

7. Spettroscopia degli alogenuri alchilici

Gli idrocarburi alogenati venivano impiegati come propellenti nelle bombolette spray e come refrigeranti ma ora il loro impiego è bandito per i loro effetti negativi sullo strato d'ozono. Halon 1211 è stato uno degli agenti estinguenti più comuni (ora si trova solo nei jet militari) e l'Alotano è un anestetico generale per inalazione.

Alcuni esempi di idrocarburi alogenati sono contenuti nella tabella successiva.

| | Nome comune | Formula |
|----------|-------------------------|--|
| A | CFC-113 | $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$ |
| B | CFC-113a | $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_3$ |
| C | HFC-134a | $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$ |
| D | CFC-11 (Freon-11, R-11) | CCl_3F |
| E | CFC-12 (Freon-12, R-12) | CCl_2F_2 |
| F | CGF-13 | CClF_3 |
| G | Halon 1211 | CBrClF_2 |
| H | Bromuro di metilene | CH_2Br_2 |



Mentre l'abbondanza naturale di carbonio e fluoro è costituita essenzialmente da singoli isotopi ^{12}C e ^{19}F , il cloro è presente per il 75% ^{35}Cl e 25% di ^{37}Cl ; il bromo è presente per il 50% ^{79}Br e 50% di ^{81}Br .

Nella spettroscopia di massa la presenza, nelle molecole, di atomi di cloro e di bromo introduce caratteristiche specifiche per gli ioni molecolari. Così lo spettro di massa di CGF-13 (**F**) presenta picchi a $m/z = 104$ ($\text{CF}_3^{35}\text{Cl}^+$) e 106 ($\text{CF}_3^{37}\text{Cl}^+$) con rapporti di intensità 3:1.

- (a) Calcolate il valore m/z e le intensità relative per i picchi dello ione molecolare di CFC-12 (**E**).
- (b) Disegna lo spettro di massa per i picchi dello ione molecolare di Halon 1211 (**G**). Indicate l'intensità relativa di ciascun picco e a quale/i ione/i sono riferiti.

Un campione di bromuro di metilene (**H**) è arricchito con deuterio (^2H). La sua analisi ha indicato che metà degli idrogeni contenuti nel campione sono di deuterio. Nello spettro di massa ci sono picchi di ioni molecolari con valori m/z di 172, 173, 174, 175, 176, 177 e 178.

- (c) Calcolate le intensità relative di questi picchi

Problemi preparatori Olimpiadi della Chimica

La spettroscopia NMR è una tecnica in grado di evidenziare in una molecola il numero di differenti intorni di alcuni nuclei. Nuclei attivi per l'NMR come il ^1H , ^{13}C e ^{19}F sono usualmente studiati. Così ad esempio, i due atomi di idrogeno nel Bromuro di metilene (**H**) sono equivalenti e di conseguenza produrranno un solo picco nello spettro ^1H NMR. La stessa cosa accade per gli idrogeni in HFC-134a (**C**)

(d) Nel tuo foglio di risposte, completate la tabella indicando il numero di atomi di fluoro non equivalenti per ciascuno dei composti **A-G**.

(e) L'anestetico *Alotano* ha la formula $\text{C}_2\text{HBrClF}_3$ e mostra un segnale nel suo spettro ^{19}F NMR. Disegnare le **due** possibili strutture tridimensionali dell' *Alotano*.

Negli spettri ^1H NMR o ^{19}F NMR l'intensità dei segnali è proporzionale al numero dei nuclei equivalenti.

(f) Per ciascuno dei composti, con più di un segnale nel corrispondente spettro ^{19}F NMR, indica il rapporto previsto tra le loro intensità.

Gli spettri NMR sono complicati dall'accoppiamento tra i nuclei. Se un nucleo, attivo all'NMR, è legato ad altri tre atomi simili *con un differente intorno chimico*, il suo segnale anziché apparire come un unico picco sarà diviso in una serie di picchi. Se un nucleo è accoppiato a n nuclei attivi, il suo segnale sarà diviso in un totale di $(n+1)$ picchi.

(g) Lo spettro ^{19}F NMR di uno degli idrocarburi alogenati della tabella è illustrato di seguito. Disegna la struttura dell'idrocarburo alogenato ed indica con delle frecce quali atomi di fluoro danno i segnali corrispondenti a **X** e **Y**.

