بلاستوكينون هو مُرَجِّل أكسدة واختزال يشارك في عملية التمثيل الضوئي. بيرولوكينولين هو

عامل مساعد بيولوجي آخر للأكسدة والاختزال. [20]



تتواجد اليوبيكينونات، كما يوحي اسمها، في كل مكان في الكائنات الحية، كونها مكونات لجهاز التنفس



بلاستيلاكينون، فيرومون جنسي في الصراصير

يعتقد أن الكينونات موجودة في جميع الكائنات الحية المتنفسة. [] يعمل بعضها كمستقبلات

للإلكترونات في سلاسل نقل الإلكترونات مثل تلك الموجودة في عملية التمثيل الضوئي (

البلاستوكينون ، فيلوكينون)، والتنفس الهوائي (يوبيكينون). يُعرف فيلوكينون أيضاً باسم حيث تستخدمه الحيوانات لكربوكسيلاز بعض البروتينات، والتي تشارك في تخثر الدم وتكوين العظام

وعمليات أخرى. وعلى العكس من ذلك، فإن سمية الباراسيتامول ترجع إلى أفضه إلى إيمين

الكينون ، والذي يتفاعل بعد ذلك مع بروتينات الكبد مسبباً فشل الكبد. [21]

يؤدي الأوكسدة الذاتية للناقل العصبي الدوبامين وسلائفه L-Dopa إلى توليد الدوبامين كينون المستقر نسبياً والذي يثبط عمل ناقل الدوبامين (DAT) وأنزيم TH ويؤدي إلى انخفاض إنتاج ATP في الميتوكوندريا [22]

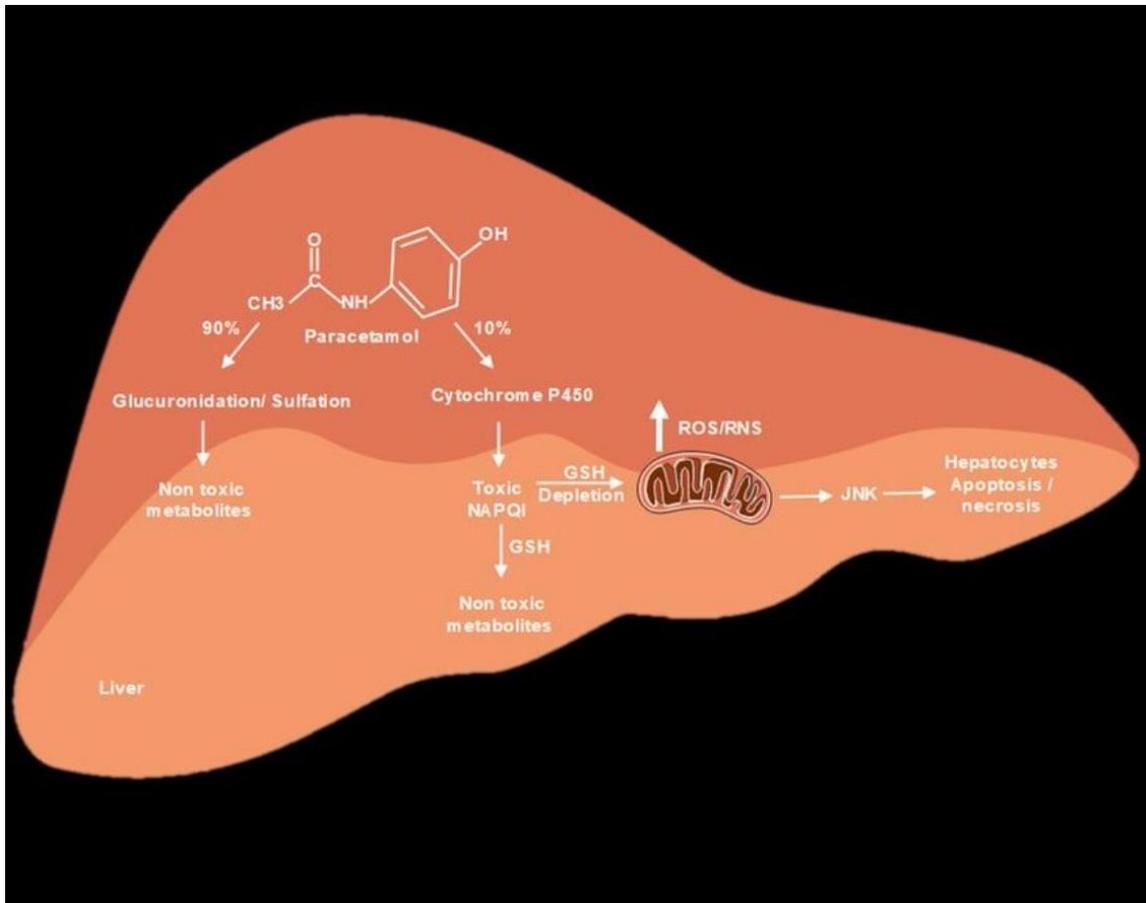
كذلك في بنزوكوينون بلاتيلاكينون هو فيرومون جنسي لدى الصراصير . في رذاذ خفافس القاذفات ، يتفاعل الهيدروكينون مع بيروكسيد الهيدروجين لإنتاج دفقة بخار نارية، وهو ما يشكل رادعاً للحيوانات.[23]

3.3.3 علاج الأمراض العصبية

يُستخدم L-Dopa في علاج مرض باركنسون. أكسدته الذاتية تؤدي إلى توليد دوبامين كينون، الذي له دور في التفاعل مع أنزيمات الدماغ وتنظيم نشاط الدوبامين.[24]

3.2.4 الحماية من سمية الباراسيتامول

يتحول الباراسيتامول في الكبد إلى إيمين كينون، وهو مركب سام قد يسبب فشلاً كبدياً. لذلك، يتم استخدام مضادات الأوكسدة أو التداخلات الدوائية للحد من تأثيره الضار.[25]



3.4 التطبيقات البيئية Environmental Applications

3.4.1 معالجة المياه

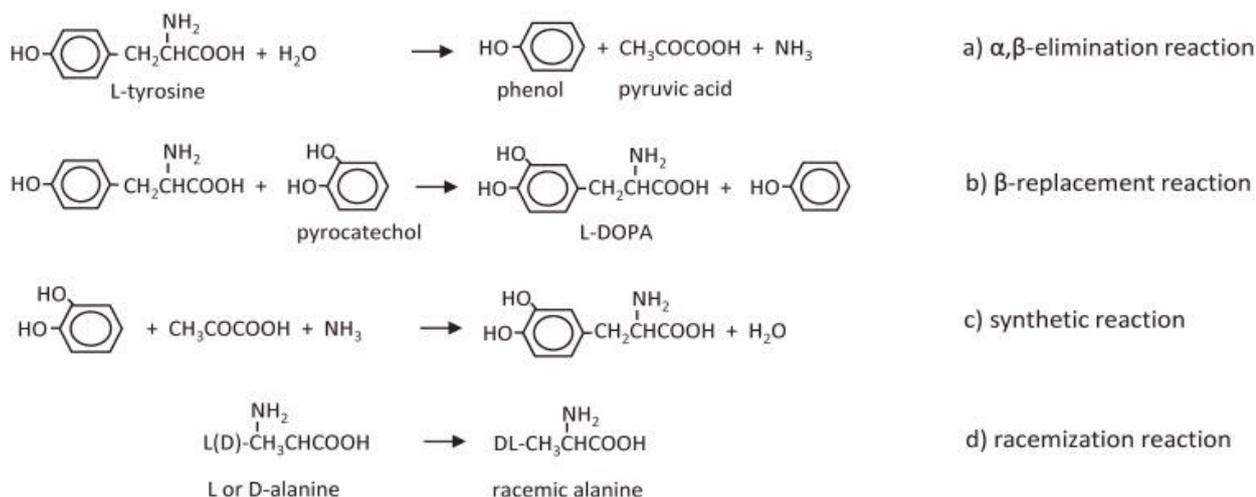
تُستخدم الكينونات، مثل الأنثراكينون، كمحفزات كيميائية لتحفيز التفاعلات التي تساهم في تنقية مياه الصرف الصحي وتحلل الملوثات العضوية. [26]

3.4.2 المبيدات الزراعية والفيرومونات

بعض الكينونات تُستخدم في إنتاج المبيدات الحشرية ومبيدات الفطريات. مثال على ذلك بلاتيلاكينون المستخدم كفيرومون في الصراصير. كما أن مركبات مثل الراين وسابروورثوكوينون تُستخدم في مكافحة الطفيليات. [27]

3.4.3 التخلص من النفايات السامة

بفضل خواصها الكيميائية، تُستخدم الكينونات في إزالة المركبات السامة من البيئة، إما بالتحفيز الكيميائي أو من خلال تفاعلات حيوية مع كائنات دقيقة قادرة على تكسير هذه المواد [28]



المصادر References

المصادر العربية

1: أسس الكيمياء العضوية / تأليف وائل غالب محمد - وليد محمد السعيطي - أد محمد نزار ابراهيم - أد غيث الدرسي

2: أسس الكيمياء العضوية / تأليف د.محمد ابراهيم الحسن - د.حسن بن محمد الحازمي

3: مفتاح الابداع في الكيمياء العضوية / عمر جبر حلوة

4: الكيمياء العضوية، ستانلي هباين، جيمس ب، هندريكمن، دونالد ج. كرام، جورجس. هاموند، (الطبعة السادسة الدار الدولية للإستشار الثقافي (2001 مصر).

5: ت. جراهام سولومنز، ترجمة عادل جرار، الكيمياء العضوية، (الطبعة الثانية، مركز الكتاب الأردني-1990م).

6: حسن الحازمي ومحمد الحسن، الكيمياء العضوية (مكتبة الخريجي- الرياض 1408ه).

7: باسم هاشم الصدر، حركيات وآليات التفاعلات العضوية، منشورات جامعة ناصر (الطبعة الأولى 1997).

8: عبد المجيد محمد الدباغ، حركية التفاعلات الكيميائية، منشورات جامعة الموصل.

- 9: Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (2010). Organic Chemistry. Prentice Hall.
- 10: Patai, Saul; Rappoport, Zvi, eds. (1988). The Quinonoid Compounds: Vol. 1 (1988).
- 11: Patai, Saul; Rappoport, Zvi, eds. (1988). The Quinonoid Compounds: Vol. 2 (1988).
- 12: Sakurai, T. (1968). "On the refinement of the crystal structures of phenoquinone and monoclinic quinhydrone ."Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry 412–403 :(3)24 .
- 13: Gustaaf Goor, Jürgen Glenneberg, Sylvia Jacobi "Hydrogen Peroxide" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007, Wiley-VCH, Weinheim
- 14: O'Brien, P.J. (1991). "Molecular mechanisms of quinone cytotoxicity ." Chemico-Biological Interactions. 41–1 :(1) 80 .
- 15: Dorszewska, Jolanta; Prendecki, Michal; Kozubski, Margarita Lianeri and Wojciech (2014-01-31).
- 16: Liu H., "Extraction and Isolation of Compounds from Herbal Medicines" in 'Traditional Herbal Medicine Research Methods', ed by Willow JH Liu 2011 John Wiley and Sons, Inc
- 17: Brown, William Henry; Iverson, Brent L.; Anslyn, Eric V.; Foote, Christopher S. (2018)
- 18: ,L.G., Organic chemistry (fourth edition, Prentice Hall USA 1999)
- 19: Peter Sykes, A guidebook to mechanism in organic chemistry (fourth edition, Longman 1975)

20: Organic chemistry Ashort course_ Darid J.Hart The Ohio University_ Christo PherM.Hadad_ Harold Hart Michigan state University

21: WWW.Chemistrysoqurces.com - Chemistrysources.com -ar.quora.com

22: Brown, W. H., Introduction to Organic Chemistry (second edition, Willard Grant Press, USA, 1978).

23: Handrickson, J. B., Cram, D.J., and Hammond, G.S., Organic Chemistry (third edition, McGrow - Hill, Kogakusha Ltd., 1970).

24: Finar. I. L., Organic Chemistry (sixth edition, Longman, London and New Yourk, .(1973

25: Morrison, R. T. and Boyd, R.N.,Organic Chemistry (thierd editihin, Allyn and Bacon Inc., USA, 1973.)

26: Streitwiser, A. Jr. and Heathcock, C., Introduction to Organic Chemistry (second edition, MacMillan Publishing Co. Inc., USA, 1981)

27 :Wingrove, A. S. and caret, R.L. Organic Chemistry (thirt edition, Harger and Row, 1981).

28: Philip S. Bailey, Jr. and Christina A. Baily, Organic chemistry (Second Edition Allyn and Bacon Inc., USA, 1981).

29: Solomons, T. W., & Fryhle, C. B. (2011). Organic Chemistry. Wiley.

30: Carey, F. A., & Sundberg, R. J. (2007). Advanced Organic



Summary

The research consists of three chapters, with the first chapter addressing the definition, classification, and nomenclature of phenols and quinones.

The second chapter discusses the physical and chemical properties of phenols and quinones, in addition to their reactions and methods of preparation.

The third chapter addresses industrial, medical, and environmental applications.



Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Misan
College of Science
Department of Chemistry



**Study of the physical, chemical
and spectroscopic properties of
phenols and quiniones**

Submitted to the Council of the College of Science at the
University of Misan

As a part of the requirements for obtaining a Bachelor's degree
in the Department of Chemistry.

By students

**1-Nooraldyn Sherif Abd
2-Abu al-Hassan Shati Jassim**

**Under Supervision
Prof.Dr.Kareem Salim Abbas**

2025 A.D

1446 A.H