وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

الريسورسينول

بحث تقدم به الطالب

مرتضى احمد عباس

الى مجلس كلية العلوم – قسم الكيمياء
كجزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في الكيمياء.

إشراف

الدكتور سعدون عبدالله عودة

1443هـ

2022 م

بسم الله الرحمن الرحيم

((قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ))

صدق الله العلي العظيم

البقرة (الآية: 32) مكية

شكر وتقدير

الحمدُ والشكرُ لله رب العالمين الذي خلَقنا ورزقنا وهدانا وعلمنا ما لم نعلم،

وصلى الله وسلم على نبينا محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين أما بعد ..

فيطيب لي أن أتقدم بفائق الشكر والعرفان بالجميل للأستاذ الفاضل الدكتور (**سعدون عبدالله عودة**) لتفضله بالإشراف على هذا البحث ولتوجيهاته السديدة.

وببالغ الاعتزاز أقدم شكري وتقديري لعمادة كلية العلوم وأساتذتي الكرام لدعمهم ومساندتهم الكريمة،

مرتضى

الملخـــص

الريسورسينول عبارة عن مادة كيميائية فينولية توجد في الأدوية الجلدية ، وتستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية (مثل التصوير الفوتوغرافي، والدباغة، وتصنيع الإطارات) ، وتوجد والمواد اللاصقة، وصبغات الشعر، ومستحضرات التجميل، من بين منتجات أخرى. كما تستخدم مع بعض المواد الاخرى ككواشف لتمييز السكريات الأحادية الجزيئة السداسية الكربون الكيتونية مثل الفركتوز عن الأحادية الجزيئة السداسية الكربون الالديهايدية مثل الكلوكوز وكذلك للكشف عن وجود الحمض الاميني التيروزين لكونه الحمض الاميني الوحيد الذي يحتوي على الفينول.

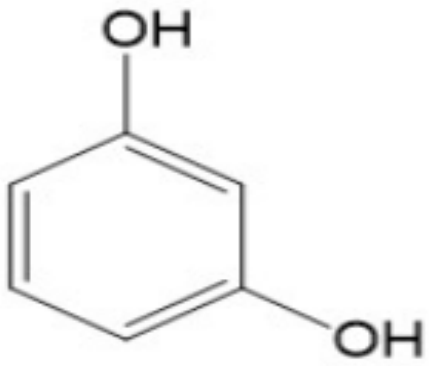
قائمة المحتويات

العنوان	رقم الصفحة
الملخص	أ
قائمة المحتويات	ب
المبحث الاول: نظرة عامة	
المقدمة	1
استخدامات الريسورسينول	2
انتاج الريسورسينول	4
مخاطر الريسورسينول	5
المبحث الثاني: تفاعلات الريسورسينول	
تفاعلات الرسورسينول	7
المركبات ذات الصلة	12
تحضير الكواشف	13
الاستنتاجات	16
المصادر	17

المبحث الاول
نظرة عامة

المقدمة

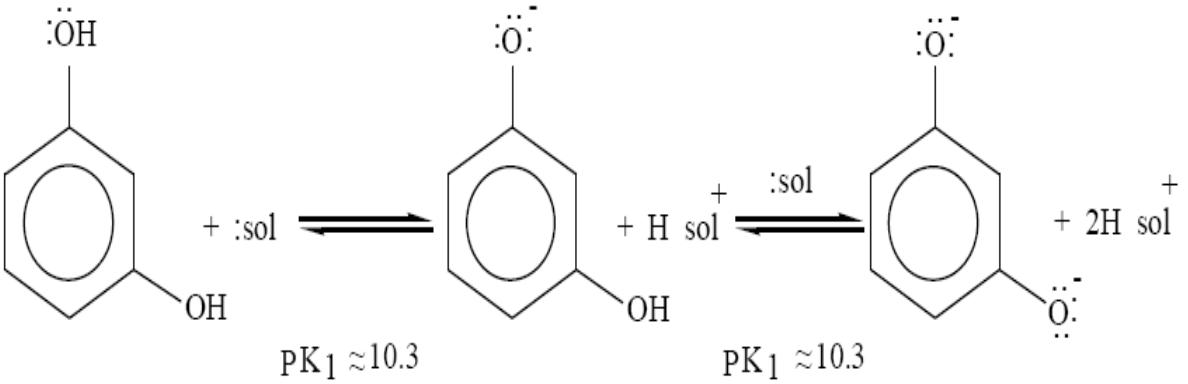
الريسورسينول (أو الريسورسين) مركب عضوي بالصيغة الكيميائية $C_6H_6O_2$ ، وهو واحد من ثلاثة ايزومري بنزينديول 1،3 ايزومر (أو ميتا ايزومر). و يعرف ايضا باسم ثنائي هيدروكسي البنزين Dihydroxybenzene وهو مركب صلب بلوري أبيض اللون يصبح لونه زهريا عند تعرضه للضوء أو الهواء أو عند ملامسته للحديد. وزنه الجزيئي 110.11 جرام/مول وكثافته 1.272 جرام/سم^3 ودرجة انصهاره تتراوح ما بين 109–111 درجة سيليزية ودرجة غليانه 277 درجة سيليزية وهو قابل للذوبان في الماء والكحول والإيثر والجلسرين وقليل الذوبان في الكلوروفورم [1].



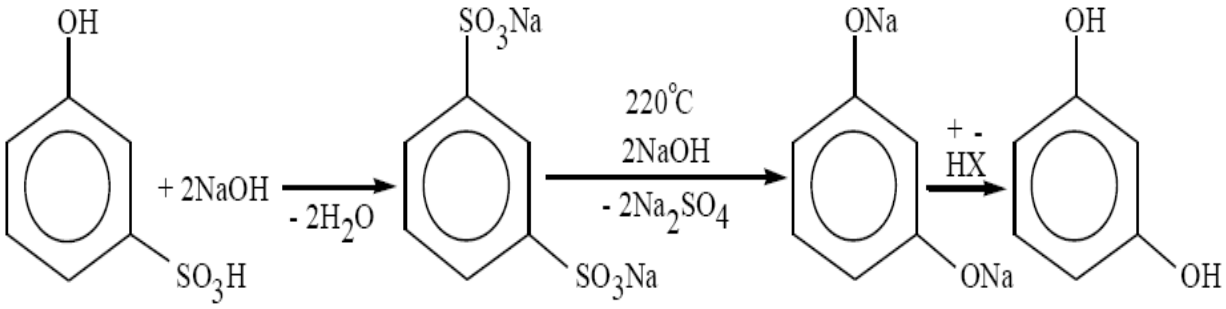
يعد الكيميائي النمساوي هاينريش هلاسيويتز (1825–1875) او من قام بالتحليل الكيميائي للريسورسينول وبدوره في التحضير الأول للريسورسينول جنبًا إلى جنب مع لودفيج بارث والذي نُشر عام 1864. ان الاسم الذي أوصى به الاتحاد الدولي للكيمياء

البحتة والتطبيقية (IUPAC) لهذا المركب الكيميائي هو 1-Benzene،diol-3 ، وسمي الريسورسينول بهذا الاسم بسبب اشتقاقه من صمغ الراتينج الأمونيا ولعلاقته بالمادة الكيميائية الأورسينول [2].

يعتبر الريسورسينول من الاحماض الضعيفة ثنائية القاعدة



ويحضّر الريسورسينول بالانصهار القلوي لحمض بنزن ثنائي السلفونيك 1، 3:



استخدامات الريسورسينول

الريزورسينول مركب فينولي يستخدم في صناعة الراتنجات والبلاستيك والأصباغ والأدوية والعديد من المركبات الكيميائية العضوية الأخرى. فتفاعل الريزورسينول مع الفورمالديهايد ينتج راتنجات تستخدم لجعل الحرير الصناعي والنايلون قابلين للتشريب

بالمطاط وكمادة لاصقة. و كمادة كيميائية وسيطة ، يتم تحويل ريسورسينول إلى الأصباغ والأدوية. كما أن الريزورسينول يدخل في مجال صناعة التصوير ومستحضرات التجميل. و في الطب يستخدم خارجيا في المراهم والمستحضرات كمضاد للفطريات [3].

والريسورسينول عبارة عن مادة كيميائية فينولية توجد في الأدوية الجلدية، وتستخدم في العديد من التطبيقات الصناعية (مثل التصوير الفوتوغرافي، والدباغة، وتصنيع الإطارات)، وتوجد في الشعير المحمص، والدبس المعلب، والمواد اللاصقة، وصبغات الشعر، ومستحضرات التجميل. تؤدي رواسب الفحم والصخر الزيتي إلى مستويات أعلى من الريسورسينول في مياه الشرب [4].

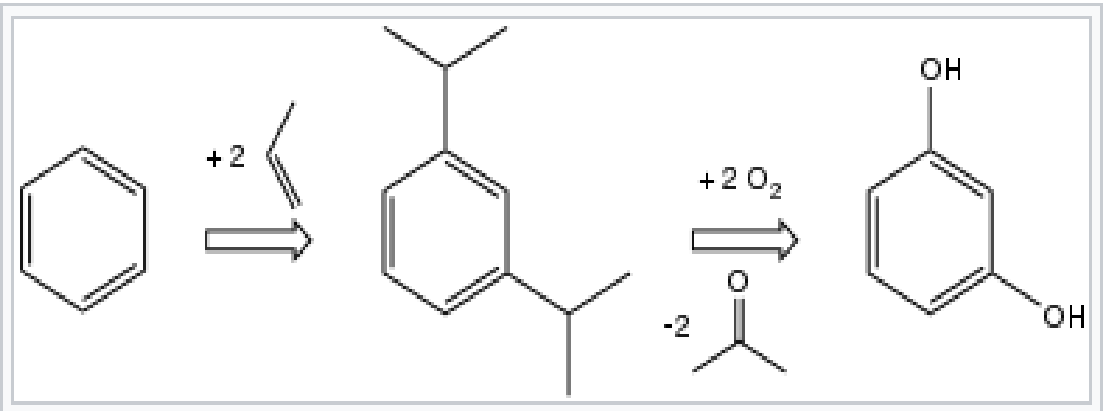
وفي المجال طبي فان الريسورسينول موجود علاجات حب الشباب الموضعية التي لا تستلزم وصفة طبية بتركيز 2٪ أو أقل، وفي العلاجات الموصوفة بتركيزات أعلى Monoacetylresorcinol ، ($C_6H_4(OH)(O-COCH_3)$)، يستخدم تحت اسم euresol في التهاب الغدد العرقية القيحي مع وجود أدلة محدودة تظهر أنه يمكن أن يساعد في حل الآفات. الريسورسينول هو أحد المكونات النشطة في منتجات مثل Resinol و Vagisil و Clearasil . في الخمسينيات وأوائل الستينيات من القرن الماضي، استخدمه الجيش البريطاني على شكل معجون يوضع مباشرة على الجلد. أحد هذه الأماكن حيث تم تقديم هذا العلاج للجنود المصابين بحب الشباب المزمن والتي لم تكن دائما ناجحة. ويستخدم 4-Hexylresorcinol كمخدر موجود في معينات الحلق، ويستخدم أيضاً في مكافحة أمراض السرطان [5، 6].

وكذلك يستخدم الريسورسينول في الصناعات الكيميائية كمادة خام لإنتاج الألوان الاصطناعية والفلورسين وراتنجات الريسورسينول والفورمالديهايد والمذيبات والمثبتات والملدنات وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية للبلاستيك، ومن بيه هذه الاستخدامات كل ما يأتي [7]:

- في الكيمياء التحليلية، يتم استخدامه في دراسات قياس الألوان. بمساعدتها، يتم تحديد محتوى الزنك والرصاص والكربوهيدرات والفورفورال واللجنين وما إلى ذلك.
- في صناعة المطاط.
- في صناعة الفراء، كصبغة للفراء.
- الحصول على المتفجرات.

انتاج الريسورسينول

يتم إنتاج الريسورسينول في عدة خطوات من البنزين، بدءًا من الديال ألكلة بالبروبيلين لإعطاء 1،3–ثنائي أيزوبروبيل بنزين. وبعد الأكسدة وإعادة ترتيب هوك لهذا الأرين غير المستبدل يعطي الأسيتون والريسورسينول [8].



الريسورسينول مادة كيميائية باهظة الثمن يتم إنتاجها في مواقع قليلة جدًا حول العالم (حتى الآن من المعروف أن ثلاثة مصانع تجارية فقط تعمل: في الولايات المتحدة وألمانيا واليابان)، وبالتالي فهي العامل الحاسم في تكلفة المواد اللاصقة. توجد العديد من الطرق الإضافية لانتاج الريسورسينول. فقد تم إنتاجه سابقًا عن طريق نزع الكبريت من البنزين متبوعًا بالتحلل المائي لـ 1-3- ديسلفونات. تم التخلص من هذه الطريقة لأنها تولد الكثير من النفايات المحتوية على الكبريت. يمكن أيضًا إنتاج Resorcinol عند ذوبان أي عدد كبير من الراتنجات (مثل galbanum و asafoetida) مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو عن طريق تقطير مستخلص برازيليوود [9].

مخاطر الريسورسينول

أظهرت الدراسات التي أجريت على الحيوانات تأثيرًا متضاربًا للريسورسينول على وزن الغدة الدرقية ووظيفتها، وتدعم بعض الدراسات التأثير الجيتروجيني للريزورسينول ولكن فقط عند التعرض لمستويات عالية وباستمرار، إما من خلال التعرض اليومي عن طريق الفم أو الإعطاء تحت الجلد بجرعة عالية جدًا مرتين يوميًا. لم تظهر الدراسات التي أجريت على البشر الذين تعرضوا مهنيًا للريسورسينول أي تأثير على وظيفة الغدة الدرقية. يأتي الدعم الوبائي لتأثير الغدة الدرقية للريزورسينول في البشر من البيانات التي تظهر مستويات أعلى من الريسورسينول في مياه الشرب في المناطق ذات الانتشار المرتفع لتضخم الغدة الدرقية مقارنة بالمناطق المجاورة ذات الانتشار المنخفض لتضخم الغدة الدرقية ولكن مستويات اليود البولي مماثلة. ومع ذلك، فإن هذا مرتبك من خلال العديد من

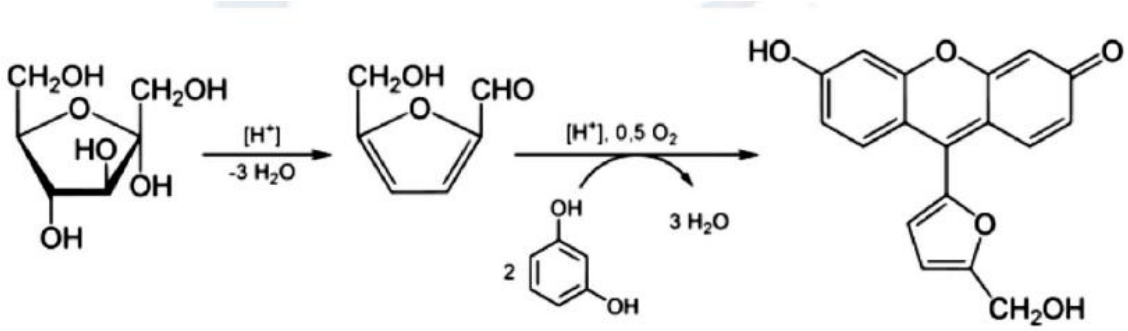
الاختلافات الأخرى في مجموعات الدراسة ومياه الشرب الخاصة بهم مما يحول دون أي استنتاجات مؤكدة. هناك العديد من التقارير عن حالات قصور الغدة الدرقية و / أو تضخم الغدة الدرقية الناتج عن الاستخدام الموضعي طويل الأمد للأدوية المحتوية على الريسورسينول على مناطق واسعة من الجسم بجرعات عالية للغاية (>30 مجم / كجم / يوم)، خاصة عند تطبيقها على مناطق مفتوحة، تقرحات أو تقرح، تضخم الغدة الدرقية وقصور الغدة الدرقية يتم حلها عند التوقف عن تناول الريسورسينول في هذه الحالات مما يبعث على الاطمئنان، أن تطبيق الجرعة القياسية للأدوية المحتوية على الريسورسينول على الجلد السليم لا يبدو أنه يؤثر على وظيفة الغدة الدرقية [10].

المبحث الثاني
تفاعلات الريسورسينول

تفاعلات الريسورسينول

تفاعلات الهدرجة الجزئية للريسورسينول تعطي ثنائي هيدروكورسينول، المعروف أيضًا باسم 1.3-سيكلوهيكسادينون. فهو يقلل من محلول Fehling ومحاليل الفضة الأمونيا. لا يشكل راسبًا بمحلول أسيتات الرصاص كما هو الحال مع بيروكاتيكول الأيزومري. يلون كلوريد الحديد (III) محلوله المائي باللون البنفسجي الداكن، ويترسب ماء البروم ثلاثي البرومورسينول. هذه الخصائص هي التي تمنحه استخدامه كعامل تلوين في تجارب كروماتوغرافيا معينة. يختزل أملغم الصوديوم إلى ثنائي هيدرورسورسين والذي عند تسخينه من 150 إلى 160 درجة مئوية بمحلول هيدروكسيد الباريوم المركز يعطي حمض بيتا أسيتيل بيوتريك. عند انصهاره مع هيدروكسيد البوتاسيوم ينتج الريسورسينول الفلوروجلوسين والبيروكاتيكول والديريسورسينول. يتكثف مع الأحماض أو كلوريدات الحمض في وجود عوامل التجفيف إلى الأوكسي كيتونات. فعلى سبيل المثال، مع كلوريد الزنك وحمض الخليك الجليدي عند 145 درجة مئوية فإنه ينتج ريساسيتوفينون $(HO)_2C_6H_3COCH_3$. ومع أنهيدريدات الأحماض ثنائية القاعدة فإنه ينتج الفلورسين. عند تسخينها بكلوريد الكالسيوم – الأمونيا حتى 200 درجة مئوية ، فإنها تنتج ميتا ديوكسيديفينيل أمين [11].

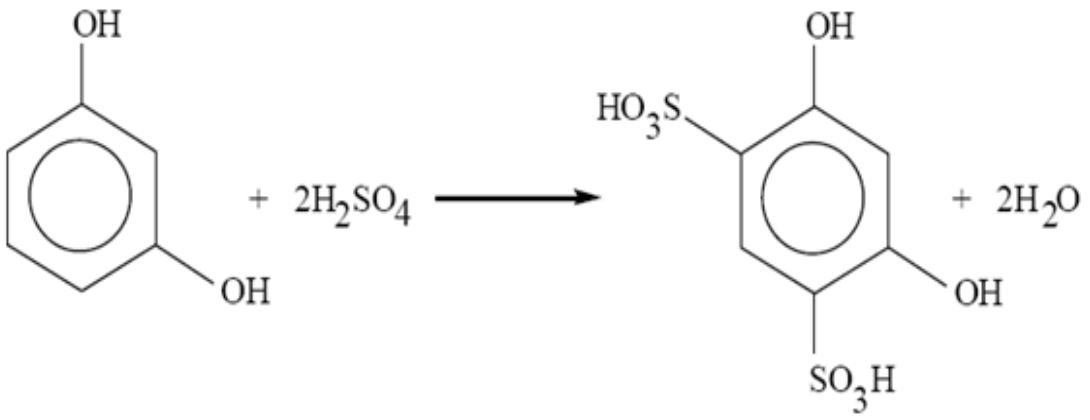
يتفاعل الريسورسينول مع مركب الفورفورال لغرض التمييز بين السكريات الاحادية الكيتونية والالدهيدية، اذ يتشكل نتيجة هذا التفاعل محلول ذو لون احمر غامق يدل على وجود الكيتوهكسوزات، وكما موضح في التفاعل الاتي [12].



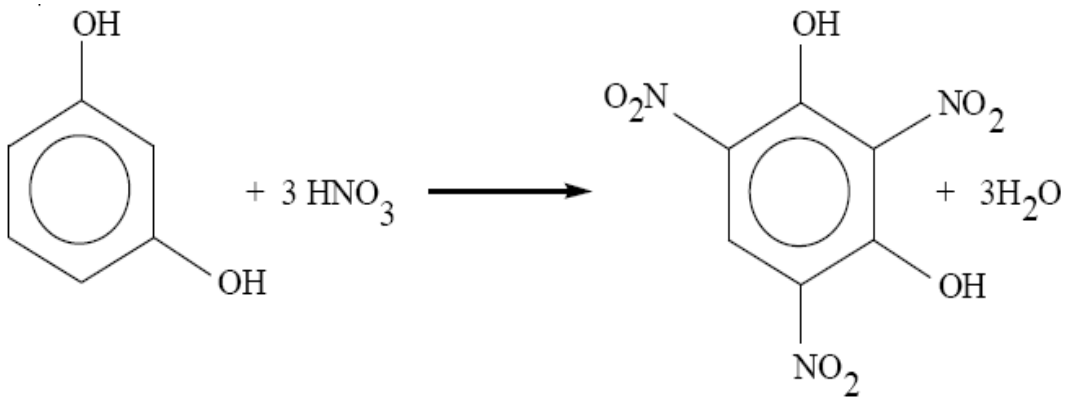
تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية:

يتفاعل الريسورسينول بشدة وذلك بسبب التنشيط المضاعف للمجموعتين OH حيث تنشط المواقع 2، 4، 6 وبصورة خاصة الموقعين 4، 6 الأقل إعاقة من الناحية الفراغية وتكون القمة 5 مثبطة. ومن الامثلة على هذه التفاعلات ما يأتي [12، 13]:

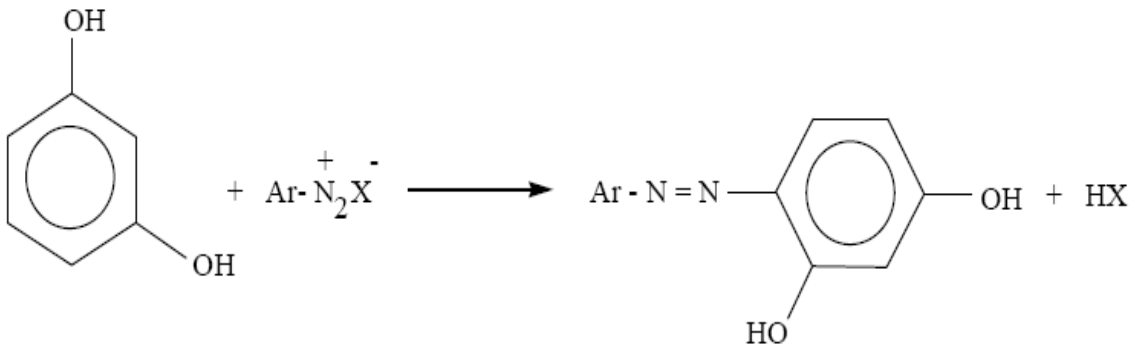
1. تؤدي سلفنة الريسورسينول بحمض الكبريت إلى الحصول على حمض الريسورسينول ثنائي السلفونيك 4، 6:



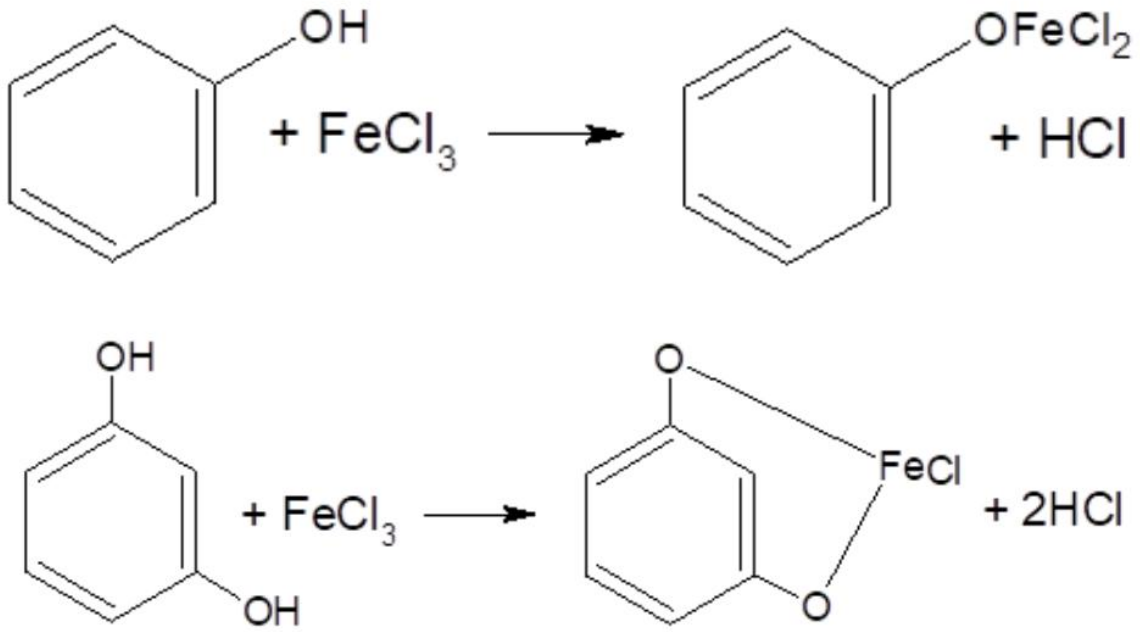
يؤدي تفاعل النترجة إلى الحصول على 2 ,4 ,6 – ثلاثي نترو الريسورسينول:



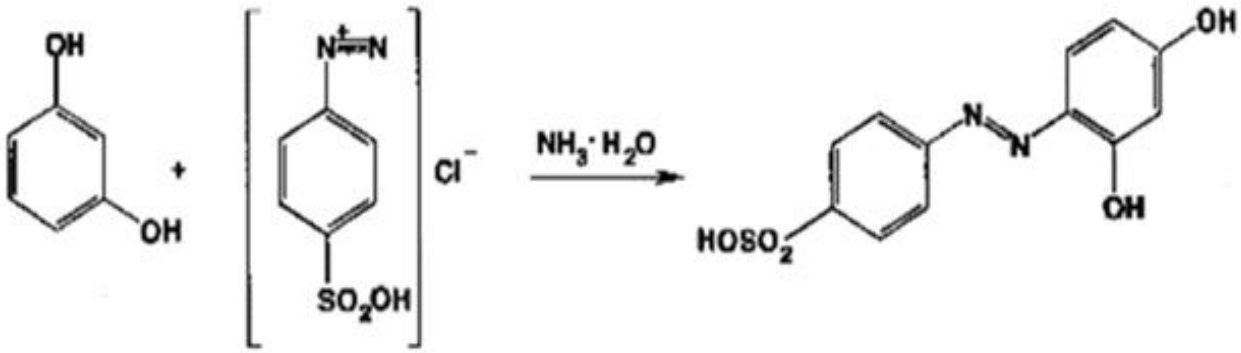
2. يتفاعل الريسورسينول مع أملاح اليازونيوم (تفاعل تزاوج) ليعطي مركبات آزو ملوّنة.



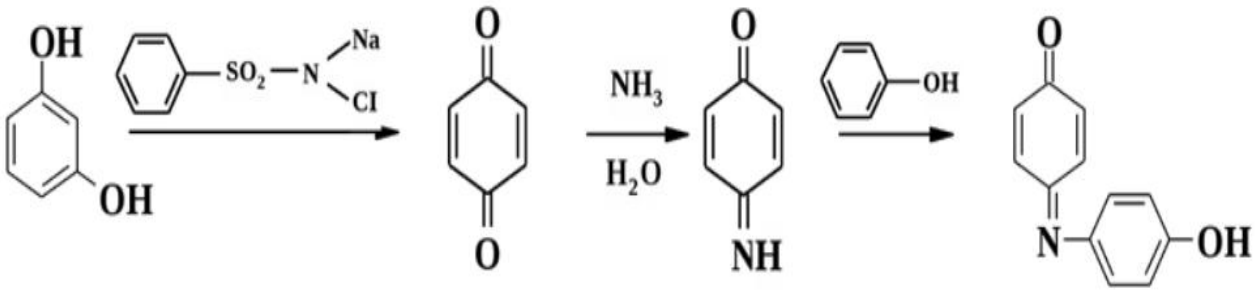
3. **تفاعل معقد مع أيونات الحديد (III).** يعتمد على خصائص هيدروكسيل الفينول لتكوين مركبات معقدة قابلة للذوبان، غالبًا ما تكون ملونة باللون الأزرق (الفينول) أو البنفسجي (ريزورسينول، حمض الساليسيليك)، وغالبًا ما تكون حمراء (الصوديوم – PASK) والأخضر (الكينوسول ، الأدرينالين). يرجع تكوين المعقدات وبالتالي لونها إلى كمية الهيدروكسيل الفينول، وتأثير المجموعات الوظيفية الأخرى وتفاعل الوسط



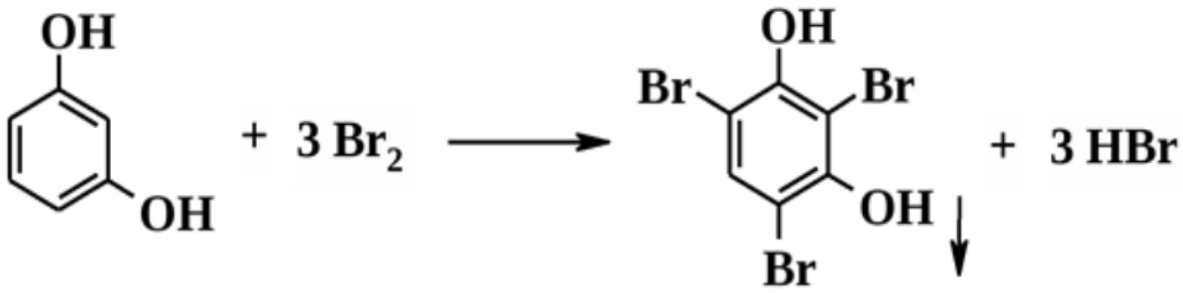
4. **تفاعل تكوين مركبات الأوكيازو:** هذا رد فعل لوني حساس للغاية يمكن أن يحدث اقتران azo أيضًا في الموضع o فيما يتعلق بالهيدروكسيل الفينولي. يشكل الريسورسينول صبغة فراء ريزورسينول:



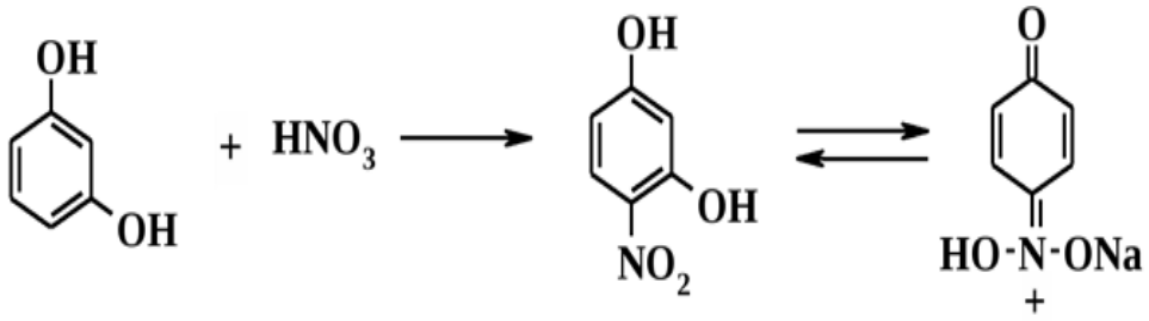
5. **تفاعلات الأكسدة.** عندما تتأكسد الفينولات، يتم الحصول على خليط من المواد الملونة. لذلك، عند التعرض للهيبوكلوريت أو الماء البرومي في وجود الأمونيا، تتشكل الكينونات والكينونيمينات والإندوفينول.



6. **تفاعلات الاستبدال (بماء البروميك وحمض النيتريك):** تعتمد التفاعلات على قدرة الفينولات على البروم والنترات بسبب استبدال ذرة الهيدروجين المتنقلة في مواضع أورثو وبارا. تترسب مشتقات البروم على شكل راسب أبيض، بينما مشتقات النيترو صفراء.



الراسب الأبيض ريسورسينول



تلوين أصفر

المركبات ذات الصلة

يوجد عديد من المركبات ذات الصلة بالريسورسينول ومنها [14، 15].

1. **ريسازورين ($C_{12}H_7NO_4$)**: الذي تم الحصول عليه عن طريق عمل حمض النيتروز على الريسورسينول ، يشكل بلورات صغيرة حمراء داكنة ذات مظهر معدني مخضر عندما يذوب في حامض الكبريتيك المركز ويتم تسخينه إلى 210 درجة مئوية ، ينتج عن صب المحلول في الماء راسب من ريسوروفين.
2. **أوكسيفينوكسازون ($C_{12}H_7NO_3$)**: وهو غير قابل للذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في حمض الهيدروكلوريك الساخن المركز، وفي محاليل القلويات الكاوية.
3. **Thioresorcinol**: يتم الحصول عليها عن طريق عمل الزنك وحمض الهيدروكلوريك على الفوقية كلوريد.
4. **benzenedisulfonyl**: يذوب عند 27 درجة مئوية ويغلي عند 243 درجة مئوية.

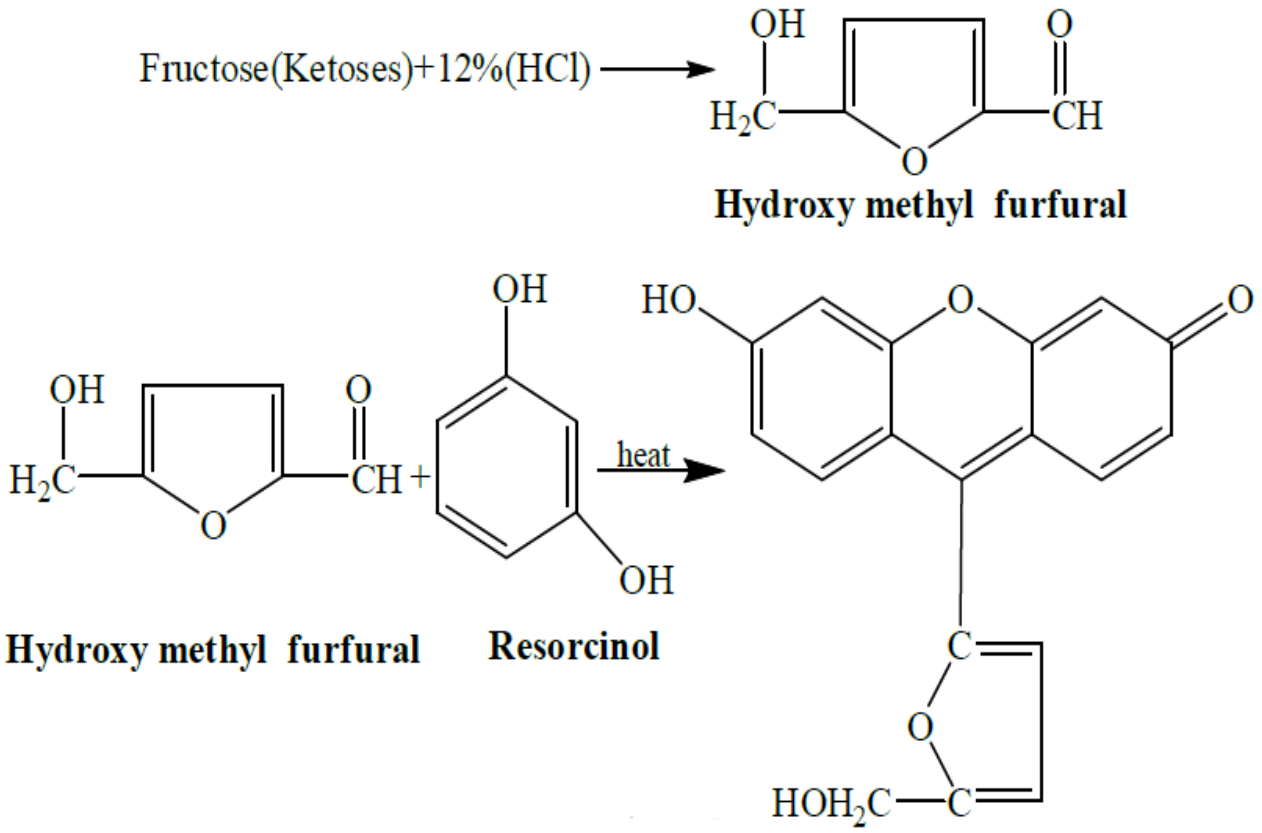
5. **حمض ريزورسينول ديسولفونيك** $(HO)_2C_6H_2(HSO_3)_2$: هو كتلة مائلة يتم الحصول عليها عن طريق عمل حمض الكبريتيك على الريسورسين. قابل للذوبان في الماء والإيثانول بسهولة.

تحضير الكواشف

يستخدم الرسورسينول في تحضير بعض الكواشف ومنها [16، 17]:

كاشف سيلفانونف

يستخدم هذا الكاشف لتمييز السكريات الأحادية الجزيئة السداسية الكربون الكيتونية مثل الفركتوز عن الأحادية الجزيئة السداسية الكربون الالديهايدية مثل الكلوكوز. ويعد هذا الكشف مفيداً عند الكشف عن الـ (Ketoses) مثل الفركتوز، ومماثلاً لمولش حيث استبدل فيه H_2SO_4 بحامض HCL (12% , 3N) ومادة الفانفثول بمادة الريسورسينول. ويحضر كاشف سيلفانوف من (0.05 %) ريسورسينول في3N HCl (0.5g ريسورسينول في 100 مل حامض الهيدروكلوريك 12%). وتتم العملية كالاتي: تضاف قطرتان من محلول السكر الى 1 ml من الكاشف ويرج الخليط . ثم يوضع في حمام مائي مغلي Boiling water bath ولمدة (10 min) حتى يظهر اللون الاحمر.



Red complex

2. كاشف ميلون

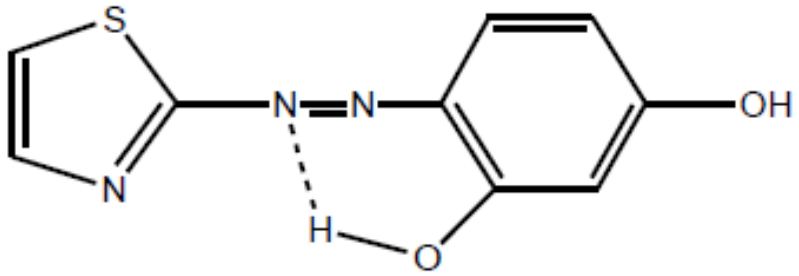
يستخدم للكشف عن وجود الحمض الاميني التيروزين لكونه الحمض الاميني الوحيد الذي يحتوي على الفينول. وتتم العملية من خلال تفاعل مجموعة الهيدروكسي فينيل في الحمض الاميني التيروزين مع كاشف ميلون فيتكون راسب بنب محمر من املاح الزئبق.

وتتكون المواد الاولية اللازمة لعملية الكشف هذا من محاليل تيروزين، ارجينين، تربتوفان، البيومين، جيلاتين، ريسورسينول، كاشف ميلان، وانابيب اختبار. وتتم العملية من خلال الخطوات الاتية:

1. نضع في كل انبوب 1 ml من محلول الاختبار.
2. نضيف 1 ml من كاشف ميلون على كل انبوب.
3. نحرك الانابيب جيداً ثم نضعها في حمام مائي يغلي لمدة دقيقتين (مع الحذر).

3. كاشف TAR

تمكن العالم (Busev) في النصف الثاني من القرن الماضي من تحضير الكاشف TAR من تفاعل محلول كحولي للريسورسينول مع محلول ملح الديازونيوم للمركب 2- امينو ثيازول في محيطه الحامضي. ويعتبر هذا الكاشف من الأمثلة البسيطة لمركبات الثيازول أزو. ان الصيغة الكيميائية لهذا الكاشف هي:



4-[(2'-Thiazolylazo)]Resorcinol (TAR)

الاستنتاجات

1. الريسورسينول مادة كيميائية باهظة الثمن، يتم إنتاجها في مواقع قليلة جدًا حول العالم.
2. يستخدم الريسورسينول في العديد من المجالات مثل صناعة الادوية والمواد الكيميائية.
3. يستخدم مع مواد اخرى للكشف عن السكريات الاحادية والحمض الاميني.
4. يجب تجنب التعرض للريسورسينول بكميات كبيرة وباستمرار لانه قد يسبب مشكال في الغدة الدرقية.
5. يتفاعل مع العديد من المواد لتكوين مركبات معقدة متعددة الاستخدامات.

المصـــــــــــادر

[1] Raj B. Durairaj. Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications. Springer Science & Business Media, 2005.

[2] راج ب (2005)، الريسورسينول، الكيمياء والتكنولوجيا والتطبيقات . Springer Science & Business Media

[3] بوير ، ي. جيميك ، جي بي (2010). "قشور الريسورسينول كعلاج ذاتي ممكن للعقيدات المؤلمة في التهاب الغدد العرقية القيحي ."الأمراض الجلدية السريرية والتجريبية، 35(1)، ص 36-40.

[4] K. W. Schmiedel, D. Decker (2012). "Resorcinol". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.

[5] ويبرمان ي، براج د، ليتزنر ب (2019)، "التهاب الغدد العرقية القيحي: مراجعة سريعة

[6] سيديرا ك، باتسافودي إي (2014). "مثبطات HSP90: التطور الحالي وإمكانية علاج السرطان ."براءات الاختراع الحديثة لاكتشاف الأدوية المضادة للسرطان، 9(1)، ص 15.

[7] Department of the Army Technical Manual ،TM-9-1300-214 (Washington ،DC: Department of the Army ،1984) ،p. 7-12.

[8] بيزا وميتال (2010)، مواد لاصقة للخشب

[9] Myer J. (1897). "Notiz über die Umwandlung von Aminen in Phenole" Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft . 30 (3): 2568–2569.

[10] Christensen, Lars Porskjær (2018), "Polyphenols and Polyphenol-Derived Compounds From Plants and Contact Dermatitis", Polyphenols: Prevention and Treatment of Human Disease, Elsevier, pp. 349–384,

[11] Mekler, A. B.; Ramachandran, S.; Swaminathan, S.; Newman, Melvin S. (1961). "Methyl-1,3-Cyclohexanedione". Org. Synth. 41: 56.

[12] Traub, M. C.; Hock, C. (1884). "Ueber ein Lakmoid". Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 17 (2): 2615–2617.

[13] Suzuki, Y (1999). "Structures of 5-alkylresorcinol-related analogues in rye". Phytochemistry. 52 (2): 281–289.

[14] بيامونتي ، ماساتشوستس ؛ فان دي ووتر ، ر. أرندت ، جي دبليو ؛ سكانيفين ، ر. بيريه ، د. لي ، دبليو- سي. (2010). "بروتين الصدمة الحرارية 90: مثبطات في التجارب السريرية ."مجلة الكيمياء الطبية، 53(1)، ص 3-17.

[15] ويسلسكي ، ف (1871) "Neue Derivate des Resorcins" (مشتقات جديدة من الريسورسينول)، 4، 32-33.

[17] Q.F.Hu , G.Y.yang , Z.T.H.uang and J.Y.Y.in ; Talanta , 58 (2002) 467.

[18] A.I.Busev , V.M.Ivanov and L.S.Krysina ; Vest . Mosk . Univ. , Ser. Khim., 23, (1968), 80.