### Crash Course for NEET 2020

# KEY NOTES ON Hydrocarbons

Biomentors Classes Online, Mumbai

NCERT Based - Very Important Points

## Method of preparation of alkane (अल्केन बनाने की विधि)

By hydrogenation of unsaturated hydrocarbons: (असंतृप्त हाइड्रोकार्बन के हाइड्रोजनीकरण से)

Alkane are obtained by hydrogenation of unsaturated hydrocarbon(alkene and alkynes) in presence of finely divided nickel at 473-573K. This is known as Sabatier and Senderen's reaction

473-573K पर सूक्ष्म विभाजित निकेल की उपस्थिति में असंतृप्त हाइड्रोकार्बन (अल्कीन और अल्काइन) के हाइड्रोजनीकरण द्वारा अल्केन प्राप्त किया जाता है। इसे सबटियर और सेंडरन की अभिक्रिया के रूप में जाना जाता है

$$C_nH_{2n} + H_2 \xrightarrow{Ni \text{ or Raney Ni, } \Delta} C_nH_{2n+2}$$
  
Alkene

$$C_nH_{2n-2} + 2H_2 \xrightarrow{Pt/C \text{ or } Pd/C \text{ or } Ni, \ \Delta} C_nH_{2n+2}$$
Alkyne

$$H_2C = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni, 523K} H_3C - CH_3$$
 Ethene

$$HC \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni, 573K} H_3C - CH_3$$
 Ethyne

In this Ni or Raney Ni or platinum and palladium absorbed over charcoal (Pt/C or Pd/C) or rhodium, ruthenium or  $B_2H_6$  in THF etc. are used as catalysts.  $PtO_2$  is known as **Adam's** catalyst.

These hydrogenation reactions are used in the manufacture of *vanaspati ghee* from edible vegetable oils (इन हाइड्रोजनीकरण अभिक्रियाओं का उपयोग खाद्य वनस्पति तेलों से वनस्पती घी के निर्माण में किया जाता है)

### Limitation (अस्विधा)

There is no unsaturated hydrocarbon contains only one carbon atom, hence this method cannot be used for the preparation of methane (कोई असंतृप्त हाइड्रोकार्बन में केवल एक कार्बन परमाणु नहीं होता है, इसलिए इस विधि का उपयोग मीथेन की तैयारी के लिए नहीं किया जा सकता है)

Preparation of alkane by the reduction of haloalkane (हैलोअल्केन) की अपचयन से अल्केन की निर्माण)

Haloalkanes undergo reduction with nascent hydrogen to form alkane

$$R - X + 2H \longrightarrow R - H + HX$$

The nasent hydrogen for reduction may be obtained by using any one of the following

- a) Zinc and dilute HCl
- b) Zinc and acetic acid
- c) Zinc-copper couple in ethanol
- d) Red phosphorus and hydrogen iodide

$$CH_3I + 2H \xrightarrow{\qquad} CH_4 + HI$$
Iodomethane methane 
$$C_2H_5I + 2H \xrightarrow{Zn+HCl \ or \ Zn-Cu/C_2H_5OH} H_3 \ C - CH_3 + HI$$
Iodoethane Ethane 
$$3C_2H_5I + 3HI \xrightarrow{423\ K} 3C_2H_6 + 3I_2$$

$$2P + 3I_2 \rightarrow 2PI_3$$

$$3C_2H_5I + 3HI + 2P \xrightarrow{\hspace{1cm}} 3C_2H_6 + 2PI_3$$
(red) Ethane
$$3C_2H_5Br + 2HI \xrightarrow{Red\ P,\ 423K} C_2H_6 + HBr + I_2$$

Thus the purpose of use of red phosphorus is to remove iodine (इस प्रकार लाल फास्फोरस के उपयोग का उद्देश्य आयोडीन निकालना है)

Primary and secondary haloalkane may be conveniently reduced with lithium aluminium hydride in dry organic solvent(शुष्क कार्बनिक विलायक में लिथियम एल्यूमीनियम हाइड्राइड के साथ प्राथमिक और द्वितीयक हैलोअल्केन को आसानी से अपचयन किया जा सकता है)

 $LiAlH_4$  is not useful for  $3^{\circ}$  which is converted into alkene. In such cases  $NaBH_4$  or TPH (Triphenyl tin hydride) is used

 $LiAlH_4$   $3^{\circ}$  के लिए उपयोगी नहीं है जिसे एल्केन में परिवर्तित किया जाता है। ऐसे मामलों में  $NaBH_4$  या TPH (ट्राइफेनिल टिन हाइड़ाइड) का उपयोग किया जाता है

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \downarrow & \downarrow \\ H_3C-C-CH_3 & \xrightarrow{LiAlH_4} & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow \\ Cl & \xrightarrow{2-Methylpropene} \\ \end{array}$$

### Preparation of alkane (अल्केन का निर्माण)

By electrolysis of sodium or potassium salts of fatty acids(Kolbe's method or Kolbe electrolysis) (सोडियम या पोटेशियम लवण के फैटी अम्ल के विद्युत अपघटन द्वारा (कोल्बे की विधि या कोल्बे विद्युत अपघटन)

In electrolysis of a concentrated aqueous solution of either sodium or potassium salts of saturated monocarboxylic acids yields higher alkane at anode(सोडियम या पोटेशियम लवण के एक सांद्र जलीय विलयन के विद्युत अपघटन में संतृप्त मोनोकारोक्सिलिक अम्ल एनोड पर उच्च अल्केन पैदा करते)

$$2RCOOK + 2H_2O \xrightarrow{electrolysis} R - R + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$
 
$$2CH_3COOK + 2H_2O \xrightarrow{electrolysis} CH_3 - CH_3 + 2CO_2 + 2KOH + H_2$$
 Potassium acetate

### Mechanism: (क्रियाविधि)

The formation of alkane follows free radical mechanism(अल्केन का गठन मुक्त मूलक क्रियाविधि का अन्सरण करता है)

$$CH_3COONa \leftrightharpoons CH_3COO^- + Na^+$$
  
 $2H_2O \leftrightharpoons 2OH^- + 2H^+$ 

#### At anode:

$$2CH_3COO^{-} + 2e^{-}$$
Acetate free radical
$$2CH_3COO^{-} + 2CH_3^{-} + 2CO_2 \uparrow$$
Methyl free radical

$$2CH_3$$
  $\longrightarrow$   $CH_3 - CH_3$ 

#### At cathode

Since the electrode potential of  $H^+$  ions is higher than that of  $Na^+$  ions, therefore  $H^+$  ions are preferentially discharged to produce  $H_2$  while  $Na^+$  ions remains in solution. Thus (क्योंकि  $H^+$  आयनों की इलेक्ट्रोड विभव  $Na^+$  आयनों की तुलना में अधिक है, इसलिए  $H^+$  आयनों  $H_2$  के रूप में डिस्चार्ज है, जबिक  $Na^+$  आयनों के विलयन में रहता है।

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2[H] \longrightarrow H_2$$

If a mixture of two salts  $R_1COOK$ , and  $R_2COOK$  are taken then hydrocarbon  $R_1-R_1$ ,  $R_2-R_2$  are also obtained. Esters, lower alkanes and alkene are also obtained as side products.

# Limitation (असुविधा)

- 1. This method is applicable for the preparation of only symmetrical alkane of the type R-R (यह विधि R-R प्रकार के केवल सममित अल्केन की तैयारी के लिए लागू है)
- 2. Methane cannot be prepared by this method (इस विधि से मीथेन तैयार नहीं किया जा सकता है)

## Clemmensen reduction (क्लेमनसेन अपचयन)

Aldehyde and ketones when reduced with amalgamated zinc and conc. HCl yield alkanes. This process is known as Clemmensen reduction.( एल्डिहाइड और कीटोन को जब अमलगमेटेड जिंक और सांद्र HCl के साथ अपचयन किया जाता है तब अलकन का उत्पन्न होता है ऐसे क्लेमनसेन अपचयन कहा जाता है)

$$C = O \xrightarrow{Zn-Hg} CH_2$$

$$CH_{3} \xrightarrow{C} CH + 4[H] \xrightarrow{Zn-Hg} CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} + H_{2}O$$
Ethanal Ethane

$$CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} + 4[H] \xrightarrow{Zn-Hg} CH_{3}CH_{2}CH_{3} + H_{2}O$$
Propanone CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

# Wolff-Kishner reduction(वोल्फ -किशनर अपचयन)

In this aldehyde and ketones can be reduce to hydrocarbons by heating in presence of excess of hydrazine and sodium alkoxide(base) (इस में एल्डिहाइड और कीटोन को हाइड्रोजीन और सोडियम एल्कोऑक्साइड (क्षार ) की अधिकता मात्रा की उपस्थिति में गर्म करके हाइड्रोकार्बन में अपचयन किया जा सकता है।)

$$R \to C = O \xrightarrow{H_2NNH_2} \xrightarrow{R} C = NNH_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} \xrightarrow{453K}$$
Ketone

 $R \to C = O \xrightarrow{H_2NNH_2} \xrightarrow{R} C = NNH_2 \xrightarrow{453K} \xrightarrow{Alkane} \xrightarrow{R} CH_2$ 
Alkane

### Chemical properties (रासायनिक गुण)

### Controlled oxidation(नियंत्रित ऑक्सीकरण)

Alkanes on heating with a regulated supply of dioxygen or air at high pressure and in the presence of suitable catalysts give a variety of oxidation products. (उच्च डाब डाईऑक्सीजन तथा वायु सतत प्रवाह के साथ उपयुक्त उत्पेरक के उपस्थिति में अल्केनों को गर्म करने पर कई प्रकार के ऑक्सीकारक उत्पाद बनते हैं)

(i) 
$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{Cu/523K/100atm} 2CH_3OH$$
  
Methano

(ii) 
$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{Mo_2O_3} A$$
  $HCHO + H_2O$   $Methanal$ 

(iii) 
$$2CH_3CH_3 + 3O_2 \xrightarrow{(CH_3COO)_2Mn} 2CH_3COOH$$
  
Ethanoic acid  
 $+ 2H_2O$ 

Alkanes having tertiary H atom can be oxidized to corresponding alcohols by potassium permanganate.(तृतीयक हाइड्रोजन (H )परमाणु वाले अलकन पोटैशियम परमैगनेट से ऑक्सीकृत होकर संगत अल्कोहल देता है)

#### Isomerisation (समावयवता)

n-Alkanes on heating in the presence of anhydrous aluminium chloride and hydrogen chloride gas isomerise to branched chain alkanes. (n अल्केन को निर्जल एल्युमीनियम क्लोराइड तथा हाइड्रोजन गैस की उपस्थिति में गरम करने पर उनके शाखित शृंखला वाले अलकानो में समवयविकृत हो जाते है)

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_3(CH_2)_4CH_3} \xrightarrow{\operatorname{Anhy.\ AlCl_3/HCl}} \\ n\text{-Hexane} \\ \operatorname{CH_3CH-(CH_2)_2-CH_3+CH_3CH_2-CH-CH_2-CH_3} \\ \mid \qquad \qquad \qquad \mid \\ \operatorname{CH_3} \qquad \qquad \qquad \operatorname{CH_3} \\ 2\text{-Methylpentane} \qquad \qquad 3\text{-Methylpentane} \end{array}$$

### Aromatization(ऐरोमैटीकरण)

$$\begin{array}{c|c} \operatorname{CH}_3 & \operatorname{CH}_2 & \operatorname{CH}_3 \\ \operatorname{CH}_2 & \operatorname{CH}_3 \\ \operatorname{CH}_2 & \operatorname{CH}_2 \\ \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} \operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3 \text{ or } \operatorname{V}_2\operatorname{O}_5 \\ \text{ or } \operatorname{Mo}_2\operatorname{O}_3 \\ \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} \operatorname{CH}_2 \\ \operatorname{CH}_2 \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} \operatorname{CH}_2 \\ \operatorname{CH}_2 \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} \operatorname{CH}_3 \\ \operatorname{T73K,} \\ \operatorname{10-20 \ atm} \end{array}} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \longleftarrow \end{array}$$

### Reaction with steam(भाप के साथ अभिक्रिया)

Methane reacts with steam at 1273 K in the presence of nickel catalyst to form carbon monoxide and dihydrogen.( मीथेन भाप के साथ निकल उत्पेरक के उपस्थिति में 1273 K पर गरम करने पर कार्बोन मोनोक्साइड तथा हाइड्रोजन देती है)

$$CH_4+H_2O \xrightarrow{Ni} CO+3H_2$$

Pyrolysis (ताप अपघटन)

## Physical properties of Alkane(अल्केन के भौतिक गुणधर्म)

- Alkanes are almost non-polar molecules because of the covalent nature of C-C and C-H bonds and due to very little difference of electronegativity between carbon and hydrogen atoms.(अल्केन अणुओ में C-C तथा C-H आबंध के सहसंयोजक गुण तथा कार्बन और हाइड्रोजन परमाणुओ विद्युत ऋणात्मकता बहुत कम अंतर के कारण लगभग सभी अल्केन अधुवीय होते हैं)
- 2. They possess weak van der Waals forces.( इनके मध्य दुर्बल वांडरवाल्स बल पाए जाते हैं)
- 3. They are colourless and odourless.( ये रंगहीन तथा गंदहीन होते हैं)
- 4. Due to the weak forces, the first four members,  $C_1$  to  $C_4$  are gases,  $C_5$  to  $C_{17}$  are liquids and those containing 18 carbon atoms or more are solids at 298 K.( दुर्बल बालो के कारण अल्केन श्रेणी के प्रथम चार सदश्य  $C_1$  से  $C_4$  तक गैस,  $C_5$  से  $C_{17}$  तक द्रव तथा  $C_{18}$  या उससे अधिक कार्बन युक्त अल्केन 298K पर ठोस होते हैं.

### Addition reaction of HBr to symmetrical alkenes (सममित अल्कीननो में HBr की योगज अभिक्रिया)

Addition reactions of HBr to symmetrical alkenes (similar groups attached to double bond) take place by electrophilic addition mechanism. (अल्कीननों में (जब द्विआबंध पर समान समूह जुड़े होते हैं ) HBr की योगज अभिक्रियाएँ इलेक्टानस्नेही योगज क्रियाविधि से संपन्न होती है)

$$CH_2 = CH_2 + H - Br \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Br$$

$$CH_3 - CH = CH - CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CHCH_3$$

Br

Addition reaction of HBr to unsymmetrical alkenes (Markovnikov Rule) (असममितअल्कीननो पर HBr का योगज (मार्कोनीकॉफ नियम)

### Mechanism(क्रियविधि)

1. Hydrogen bromide provides an electrophile, $H^+$ , which attacks the double bond to form carbocation as shown below (हाइड्रोजन ब्रोमाइड इलेक्ट्रानस्नेही  $H^+$  देता है, जो द्विआबंध पर आक्रमण करके नीचे दिए गए कार्बनधनायन बनाता है)

$$H_3\ddot{C}$$
— $CH$ = $CH_2$  + H—Br  
 $\downarrow H^+$   
 $\downarrow H_3C$ — $CH_2$ — $CH_2$  + Br  $\downarrow H_3C$ — $CH$ — $CH_3$  + Br (a) less stable (b) more stable primary carbocation secondary carbocation

2. The secondary carbocation (b) is more stable than the primary carbocation (a), therefore, the former predominates because it is formed at a faster rate. (दवितीयक कार्बधनायन, प्राथमिक

कार्बधनायन की तुलना में अधिक स्थायी होता है. अन्तः द्वितीयक कार्बधनायन प्रधान रूप से बनेगी कियोंकि यह शीघ्र निर्माण होता है)

3. The carbocation (b) is attacked by  $Br^-$ ion to form the product as follows (द्वितीयक कार्बधनायन में  $Br^-$ का आक्रमण से उत्पाद इस प्रकार होता है)

$$Br$$
 $H_3C$ — $CH$ — $CH_3$   $\longrightarrow$   $H_3C$ — $CH$ — $CH_3$ 
 $Br$ 
2-Bromopropane (major product)

Anti Markovnikov addition or peroxide effect or Kharash effect(प्रति मार्कोनीकॉफ योगज तथा परॉक्साइड प्रभाव अथवा खराश प्रभाव)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2\text{+HBr} \xrightarrow{\text{(C}_6\text{H}_5\text{CO)}_2\text{O}_2} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ & | \\ & \text{CH}_2\text{Br} \\ \\ \text{1-Bromopropane} \end{array}$$

## Mechanism(क्रियाविधि)

Peroxide effect proceeds via free radical chain mechanism as given below (परॉक्साइड प्रभाव, मुक्त मूलक श्रृंखला क्रियाविधि द्वारा होता है, जिसकी क्रियाविधि नीचे दी गयी है)

(ii) 
$$\overset{\bullet}{C}_6 H_5 + H - Br \xrightarrow{Homolysis} C_6 H_6 + \overset{\bullet}{Br}$$

(iii) 
$$CH_3$$
— $CH = CH_2 + \dot{B}r$ 
 $CH_3$ — $CH - \dot{C}H_2$ 
 $Br$ 
 $CH_3$ — $\dot{C}H - CH_2$ — $Br$ 
(a) (b)

(less stable primary free radical) (more stable secondary free radical)

(iv) 
$$CH_3 - \dot{C}H - CH_2Br + H - Br \xrightarrow{Homolysis}$$
  $CH_3 - CH_2 - CH_2Br + \dot{B}r$  (major product)

(v) 
$$CH_3 - CH - CH_2 + H - Br \xrightarrow{Homolysis}$$
  
 $Br$ 
 $CH_3 - CH - CH_3 + Br$ 
 $Br$ 
(minor product)

Ozonolysis(ओजोनी अपघटन) : Ozonolysis of alkenes involves the addition of ozone molecule to alkene to form ozonide, and then cleavage of the ozonide by  $Zn-H_2O$  to smaller molecules. This reaction is highly useful in detecting the position of the double bond in alkenes or other unsaturated compounds.

(ओजोनी अपघटन में अल्कीन,  $O_3$  का संकलन कर ओज़ोनाइड बनाते हैं और  $Zn-H_2O$  के द्वारा ओज़ोनाइड का विदलन छोटे अणुओं में हो जाता है. यह अभिक्रिया अल्कीन तथा अन्य असंतृप्त यौगिकों में द्विआबंध की स्थिति नीश्चित करने के लिए उपयोग में आती है ।

$$\begin{array}{c} CH_3CH=CH_2+O_3\longrightarrow CH_3-CH & CH_2\\ Propene & O -O \\ Propene ozonide \\ & \downarrow Zn+H_2O \\ & CH_3 CHO + HCHO \\ Ethanal & Methanal \\ & H_3C & C + CH_2 \\ & H_3C & O -O \\ & 2-Methylpropene & Ozonide \\ & & \downarrow Zn+H_2O \\ & & C + CH_2 \\ & & \downarrow Zn+H_2O \\ & & \downarrow Zn+H_$$

## Polymerisation (बह्लकीकरण)

$$\begin{array}{c} \text{n(CH}_2\text{=CH}_2) \xrightarrow{\text{High temp./pressure}} & -\text{(CH}_2\text{-CH}_2)_{\text{n}} \\ & \text{Polythene} \\ \\ \text{n(CH}_3\text{-CH=CH}_2) \xrightarrow{\text{High temp./pressure}} & -\text{(CH-CH}_2)_{\text{n}} \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{Polypropene} \end{array}$$

# Cyclic polymerization (चक्रीय बह्लकीकरण)

# Addition of water to alkynes (अल्काइन में जल का योगज)

HC = CH + H - OH 
$$\xrightarrow{\text{Hg}^{2+}/\text{H}^{+}}$$
 CH<sub>2</sub> = C - H  
Ethyne OH

Usomerisation

CH<sub>3</sub> - C - H

O

Ethanal

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3-C} \equiv \mathrm{CH} + \mathrm{H-OH} \xrightarrow{-\mathrm{Hg}^{2^+}/\mathrm{H}^+} \mathrm{CH_3-C} \equiv \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{Propyne} & \mathrm{I} \\ \mathrm{O-H} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \operatorname{Isomerisation} \downarrow \\ \operatorname{CH_3-C-CH_3} \\ \operatorname{II} \\ \operatorname{O} \\ \operatorname{Propanone} \end{array}$$

## Preparation of benzene (बेंज़ीन का विरचन)

Decarboxylation of aromatic acids (ऐरोमैटिक अम्लों का विकार्बोक्सीकरण)

COONa + NaOH 
$$\xrightarrow{\text{CaO}}$$
 + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Reduction of phenol फीनॉल के अपचयन से