البـــاب الخامـــس
الآلكانـــات

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الخـــامس

الآلكانـــــــــات

مقدمــــــة :

الالكانات من الهيدروكربونات المشبعة أي بها روابط فردة والصيغة العامة لها هي C_nH_{2n+1} . وتعتبر الالكانات مواد عضوية بسيطة وليس بهـــا مجموعة وظيفية ويمكن أن يرمز لها بالصيغة المختصرة **R-H** .

تسمية الالكانات :

وضع الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية قواعد عامة لتـــسمية المركبات العضوية الموجودة أو التي قد تصنع مستقبلاً ، وعند تسمية مركب عضوي وليكن من الالكانات يجب إتباع القواعد التالية :

أولاً : يطلق اسم الكان على أي هيدروكربون مشبع أي تكون نهايـــة الاســـم (أن) حسب عدد ذرات الكربون في الجزئ .

مثال ذلك : عـــ – بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$

عـــ – بنتان $CH_3CH_2\,CH_2CH_2CH_3$

عـــ – هكسان $CH_3CH_2\,CH_2\,CH_2CH_2CH_3$

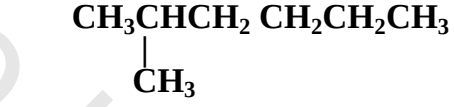
ثانياً : بالنسبة للالكانات المتفرغة ، فإن الهيدروكربون ذو أطـــول ســـلسلة كربونية متصلة يعتبر المركب الأساسي .

مثال ذلك : 3 – ميثيل هبتان

$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH\,CH_3$
 |
 CH_2
 |
 CH_3

obeikandl.com

3 – ميثيل هبتان وليس **5** – ميثيل هبتان وكذلك ليس **2** – ايثيل هكسان .

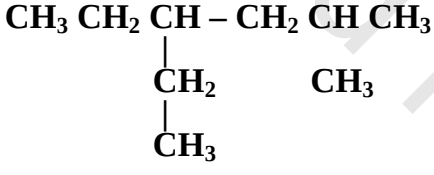


3 – ميثيل هكسان و ليس **5** – ميثيل هكسان

ثالثـــاً : ترقم السلسلة الكربونية المختارة ابتداء من الطـــرف الأقـــرب إلـــى المتفرع .

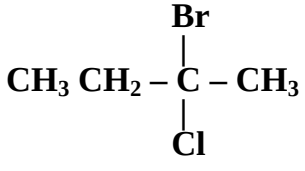
رابعاً : تعطي لكل ذرة أو مجموعة تفرع اسماً ورقماً . ويحدد الرقم موقـــع التفرع على السلسلة . وعند كتابة الاسم يرسم خط قصير يسبق اسم المجموعة يتبع ذلك الاسم الأساسي للمركب .

خامساً : إذا تكرر وجود ذرة أو مجموعة في حالة تفرع علـــى السلـــسلة ، فتعطي كل واحدة منها رقماً واسماً يحدد موقعها واسمها على السلسلة الكربونية . مثال ذلك :

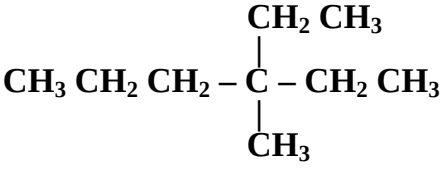


4 – ايثيل – **2** – ميثيل هكسان

سادساً : إذا تكرر وجود ذرتي أو مجموعتي تفرع مختلفتين على نفـــس ذرة الكربون ، يتكرر كتابة الرقم مع كل ذرة أو مجموعة : مثال ذلك :

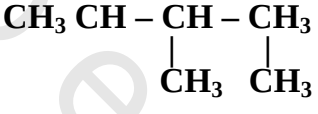


2 – برومو – **2** – كلوروبيوتان

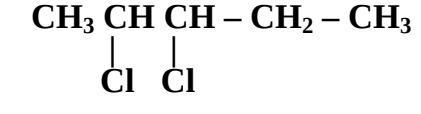


3 – ايثيل – **3** – ميثيل هكسان

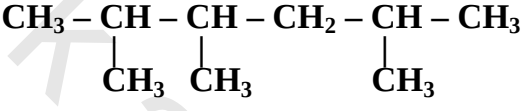
سابعاً : إذا تكرر وجود ذرات أو مجموعات تفرغ متماثلة أكثر من مرة فتعطي لها أرقاماً بالإضافة إلى ذلك تكتب هكذا ثنائي أو ثلاثي أو رباعي ، وذلك لتبين عدد المرات التي تكرر حدوثها ومثال ذلك :



2 ، 3 – ثنائي ميثيل بيوتان

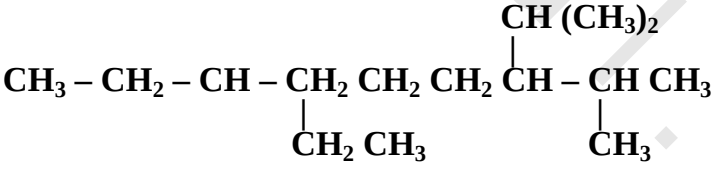


2 ، 3 – ثنائي كلوروبنتان



2 ، 3 ، 5 – ثلاثي ميثيل هكسان

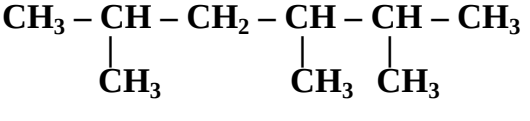
ثامناً : في حالة وجود مجموعات تفرغ مختلفة ، فيتم ترتيبها أبجدياً طبقاً لأبجدية اللغة الانجليزية ، فمثلاً : تكون بيوتيل قبل ايثيل ، ومجموعة ميثيل قبل بروبيل . مثال ذلك :



7 – ايثيل – 3 – ايسوبروبيل – 2 – ميثيل تونان

تاسعاً : إذا وجد تفرغات على جانبي السلسلة وهما على بعد متساوي من الطرفين ، فيختار الجانب الذي يعطي الرقم الأصغر للمجموعة التالية .

مثال ذلك :



5,3,2 – ثلاثي ميثيل هكسان

obeikandl.com

مجموعات الكيل Alkyl Groups

يطلق اسم " مجموعة الكيل " على كل مجموعة تفرغ اشتقت من الكان نزعت منه ذرة هيدروجين .ولا يوجد لمثل هذه المجموعات وجود مستقل لكنها تعتبر وحدات بنائية تساعد في تسمية المركبات العضوية .

فمثلاً عند انتزاع ذرة هيدروجين من جزئي ميثان فإن المجموعة الناتجة تسمى " ميثيل " ، وتسمى مجموعة " ايثيل " عند انتزاع ذرة هيدروجين من جزئ الايثان : مثال ذلك :

$$CH_4 \xrightarrow{-H} -CH_3 \qquad CH_3CH_3 \xrightarrow{-H} CH_3CH_2-$$

ميثان — مجموعة ميثيل — إيثان — مجموعة ايثيل

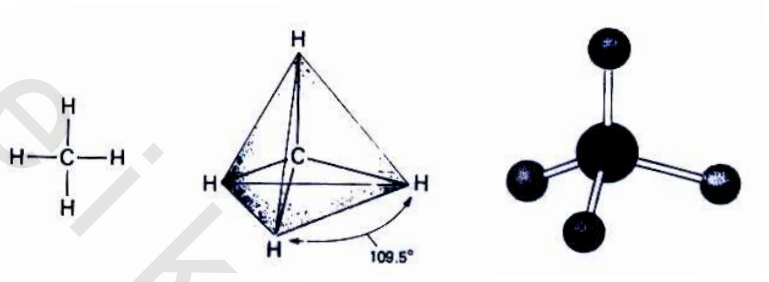
ويبين الجدول التالي مجموعات الالكيل الأكثر شيوعاً والمشتقة من الالكانات الأربعة وهي ميثان إلى بيوتان ، والمستخدمة في تسمية المركبات العضوية .

الصيغة	اسم المجموعة
$-CH_3$	ميثيل .
$-CH_2CH_3$	ايثيل .
$-CH_2CH_2CH_3$	ع- بروبيل .
$-CH(CH_3)_2$	ايسوبروبيل .
$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	ع- بيوتيل .
$-CHCH_2(CH_3)_2$	ايسوبيوتيل .
$-CH(CH_3)CH_2CH_3$	ث- بيوتيل " ثانوي " .
$-C(CH_3)_3$	ثا- بيوتيل " ثلثي " .

obeikandl.com

شكـــل الالكانـــــات :

يعتبر جزئيي الميثان والايثان العضوان الأولان في سلسلة الالكانات ونلاحظ أن شكل جزئي الميثان كما يلي :



وكما نري رباعي هرمي وأن جميع زواياه تساوي °109.5 . كما أن شكل جزئ الايثان هرمي رباعي وزواياه تساوي مثيلاتهـــا فـــي الميثـــان ، وبزيادة ذرات الكربون في السلسلة يمكن تكوين الأعضاء المتلاحقة لسلـــسلة الالكانات مثل بروبان وبيوتان وبنتان وهكذا . مثال ذلك :

$CH_3CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

بروبان بيوتان بنتان

ويمكـــن كتابـــة الـــصيغ البنائيـــة المكثفـــة لجزئـــي البيوتـــان والبنتان والالكانات اللاحقة بصيغة أكثر اختصاراً فمـــثلاً يحتـــوي جزئـــي البنتان على ثلاث مجموعات ميثلين في وســـط السلـــسلة يمكـــن تجميعهـــا وكتابتها كما يلي :

$CH_3(CH_2)_3CH_3$, $CH_3(CH_2)_4CH_3$

بنتان هكسان

ويوضح الجدول التالي الأسماء والصيغ الجزيئيـــة وكـــذلك الـــصيغ البنائية المكثفة .

الأسماء والصيغ الجزئية والصيغ البنائية المكثفة للالكانات العشرة الأولى

الصيغة البنائية	الصيغة الجزئية	الاسم	عدد الايسومرات
CH_4	CH_4	ميثان	1
CH_3CH_3	C_2H_6	إيثان	1
$CH_3CH_2CH_3$	C_3H_8	بروبان	1
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	C_4H_{10}	بيوتان	2
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	C_5H_{12}	بنتان	3
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	C_6H_{14}	هكسان	5
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	C_7H_{16}	هبتان	9
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	C_8H_{18}	اوكتان	18
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	C_9H_{20}	نونان	35
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	C_0H_{22}	ديكان	75

وسميت المركبات الأربعة الأولى بأسماء شائعة لا تخضع لنظام معين . أما أسماء الالكانات اللاحقة فتتكون أسمائها من مقطعين الأول – يدل على ذرات الكربون أما المقطع الثاني (ان) فينسب إلى الالكان كما سبق ، فمثلاً تحتوي جزيئات البنتان والهكسان والهبتان على خمس وست وسبع ذرات كربون على التوالي .

ويبين الجدول السابق أن كل الكان يختلف عن الذي يسبقه وكذلك الذي يسبقه وكذلك الذي يتبعه بمجموعة ميثلين (CH_2) . فمثلاً يزيد الايثان عن الميثان بمجموعة ميثلين ويقل عن البروبان بنفس الوحدة – وكذلك البروبان يزيد عن الايثان بنفس الزيادة .

ولذا فإنه حيثما وجدت سلسلة من المركبات يختلف كل عضو فيها عن الذي بعده أو قبله بمقدار أو بوحدة ثابتة ، فإن تلك السلسلة يطلق عليها السلسلة التتابعية : **(Homologous Series)** ويسمى كل عضو من أعضائها بمتتابع : **(Homolog)** .

<u>الأسماء المتداولة للالكانات :</u>

بالرغم من دقة قواعد التسمية المنهجية التي أقرها الاتحاد الدولي للكيمياء ، فإن استخدام الأسماء الشائعة لا يزال معمولاً به لسهولة استخدامها ولأسباب تاريخية .

فبدءاً من البيوتان ، تستخدم " عـ " **(عادي) (Normal)** للإشارة إلى الالكانات المستقيمة غير المتفرعة . أما ايزو **(Iso)** فتعني أن إحدى نهايات سلسلة متواصلة منتهية بمجموعة **$(CH_3)_2CH$-** كذلك فإن نيو **(Neo)** تعني أن إحدى نهايات سلسلة كربونية متصلة منتهية بمجموعة **$(CH_3)_3C$-** أمثلة كما يلي :

عـ بيوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$

ايسوبيوتان

$$CH_3CHCH_3$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad CH_3$$

عـ بنتان $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

ايسوبنتان

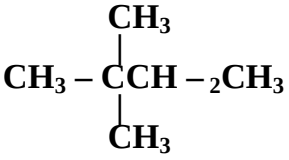
$$CH_3CHCH_2CH_3$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad CH_3$$

عـ هكسان $CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_3$

ايسوهكسان

$$CH_3CHCH_2CH_2CH_3$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad CH_3$$

obeikandl.com



نيو هكسان

الخواص الطبيعية للالكانات :

يبين الجدول التالي أن الأفراد الأربعة الأولى في سلسلة الالكانات هي عبارة عن غازات . أما الالكانات التي تحتوي على خمس ذرات كربون حتى سبعة عشر ذرة فتكون سوائل . أما ما تعدى ذلك فتكون مواد صلبة – وينطبق هذا على الالكانات المستقيمة أو المتفرغة .

عدد ذرات الكربون	الاسم	درجة الانصهار °م	درجة غليان °م	الكثافة عند 20°م
1	ميثان	−182	−164	غاز
2	إيثان	−183	−88	غاز
3	بروبان	−190	−42	غاز
4	بيوتان	−138	0	غاز
5	بنتان	−130	36	0.626
6	هكسان	−95	69	0.659
7	هبتان	−95	98	0.684
8	أوكتان	−57	126	0.703
9	نونان	−51	151	0.71_18
10	ديكان	−30	174	0.730
11	أونديكان	−26	196	0.740
12	دوديكان	−10	216	0.749
13	ترايديكان	−5	243	0.756
14	تيتراديكان	6	253	0.763
15	بنتاديكان	10	270	0.769

obeikandl.com

والالكانات مركبات غير قطبية حيث تكــون قــوى التجــاذب بــين الجزيئات قوى ضعيفة ، ولذا فإن للالكانات درجات غليان منخفضة بالمقارنة مع بقية المركبات العضوية ذوات الأوزان الجزيئية القريبة لها .

وترتفع درجات غليان الالكانات بازدياد منتظم وكلمــا زادت ذرات الكربون ، كما تنخفض درجات غليان الالكانات المتفرعــة عــن مثيلاتهــا المستقيمة . كما بالجدول التالي :

المركب	درجة غليان (°م)	درجة انصهار (°م)
عــ- بنتان	**36**	**-130**
2- ميثيل بيوتان	**28**	**-160**
2،2 ثنائي ميثيل بروبان	**9.5**	**-20**

ولا ترتفع درجــات انــصهار الالكانــات بطريقــة منتظمــة كمــا وجدنا في درجات غليان الالكانــات ، ولكنهــا ترتفــع تــدريجياً كلمــا زاد الوزن الجزيئي ، وبسبب قطبيتها المتدينــة وعــدم قــدرتها علــى إنــشاء روابط هيدروجينية فإن جميع الالكانات لا تذوب في الماء ، لكنهــا تــذوب في المذيبات العضوية ، مثل الكلوروفورم والبنزين وغيرها .

ولأن الكثافة النوعية للالكانات أقل من 1 جــم / مــل فــإن جميــع الالكانات تطفو فوق الماء . أما سايكلو الكانات ، فالأربعة الأفــراد الأولــى غازات وبقية المتتابعات فسوائل ، وتزاد درجات الانصهار بازدياد الــوزن الجزيئي وتكون أعلى من نظيراتها في الالكانات غير الحلقية . أما الكثافــة والذائبية في الماء فلا تختلف كثيراً عن مثيلاتها الالكانات العادية .

طرق تحضير الالكانات :

1- اختزال أو هدرجة الالكينات أو الالكاينات :

تختزل الالكينات أو الالكاينات إلى الكانات بواسطة الهيدروجين في وجود عامل فلزي مساعد مثل النيكل أو البلاديوم أو البلاتينوم :

$$CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\ CH = CH\ CH_3 \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\ CH_2 - CH_2\ CH_3$$

4- ميثيل - 2 - بنتين　　2- ميثيل نيتان

$$HC \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3\ CH_3$$

اسيتيلين　　إيثان

2- صهر ملح صوديومي لحمض عضوي :

عند تسخين أملاح الصوديوم لأحماض اليفاتية في وجود الجير يتم فقد CO_2 وإعطاء الكان بذرة كربون أقل من الحامض :

$$CH_3\ COO\ Na \xrightarrow[CaO]{NaOH} CH_4 + Na_2\ CO_3$$

3- من هاليدات الالكيل :

تختزل معظم هاليدات الالكيل إلى الالكانات المقابلة بتأثير سبيكة من النحاس والزنك في الكحول الايثيلي أو حمض **HCl** كما يلي :

$$2RI + Zn \xrightarrow{H^+} 2R - H + Zn\ I_2$$

$$2CH_3\ CH_2\ I + Zn \longrightarrow CH_3\ CH_2\ CH_2\ CH_3 + Zn\ I_2$$

كما يمكن استخدام الهيدروجين وعامل حفاز لاختزال هاليدات الالكيل :

$$R - X + H_2 \xrightarrow[OH^-]{Pd/C} R - H + HX$$

opelkanal.com

كما تختزل يوديدات الالكيل بحمض هيدرويوديك والفوسفور عند ضغط عال ودرجة حرارة مرتفعة كما يلي :

$$CH_3.CH_2\,I + HI \xrightarrow{P} CH_3\,CH_3 + I_2$$

4- من كواشف جرينيارد :

تتفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنيسيوم في الأثير الجاف لنحصل على كاشف جرينيارد الذي يتفاعل مع جزئ آخر من هاليد الكيل أو يعالج في الماء لنحصل على الكانات مختلفة :

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} RM_g - X \xrightarrow{H_2O} R - H + Mg(OH)X$$

$$RM_g - X \xrightarrow{RX} R - R + Mg\,X_2$$

5- تفاعـــل فورتز :

تعالج هالديات الكيل (وتفضل اليوديدات) بالصوديوم في وجود الأثير الجاف حيث يتحد جزيئان من الهاليد ليتكون الكان :

$$2R - X + 2Na \longrightarrow R - R + 2NaX$$

$$2\,CH_3I + 2Na \longrightarrow CH_3\,CH_3 + 2\,Na\,I$$

وعند تفاعل جزيئين غير متماثلين من هاليدات الكيل ، ينتج مخلوط من الالكانات :

$$CH_3I + CH_3CH_2I + 2Na \longrightarrow \underset{\text{إيثان}}{CH_3CH_3} + \underset{\text{بيوتان}}{CH_3CH_2CH_2CH_3}$$

$$+ \underset{\text{بروبان}}{CH_3\,CH_2\,CH_3}$$

6- تفاعل كولب :

يشمل التفاعل التحلل الكهربائي لمحاليل أملاح الأحماض فعند تحلل محلول خلات البوتاسيوم كهربياً يتكون الايثان حسب المعادلة التالية :

$$2\,CH_3COO\,K + 2\,H_2O \longrightarrow CH_3\,CH_3 + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$

وهذه الطريقة تشبه طريقة فورتز ، وكلاهما لا يصلح لتحضير الكانات ذات العدد الفردي من ذرات الكربون .

7- اختزال الكحولات والكيتونات والأحماض الكربوكسلية :

تختزل الكحولات أو الكيتونات أو الأحماض الكربوكسيلية بواسطة يوديد الهيدروجين والفسفور الأحمر في أنبوبة مغلقة بالتسخين عند ضغط عال وحرارة مرتفعة :

$$CH_3\,CH_2\,OH + HI \xrightarrow[150]{P} CH_3\,CH_3 + I_2 + H_3O$$

كحول ايثيلي — إيثان

$$CH_3\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,CH_3 + HI \xrightarrow[\text{تسخين}]{P} CH_3\,CH_2\,CH_3 + I_2 + H_2O$$

أسيتون — بروبان

$$CH_3\,COOH + HI \xrightarrow[\text{تسخين}]{P} CH_3\,CH_3 + I_2 + H_2O$$

حمض الخليك — إيثان

الخواص الكيميائية للالكانات :

تكون جميع الروابط في الالكانات من نوع سيجما سواء كانت بين كربون – كربون ، أو كربون – هيدروجين . وهذه الروابط خاملة لا تتم

obeikandl.com

معها التفاعلات إلا عند ظروف قاسية ، لذا فإن تفاعلات الالكانات محدودة ، ومع ذلك فالهيدروكربونات المشبعة تتفاعل مع الهالوجينات ومع الأكسجين .

1- الهلجنة :

إذا حفظ مخلوط من الميثان وغاز الكلور في غرفة مظلمة عند درجة الحرارة العادية لا يحدث أي تفاعل أما إذا تعرض المخلوط للضوء أو الحرارة فيبدأ التفاعل في الحال مصاحباً لحرارة ناتجة ، ويكون الناتج كلورو ميثان أو كلوريد الميثيل وغاز كلوريد الهيدروجين . كما يلي :

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{أو حرارة}]{\text{ضوء}} CH_3Cl + HCl$$

والتفاعل السابق هو تفاعل استبدال حيث تحل فيه ذرة كلور محل ذرة هيدروجين . وبالمثل يتكون كلورو ايثان أو كلوريد الايثيل ، نتيجة كلورة الايثان :

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CH_3CH_2 - Cl + HCl$$

كلورو إيثان

أما كلورة بروبان فيؤدي إلى تكون ناتجي : **1-** كلور بروبان . **2-** كلوروبروبان :

$$2CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2 + CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3 + 2\,HCl$$

بروبان **1-كلوروبروبان** **2-كلوروبروبان**

أي أن تفاعل مولين من غاز البروبان مع مول واحد من غاز الكلور يؤدي إلى تكون مولين من غاز **HCl** ومول واحد من مخلوط : **1-** كلوروبروبان . **2-** كلورو بروبان .

obeikandl.com

ويلاحظ أنه إذا سمح لكلوروميثان أن يتفاعل مع المزيد من غاز الكلور عند نفس ظروف تفاعل الهلجنة ، فإنه ينتج مخلوط من ثنائي وثلاثي ورباعي كلوروالميثان :-

$$CH_3 - Cl \xrightarrow[\text{ضوء}]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$$

رباعي كاوريد الكربون كلوروفورم كلوريد ميثلين

ولهذه النواتج المكلورة ودرجات غليان مختلفة ويمكن فصلها عن بعضها بواسطة عملية التقطير .

الأكسدة :

تتأكسد جميع الهيدروكربونات في وفرة من غاز الأوكسجين حيث تتكسر روابط كربون – كربون وروابط كربون – هيدروجين ، ويتحول الكربون إلى غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والهيدروجين إلى ماء ، كما تنتج كمية من الحرارة .

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow C_2 + 2H_2O$ ΔH = -212 كيلو سعر

$CH_3(CH_2)_3 + 8O_2 \longrightarrow 5\,CO_2 + 9H_2O$ ΔH = -833 كيلو سعر

ويتكون غاز أول أكسيد الكربون أو الناتج عند الاحتراق غير الكامل للهيدروكربونات نظراً لقلة كمية الأكسجين كما يلي :

$$CH_4 + 3/2\,O_2 \longrightarrow CO + 2H_2O$$
$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$

وجود الالكانات واستخداماتها :

يعتبر البترول والغاز الطبيعي أهم مصدرين للالكانات ويتكون معظم الغاز الطبيعي من الميثان 80% والايثان 10% ومخلوط من عدة

obeikandl.com

الكانات أخرى مثل البروبان والبيوتان ، و2- ميثيل بروبان – ويتم فصل الايثان لتحويله إلى ايثلين الذي يستخدم في إنتاج البولي ايثلين المستخدم في صناعة البلاستيك .

والبترول سائل داكن اللون يحتوي على مخلوط معقد من مواد عديدة معظمها هيدروكربونات من ذرة كربون واحدة إلى أربعين ذرة ، بالإضافة إلى بعض الهيدروكربونات الحلقية الاليفاتية والاروماتية وكميات بسيطة من المركبات الاروماتية غير متجانسة الحلقة ومركبات كبريتية .

وللبترول والغاز الطبيعي أهمية كبرى في تيسيير دفة العالم الحديث وحضارته مثل وقود السيارات والطائرات والقطارات وتدفئة المنازل والمنشآت المختلفة وتقديم الوقود لمحطات إنتاج الكهرباء وإدارة عجلات المصانع – كما يعتبرا المصدر الأول آلاف المشتقات مثل الزيوت والشحوم والمبلمرات والأسمدة والمبيدات والمنظفات والمواد البلاستيكية مثل السجاد والملابس .

وتعمل صناعة تكرير البترول على إنتاج مشتقات مفيدة من البترول . وتشمل هذه عمليات فصل المكونات الكثيرة للبترول إلى أجزاء بسيطة وكذلك تحويل بعض المكونات إلى منتجات أخرى وذلك من خلال عملية التقطير الجزئي .

حيث يتم تسخين البترول الخام عند درجة حرارة **370** إلى **425**°م في وحدات أو أبراج التقطير ثم يتم فصل النواتج أو القطفات وكل قطفة تحتوي على مخلوط من الهيدروكربونات . كما يلي :

متوسط عدد ذرات الكربون	متوسط درجة الغليان (°م)	الناتـــــــج
$C_4 - C_2$	20>	غاز (بروبار، بيوتان ، 2- ميثيل بروبان ، تحول عند ضغط مرتفع إلى سائل وتستخدم كوقود :
$C_6 - C_5$	30 – 60	أيثر بترولي (مذيبات)
$C_7 - C_6$	60 – 90	ليجروين (نفثا خفيفة) الكانات اليفاتية .
$C_{12} - C_6$	85 – 200	جازولين (نفثا) هيدروكربونات حلقية مثل: البنزين والتولوين والزايلين
$C_{15} - C_{12}$	200 – 300	كيروسين (وقود) وقود الطائرات .
$C_{18} - C_{15}$	300 – 400	تزيت الوقود (وقود الديزل) .
$C_{24} - C_{16}$	< 400	زيوت تشحيم وزيوت وقود داخلية .
أكثر من C_{24}	لا متطاير	قار (أسفلت) .

ولما كانت نسبة الناتج من وقود السيارات وهو الجازولين التي يـتم الحصول عليها نتيجة لعملية التقطير الجزئي بسيطة حوالي **20%** من برميل نفط خام ونتيجة لزيادة الطلب على الجازولين فقد بدأ التفكير يتجه نحو زيادة نسبة الجازولين المستخلصة من النفط الخام .

وكذلك نحو تحويل بعض الأجزاء الأثقل إلى هيدروكربونات يمكـن استخدامها كوقود للسيارات . ومن العمليات المستخدمة نحو تحقيق هذا الهدف ما يلي : التكسير الحراري والتكسير الحفزي والالكلة والأيسومرة والتكرير .

وتشمل عمليتي التكسير الحراري والحفزي تحويـل الالكانـات ذات السلسلة الطويلة ودرجات الغليان المرتفعة إلى الكانات (أو الكينات) قصيرة السلسلة فمثلاً : يتكسر أوكتان إلى مركبات أصغر تكون لها درجات غليـان

في حدود **200°م** تستخدم كوقود وقد يحدث أن تتكسر السلسلة في مكان آخر أو يحدث تفحم أو تكوين الهيدروجين كما تدل التفاعلات التالية :

$$C_8H_{18} \rightarrow \begin{cases} C_6H_{14} + C_2H_4 \\ C_4H_{10} + CH_4 + C_2H_4 + C \\ C_8H_{10} + H_2 \end{cases}$$

ويفضل استخدام التكسير الحفزي لتفادي درجات الحرارة المرتفعة ويتم الحصول أيضاً من عمليتي التكسير على العديد من المنتجات البترولية مثل غاز الهيدروجين وبعض الالكينات مثل : الايثين ، والبروبين والبيوتين .

<u>أيسومرة الالكانات :</u>

يتم تحويل بعض الالكانات المستقيمة إلى الالكانات متفرعة في وجود كلوريد الألومنيوم اللامائي فمثلاً يتحول بنتان إلى أيسو بنتان وبذلك يرتفع الرقم الاوكتاني من **62** إلى **90** وهذا يعني تحسن في نوعية الوقود :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{AlCl_3} CH_3.CH(CH_3) - CH_2.CH_3$$

كما يسمى هذا التحويل بالتماثل الايسوميري .

<u>الالكلة :</u>

عبارة عن تفاعل الكان والكين في وجود حفاز حمضي لإنتاج الكان متفرع له رقم أوكتان كما يلي :

$$CH_3.CH(CH_3)_2 + H_2C=C(CH_3)_2 \xrightarrow{HF} CH_3.C(CH_3)_2\text{-}CH_2CH(CH_3)_2$$

أيزوبيوتان أيزوبيوتين أيزواوكتان

كما يمكن تسخين الكانات أو الكانات حلقية عند درجة حرارة 400° م وفي وجود البلاتينوم كعامل حفاز لتكوين مركبات أروماتية ذات رقم أو كتان عالي مثل تسخين الهيتان ليتحول إلى الطولوين .

وتختلف الالكانات في خواصها واستخدامها كوقود للسيارات فالالكانات المتفرعة تعتبر أكثر صلاحية كوقود من الالكانات المستقيمة . كما أن نوعية الوقود لا تعتمد على المحتوى الحراري وحسب ولكنها تعتمد أيضاً على معدل الاحتراق في آلة الحرق الداخلي للسيارة .

ويعتبر الرقم الاوكتاني مقياساً لنوعية الوقود ، فكلما ارتفعت قيمة الرقم زادت جودة الوقود والعكس صحيح . ويعتبر مركب **4,2,2** – ثلاثي ميثيل بنتان (أيسو أوكتان) أكثرها صلاحية وأعطى الرقم الاوكتاني 100 (مائة) كما وجد أن مركب هبتان وقود سئ يحدث ضربات كثيرة عند احتراقه وأعطى الرقم الاوكتاني صفراً .

وفيما يلي الرقم الاوكتاني في البعض الهيدروكربونات ، حيث يتراوح الرقم الاوكتاني في الوقود السيارات المستخدم حالياً بين 87 – 95% حيث يضافي مثل رباعي ايثيل الرصاص بكميات حفزية لرفع الرقم الاوكتاني .

الكانات غير متفرعة	الرقم الاوكتاني	الكانات متفرعة	الرقم الاوكتاني
بروبان	122	2 – ميثيل بيوتان	93
بيوتان	94	ميثيل سايكلوبنتان	91
بنتان	62	ميثيل سايكلوهكسان	75
هكسان	25	تولوين	103
أوكتان	-19	3,2,2- ثلاثي ميثيل بيوتان	116
		4,2,2- ثلاثي ميثيل بيوتان	100

113	كيومين (ايزوبروبيل بنزين)		

كما تضاف مادة **2,1**– ثنائي برومو إيثان إلى الوقود لمنع ترسب أكسيد الرصاص في آلات السيارات حيث يتم التخلص منه في هيئة بروميد رصاص عند درجة حرارة الاحتراق :

$$Et_4Pb + BrCH_2 - CH_2Br + 16O_2 \longrightarrow Pb\,Br_2 + 10CO_2 + 12H_2O$$

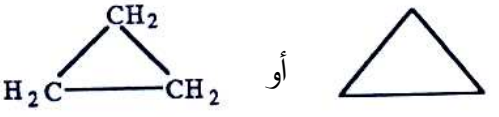
ويمكن الحصول على وقود ذات رقم اوكتاني عال وخال من الرصاص وذلك باستخدام الكانات متفرعة مخلوطة ببعض المركبات الاروماتية . ويعني هذا زيادة بعض الأعباء المالية على محطات تكرير البترول وزيادة قيمة الوقود على المستهلكين .

الالكانات الحلقية :

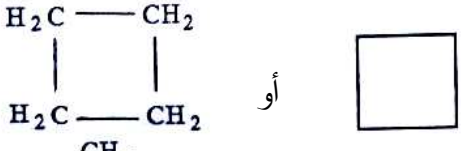
وهي هيدروكربونات حلقية تكون فيها ذرات الكربون على هيئة حلقة ثلاثية أو رباعية أو خماسية أو سداسية ، لها الصيغة العامة C_nH_{2n} .

التسمية :

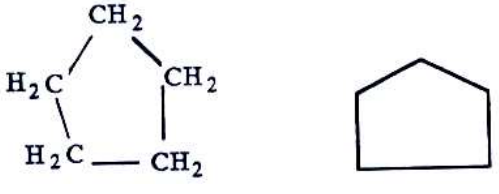
تطبق قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء عند تسمية الالكانات الحلقية كما هو الحال بالنسبة للالكانات ذات السلاسل المفتوحة . وتستخدم البادئة " سايكلو " أو النهاية " حلقي " عند التسمية :



سايلكلو بروبان أو بروبان حلقي

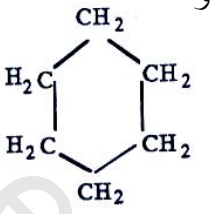


سايلكو بيوتان أو بيوتان حلقي



سايكلو بنتان أو بنتان حلقي

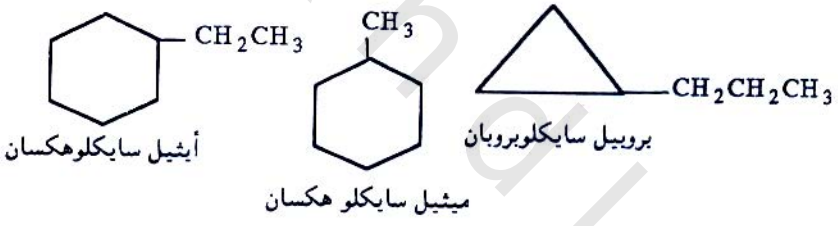
أو



سايكلو هكسان أو هكسان حلقي

أو

وللتبسيط فإن الالكانات الحلقية ترسم بطريقة أشكال هندسية . فيرسم مثلث لسايكلوبروبان ومربع لسايكلو بيوتان وخماسي وسداسي الشكل لسايكلو بنتان وسايكلو هكسان على التوالي . وإذا وجدت تفرعات في الالكانات الحلقية فإنها تسمى كمشتقات الكيل كما يلي :

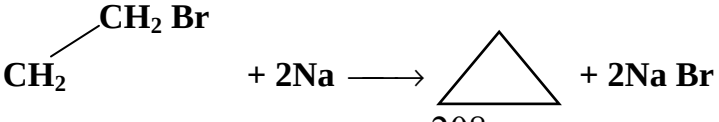


طرق تحضير الالكانات الحلقية :

تحضر الالكانات الحلقية بإحدى الطرق التالية :

(1) من الهاليدات الثنائية :

عند معالجة الهاليدات الثنائية الطرفية بفلز الصوديوم أو الخارصين في الميثانول تتكون الالكانات الحلقية :

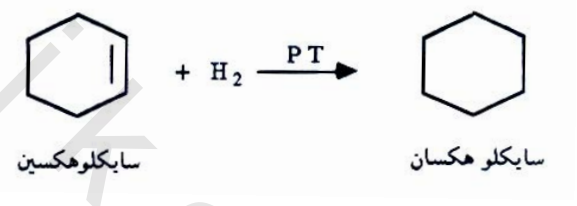


obeikandl.com

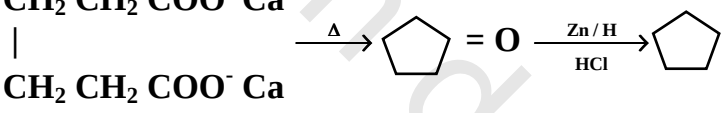
$\diagdown CH_2\ Br$ سايكلو بروبان

(2) من هدرجة سايلكو الكينات :

تختزل سايكلو الكينات في وجود هيدروجين وفلز النيكل ، في محلول كحولي عند درجة حرارة **25**°م وواحد ضغط جوي لتعطي سايكلو الكانات .



(3) من أملاح الكالسيوم للأحماض ثنائية الكربوكسيل :



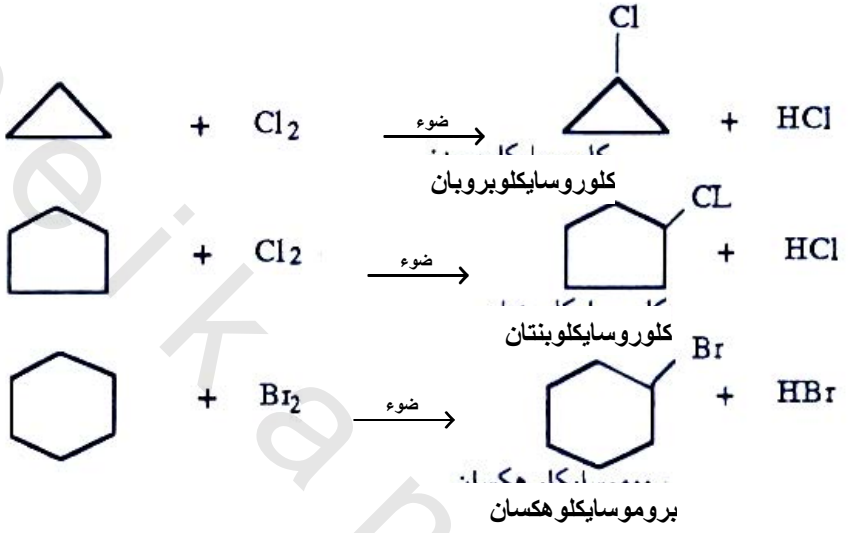
عند تسخن أملاح الكالسيوم للأحماض ثنائية الكربوكسيل يتكون كيتون حلقي الذي يمكن اختزاله إلى سايكلو الكان .

الخـــواص الكيميائيـــة :

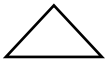
تتفاعل الالكانات الحلقية التي تشتمل على خمس ذرات كربون أو أكثر بالاستبدال . أما سايكلو بروبان وسايكلو بيوتان فإنهما يتفاعلان مع بعض المتفاعلات لتفتح الحلقة وتعطي نواتج إضافة .

(1) الاستبدال بالكلور أو البروم :

تتفاعل الالكانات الحلقة مع الكلور أو البـــروم فـــي وجـــود ضـــوء الشمس لتعطي نواتج إبدال .

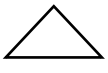


الإضافة لسايكلو بروبان :



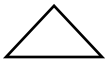
$\xrightarrow{Br_2}$ **$BrCH_2 - CH_2 - CH_2Br$**

1 ، 3 ثنائي بروموبروبان



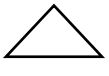
$\xrightarrow{HI}$ **$CH_3 - CH_2 - CH_2 I$**

1- بوروبروبان



$\xrightarrow[N_1]{N_2}$ **$CH_3 - CH_2 - CH_3$**

بروبان

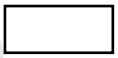


$\xrightarrow{H_2O/H^+}$ **$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$**

1 – بروبانول

obeikandl.com

ويرجع سهولة كسر حلقة سايكلو بروبان إلى التوتر العـــالي الـــذي يعاني منه هذا الجزئ وبالتالي يؤدي إلى ضعف رابطة كربونات كربـــون الحلقية وكسرها .

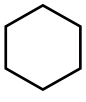


$$+ H_2 \xrightarrow[100]{Ni} CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_3$$

سايكلو بيوتان **بيوتان**

<u>الأكســـــــدة :</u>

تتأكسد الالكانات الحلقية عند تسخين محلـــول قلـــوي لبرمنجنيـــات البوتاسيوم لتعطي أحماضاً ثنائية الكربوكسيلية :



$$\xrightarrow[OH^-]{KM_NO_4} \begin{matrix} CH_2\,CH_2\,COOH \\ | \\ CH_2\,CH_2\,COOH \end{matrix}$$

حمض الاديبيك

obeikandl.com

" الأسئلـــــــة "

1) ارسم البناءات المحتملة لمشتقات ثنائي كلورو :

أ: عـــ– بيوتان ب– أيسوبيوتان

2) اكتب الصيغ البنائية للمركبات التالية :

أ– **3,3,2,2**– رباعي ميثيل بنتان . ب– **3,2**– ثنائي ميثيل بيوتان .

ج– **5,4,4,3**– رباعي ميثيل هبتان .

د– **4**– ايثيل – **4,3**– ثنائي ميثيل هبتان .

هـ– **5,2**– ثنائي هكسان . و– **1**– كلورو – **2** – ميثيل بروبان

ز– **2,1**– ثنائي برومو – **2** – ميثيل بروبان .

3) ارسم الصيغ البنائية واكتب الأسماء المنهجية لما يلي :

a) $(CH_3)_2 CH CH_2 CH_2 CH_3$ **b)** $CH_3 CH_2 CH_3$

c) $CH_3 CH_2 C(CH_3)_2 CH_2 CH_3$

d) $(CH_3 CH_2)_2 C(CH_3) CH_2 CH_3$

e) $CH_3 CH_2 CH(CH_3) CH(CH_2 CH_3) CH_2 CH_2 CH_3$

f) $(CH_3)_3 CCH_2 C(CH_3)_3$

g) $(CH_3)_2 CCl CH(CH_3)_2$

h)

$$CH_3 CH_2 CH(CH_3) CH_2 \underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} CH_2 CH_2 CH_3$$

4) تعرف على مركب واحد من المركبات التي في مسألة رقـــم **(1)** أو **(2)** والذي لديه :

أ– مجموعة أيسو بروبيل واحدة . ب– مجموعتي أيسو بروبيل .

obeikandl.com

جـ- مجموعة أيسو بيوتيل واحدة . د- مجموعة ثنائية بيوتيل واحدة .

هـ- مجموعة بيوتيل ثلثية .

5) رتب الهيدروكربونات التالية تنازلياً حسب درجة الغليان :

(أ) **3,3**- ثنائي ميثيل بنتان . (ب) عـــ- هبتان .

(ج) عـــ- بنتان . (د) **2**- ميثيل هكسان .

(هـ) **2**- ميثيل هبتان .

6) اكتب معادلات موزونة للتفاعلات الآتية :

أ- بروميد ايسوبيوتيل + مغنسيوم ثم التميؤ .

ب- كلوروبنزين + مغنسيوم ثم التميؤ .

جـ- بروميد بيوتيل ثلثي + مغنسيوم ثم التميؤ .

7) اكتب معادلات لتوضح كيفية تحضير عـــ- بيوتان من :

أ- **1**- بروموبيوتان . ب- **2**- بروموبيوتان . جـ- كلورو إيثان .

د- **1**- بيوتين . هـ- **2**- بيوتين . و- حمض بنتا نويك

ز- حمض بروبانويك .

obeikandl.com