

CURS VI

11. ANALIZA STRUCTURALA ORGANICA PRIN METODE SPECTRALE (III) 1

11.4. SPECTROMETRIA DE MASA (S.M., M.S.) 1

11.4.1. Principiul spectrometriei de masa prin *Impact Electronic* (E.I. *Electronic Impact*) 1

11.4.2. Reprezentarea unui spectru de masa 3

11.4.3. Tipuri de ioni si reguli de fragmentare 4

11.4.4. Aplicatii actuale ale spectrometriei de masa 10

I. HIDROCARBURI 11

I.1. HIDROCARBURI ALIFATICE 11

I.1.1. HIDROCARBURI ALIFATICE SATURATE – ALCANI 11

I.1.1.1. Nomenclatura 11

I.1.1.2. Structura, stereochimia si proprietati spectrale 14

I.1.1.3. Reactivitatea alcanilor 15

I.1.1.3.1. Reactii prin mecanism radicalic 15

I.1.1.3.1.1. Substitutia Radicalica (S.R., homolitica) 16

I.1.1.3.1.1.1. Halogenarea 16

I.1.1.3.1.1.2. Nitrarea 20

I.1.1.3.1.1.3. Sulfoclorurarea 20

I.1.1.3.1.1.4. Clorocarbonilarea („Fosgenarea”) 21

I.1.1.3.1.2. Descompunerea termica 22

I.1.1.3.1.3. Oxidarea 23

I.1.1.3.2. Reactii prin mecanism ionic (transpozitia cationotropa) 24

I.1.2. HIDROCARBURI ALIFATICE SATURATE – CICLOALCANI 25

I.1.2.1. Nomenclatura 25

I.1.2.2. Structura si stereochimia 27

I.1.2.3. Reactivitatea cicloalcanilor 30

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

11. ANALIZA STRUCTURALA ORGANICA PRIN METODE SPECTRALE (III)

11.4. SPECTROMETRIA DE MASA (S.M., M.S.)

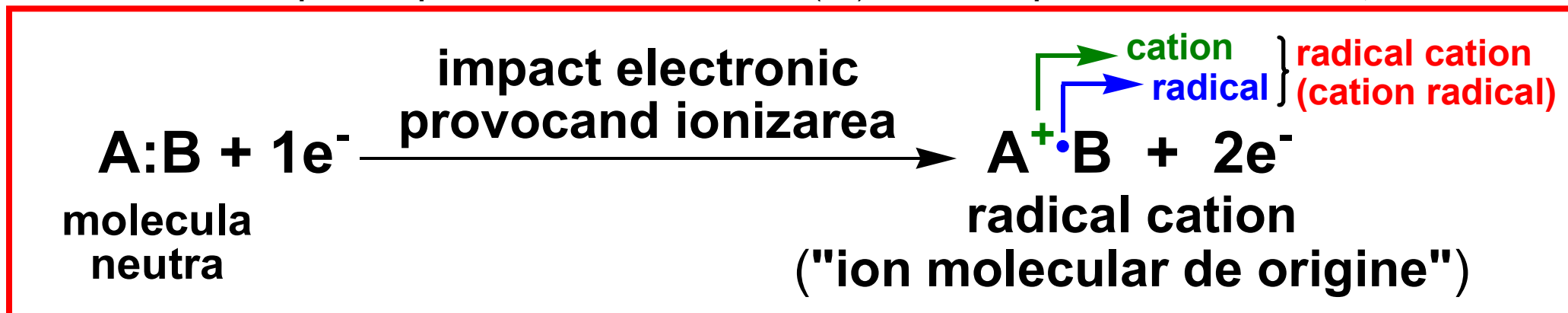
Definitie: metoda analitica instrumentala distructiva bazata pe utilizarea unor aparate numite spectrometre de masa care realizeaza analiza compusilor organici in functie de **raportul masa / sarcina m/z (z = 1)** al atomilor, grupelor de atomi sau al ansamblului moleculei supuse analizei.

Istoric : primul aparat a fost **construit** de catre **Aston (1920)** iar **metoda** a fost perfectionata, ulterior, de catre **Smythe** si **Mattauch (1926)**.

11.4.1. Principiul spectrometriei de masa prin *Impact Electronic (E.I. Electronic Impact)*

La inceputul analizei, **molecula** compusului organic este bombardata cu un flux de electroni de inalta energie (10 – 15 eV sau 50 – 100 eV, 1eV = 23.05 Kcal/mol) sub un vid foarte inaintat (10⁻⁵ mm Hg).

Aceasta energie este suficient de mare pentru ca, prin impactul cu 1 (un) electron, molecula neutra sa fie transformata intr-un radical cation prin indepartarea *definitiva* a 1 (un) electron de pe unul dintre orbitalii ei, adica :



Radical cationul rezultat se caracterizeaza prin aceea ca:

-are un **numar impar de electroni**.

- are un **continut energetic foarte ridicat** deoarece **energia electronului** care a provocat **ionizarea** este cu **mult mai mare** decat cea **efectiv necesara** ionizarii (10 eV necesar, 70- 100 eV uzual folosit !!).

Excesul de energie continut de **radicalul cation** este **suficient de mare** pentru a determina, mai departe, posibila lui **disociere** (in limbajul Spectrometriei de Masa: **fragmentare**) intr-un **cation autentic** si un **radical**:



De retinut:

- i) Urmare a impactului electronic si a fragmentarii rezulta atat specii incarcate pozitiv (*radical cationii* $A^+ \cdot B \equiv A^+ B$ si *cationii autentici* A^+ sau B^+) cat si specii neutre, *radicalii autentici* ($A \cdot$ sau $B \cdot$). Radicalii nu intereseaza spectrometria de masa.
- ii) Radical cationul, e.g. $A^+ \cdot B$, are masa egala cu cea a moleculei neutre (initiale) din care provine A-B (neglijand, evident, masa electronului indepartat prin impact, ceea ce este cazul aici).

Spectrometrele de masa uzuale functioneaza pe principiul detectiei si separarii ionilor pozitivi (cationilor si radical cationilor).

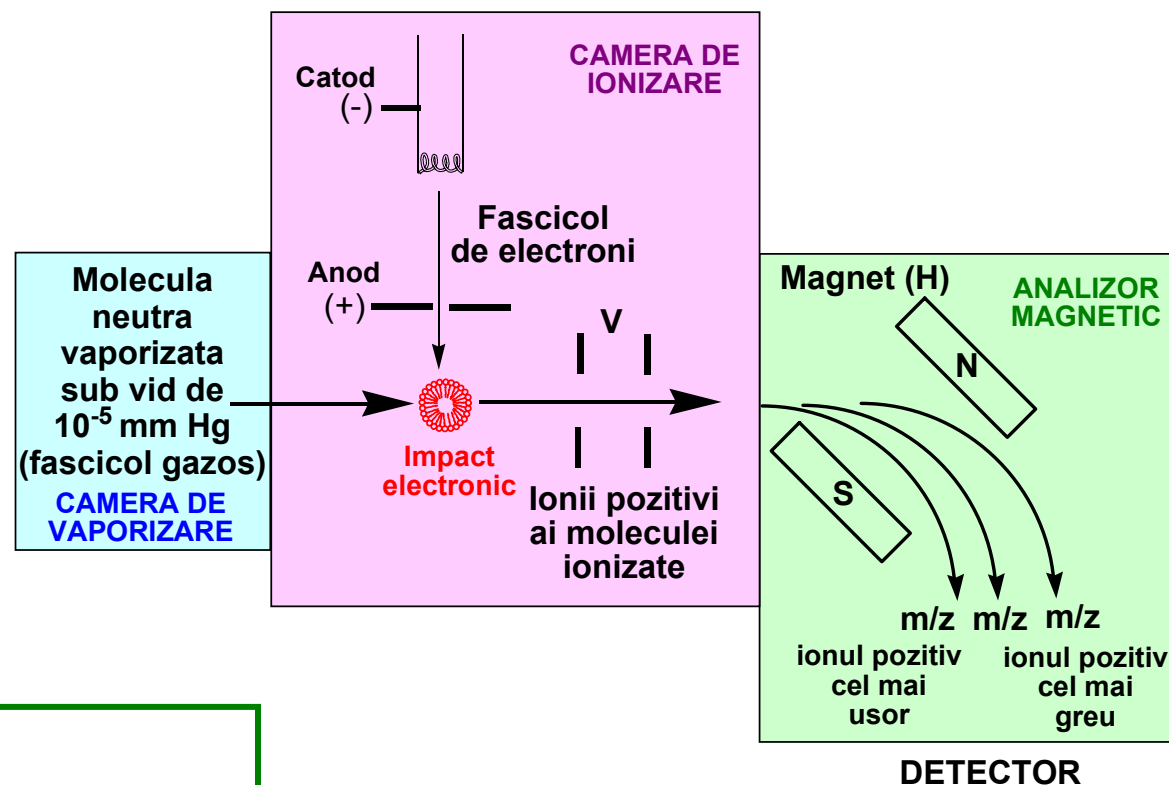
Ionii pozitivi rezultati prin impact electronic si fragmentare sunt accelerati sub o diferenta de potential electric V variabil (ceea ce le modifica energia cinetica) si apoi deviati de la traiectoria lor liniara de catre un camp magnetic de intensitate H variabila (ceea ce le modifica raza de deviere).

Pentru un spectrometru de masa, se defineste, prin constructie, raza de curbura a tubului Analizorului Magnetic „r” sub un unghi de 60, 90, 120 sau chiar 180°.

Pentru un Spectrometru de Masa, se demonstreaza relatia:

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 \times H^2}{2 \times V}$$

m : masa efectiva a ionului pozitiv
 z : sarcina ionului pozitiv (uzual $z = +1$)
 H : valoarea campului magnetic aplicat
 V : valoarea diferentei de potential acceleratoare aplicata
 r : raza de curbura a Analizorului Magnetic



Spectrometrele de masa lucreaza, de obicei, mentinand constant campul magnetic H si variind fin diferenta de potential de accelerare V :

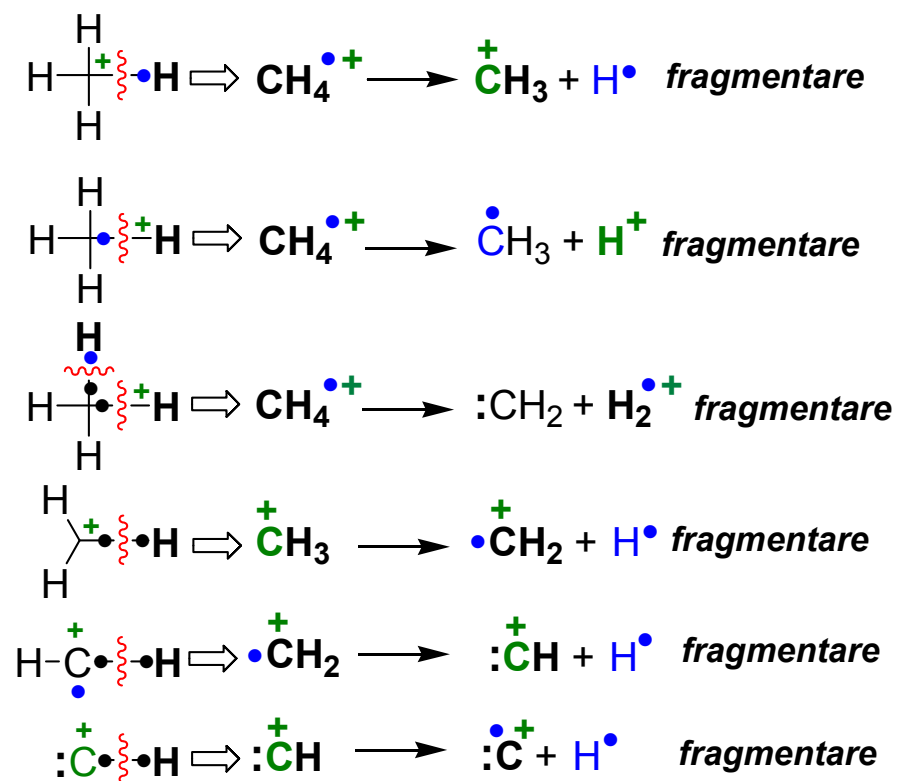
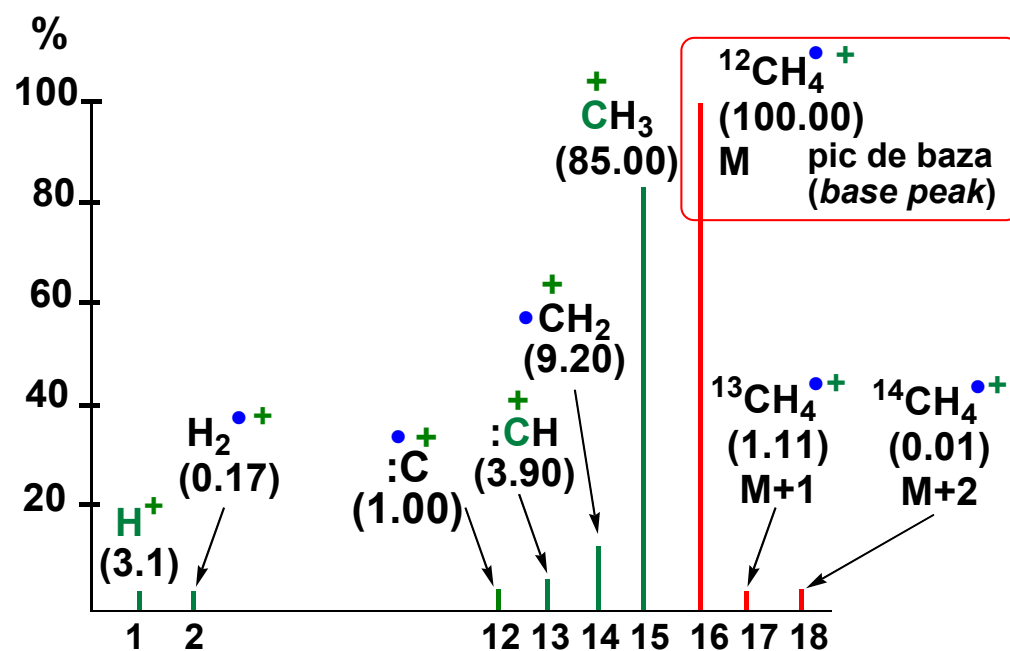
- prin micșorarea V se detecteaza ioni pozitivi cu *masa* mai mare.
- prin marirea V se detecteaza ioni pozitivi cu *masa* mai mica.

11.4.2. Reprezentarea unui spectru de masa

“Spectrul de masa” (numit impropriu astfel), este, de fapt, un simplu tabel grafic in care este redată abundența relativă a fragmentelor pozitive formate ca urmare a impactului electronic și a fragmentarilor.

EXEMPLU: Ce se întâmplă cu molecula de metan (CH_4) sub impact electronic ?

i) Sub impact electronic se formează inițial radical cationul numit ION MOLECULAR DE ORIGINE (*Parent Ion*):

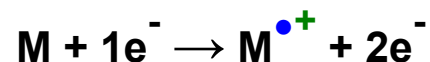


- ii) urmare a aceluasi fenomen apar in spectru si radical cationii avand masele ($M + 1 = 17$) si ($M + 2 = 18$) si care provin din impactul electronic asupra moleculelor de metan care contin ceilalti izotopi ai carbonului, adica $^{13}\text{CH}_4$ si $^{14}\text{CH}_4$.
- iii) in acest caz (nu este o regula !!) ionul molecular de origine $^{12}\text{CH}_4^{\bullet+}$ este si picul de baza (*base peak*), adica cel cu abundenta relativa maxima (100 %); faptul se explica prin aceea ca, in acest caz, radicalul cation $^{12}\text{CH}_4^{\bullet+}$ este cel mai stabil dintre toti cei identificati in spectru.
- iv) raportul intre abundentele relative intre radicalii cationi $^{12}\text{CH}_4^{\bullet+} : ^{13}\text{CH}_4^{\bullet+} : ^{14}\text{CH}_4^{\bullet+} = 100 : 1.11 : 0.01$ corespunde exact abundentei naturale a izotopilor carbonului.
- v) celelalte abundente se exprima prin raportare procentuala fata de picul de baza (cel mai abundent) caruia i se atribuie abundenta 100%; abundentele relative exprima, de fapt, stabilitatea ionilor pozitivi respectivi.

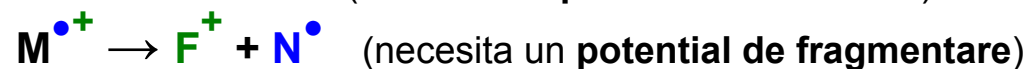
11.4.3. Tipuri de ioni si reguli de fragmentare

Notiuni de baza care opereaza in spectrometria de masa sub impact electronic:

- a) **POTENTIAL DE IONIZARE:** energia minima (eV) necesara pentru a indeparta (extrage) 1 (un) electron din molecula unui compus organic, considerata ca se afla in stare fundamentala (molecula are energia punctului de zero, Curs V, I.R.).



- b) **POTENTIAL DE APARITIE:** energia minima (eV) necesara pentru a produce simultan ionizarea moleculei si disocierea (fragmentarea) ei intr-un fragment neutru (radical) si un ion pozitiv.



DE RETINUT:

- i) ionii pozitivi detectati de catre detectorul spectrometrului de masa sunt: ionul molecular de origine si alti ioni pozitivi rezultati din fragmentarea ulterioara a acestuia: *combinarea ionilor intre ei este cu totul improbabila datorita vidului foarte inaintat (10^{-5} mm Hg) sub care se desfasoara procesul.*
- ii) impactul electronic fiind, din punct de vedere energetic, extrem de dur, potentialul de ionizare este totdeauna depasit, expulzarea electronului putand avea loc din oricare dintre orbitalii moleculari drept care sarcina pozitiva din ionul molecular de origine rezultat este **d e l o c a l i z a t a**.
- iv) toate procesele descrise sunt extrem de rapide: ionizarea dureaza cca. 10^{-15} sec. iar durata de parcurgere a distantei de la camera de ionizare pana la detector este de ordinul a 10^{-5} sec.

TIPURI FUNDAMENTALE DE IONI IN SPECTROMETRIA DE MASA

A. ION MOLECULAR (DE ORIGINE): M^{+} el corespunde, totdeauna, masei moleculare a compusului organic analizat.

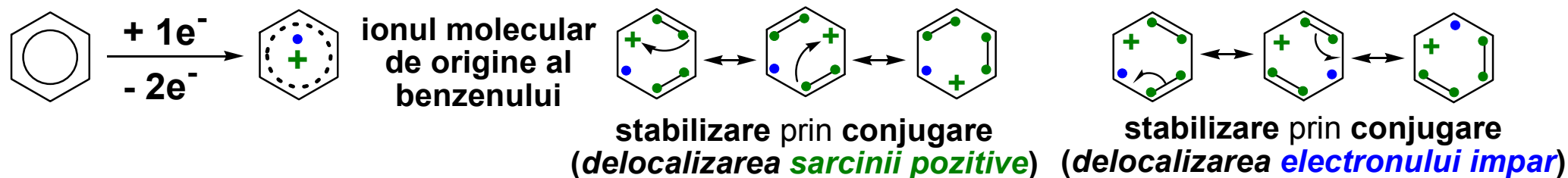
B. IONI DE FRAGMENTARE : ioni pozitivi care iau nastere din fragmentarea ionului molecular de origine.

C. IONI DE REARANJARE : ioni pozitivi care ia nastere prin izomerizarea fie a ionului molecular de origine fie a altui ion de fragmentare.

11.4.3-A Ioni moleculari (de origine)

Ei corespund totdeauna masei moleculare a compusului analizat si identificarea lor in spectru este de maxima importanta deoarece permite determinarea cu foarte mare precizie a masei moleculare (Curs 1).

Cu cat ionul molecular (de origine) este mai stabil, el va avea o abundenta mai mare si va fi identificat mai usor.



In cazul benzenului, ionul molecular (de origine) al acestuia are abundenta relativa 100%: este picul de baza.

Regula: cu cat cationii rezultati din fragmentarea ionului molecular de origine sunt mai stabili decat acesta, identificarea masei moleculare se realizeaza mai dificil (scade abundenta relativa a ionului molecular de origine, la limita, nu exista !!).

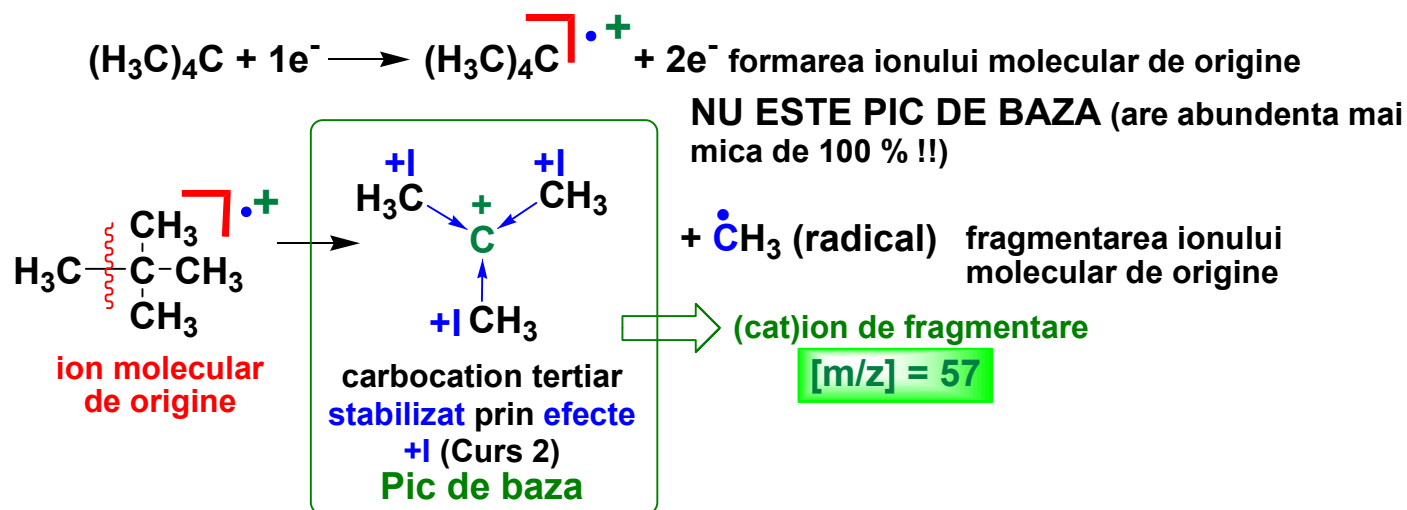
11.4.3-B Ioni de fragmentare

iau nastere prin transformari ulterioare ale ionului molecular de origine.

Abundenta unui ion de fragmentare depinde de:

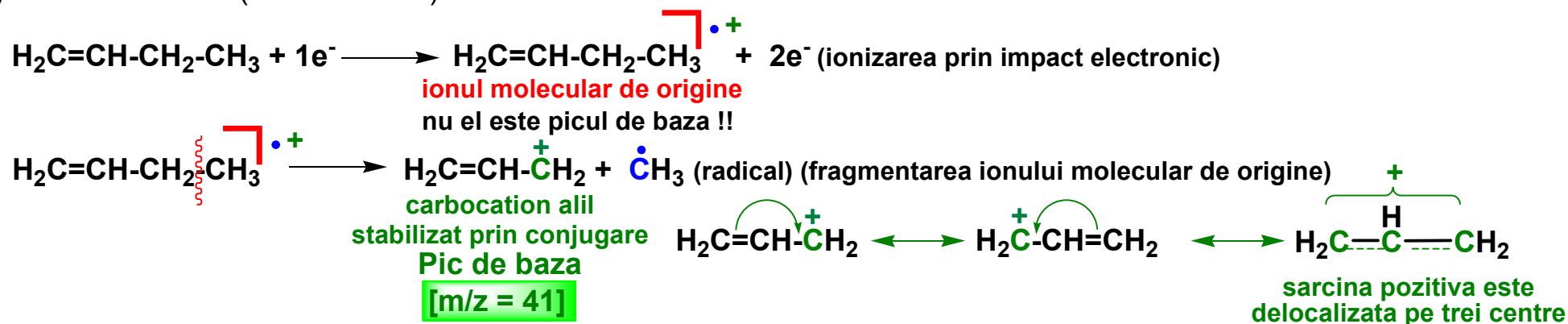
- i) viteza cu care decurge reactia de fragmentare in care el se formeaza (conditionare cinetica).
- ii) stabilitatea structurii cationice rezultate (conditionare termodinamica).

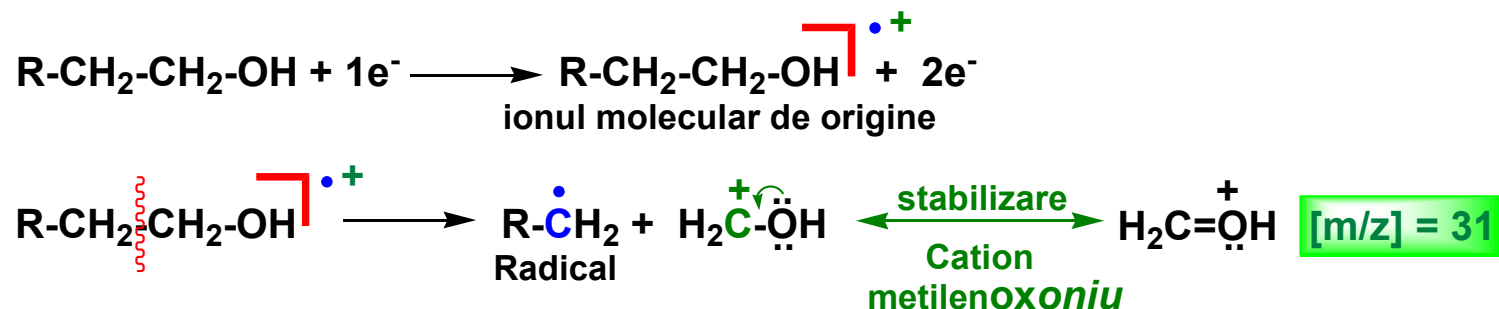
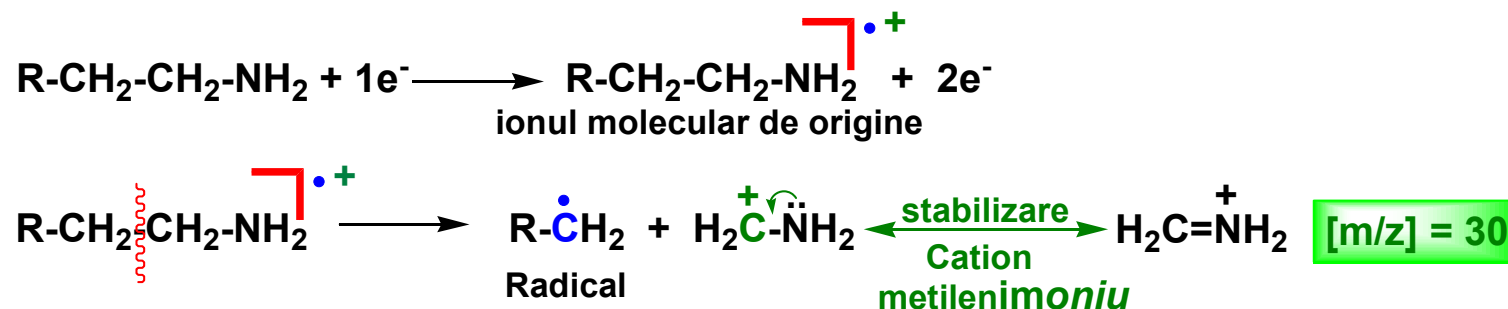
Exemplul 1: Fragmentare favorizata de ramificarea unei catene carbocatenare



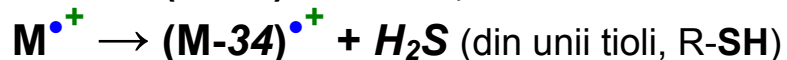
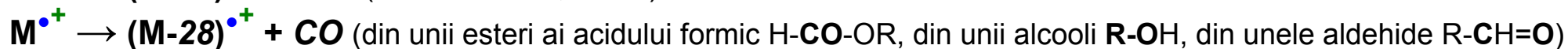
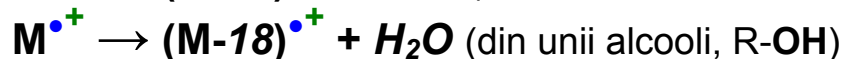
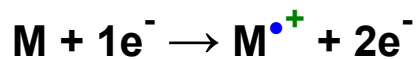
Exemplul 2: Fragmentari favorizate de formarea de carbocationi stabilizati prin conjugare

Fragmentarea *alilica* (vezi si Curs 7)



Fragmentarea preferentiala „oniu” a alcoolilor primari (varianta):**Fragmentarea preferentiala „oniu” a aminelor primare:**

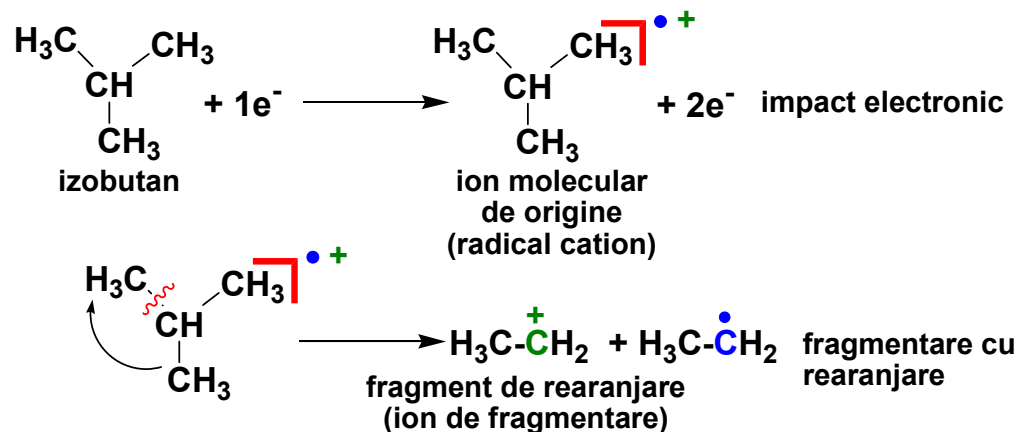
Exemplul 3: Fragmentari in urma carora, prin eliberarea unor molecule simple, neutre, ionul molecular de origine (radical cation) se transforma in alt radical cation.



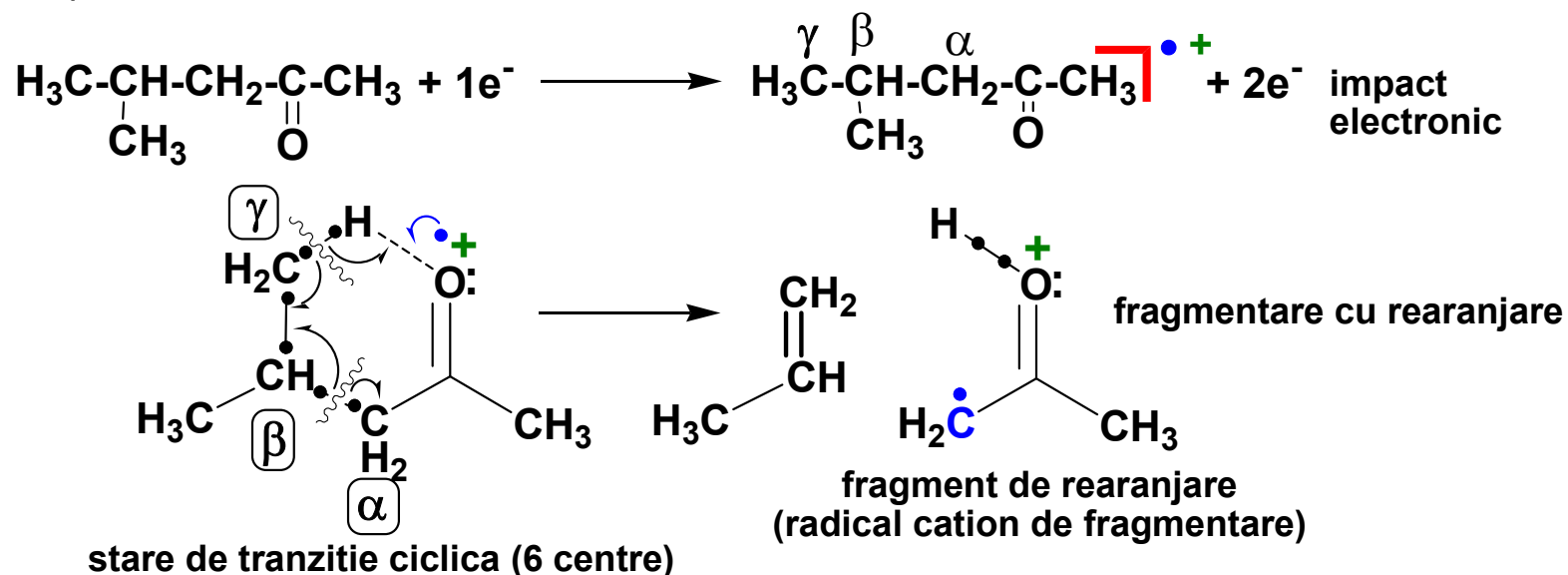
Aceste fragmentari sunt favorizate, evident, de stabilitatea moleculelor neutre rezultate dar si de stabilitatea, de-obicei mai mare, a noilor radical cationi formati. Acestia din urma pot sa apara ca si picuri de baza.

11.4.3-C Ioni de rearanjare

Sunt ioni pozitivi rezultati prin fragmentarea simultana cu rearanjarea (sinonime: izomerizarea, transpozitia) ionului molecular (de origine). Desi marea majoritate a acestor rearanjari sunt cunoscute si intelese, ele sunt un factor care complica foarte mult interpretarea spectrelor de masa.

EXEMPLUL 1: Fragmentarea cu rearanjare a izobutanului:

EXEMPLUL 2: Transpozitia Mc Lafferty constand din migrarea unui atom de hidrogen aflat in pozitie γ fata de o grupare functionala polara printr-o stare de tranzitie ciclica.



11.4.4. Aplicatii actuale ale spectrometriei de masa

Notiuni utile:

- a) **UNITATEA DE MASA** (abreviere **u**) se mai numeste si dalton (**Da**) atunci cand este vorba despre masa chimica. Se defineste ca **1/12 din masa izotopului de carbon 12**.

$$1 \text{ u} = 1 \text{ Da} = 1.660540 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Masa relativa sau "**Numarul de masa**" **m** este raportul intre masa unui ion (kg) si 1/12 din masa izotopului 12 al carbonului. Este un numar **adimensional**.

- b) **UNITATEA DE SARCINA** se defineste ca fiind sarcina unui electron in valoare absoluta (asadar nu "minus"):

$$e = 1.602177 \times 10^{-19} \text{ C (Coulombi)}$$

Aceasta sarcina se numeste **sarcina elementara**. Daca sarcina unui ion in coulombi (C) este **q**, atunci **numarul sau de sarcina "z"** este:

$$z = q/e \text{ (adimensional)}$$

- c) **MASA MEDIE** (sau **masa chimica**): masa calculata utilizand masele atomice ale fiecarui element tinand cont de **abundenta izotopica relativa a izotopilor naturali ai elementelor constituinte**.

$$\text{Masa medie a } \text{CH}_3\text{Br} = (12.01115 + 3 \times 1.00797 + 79.904) \text{ Da} = 94.93906 \text{ Da}$$

Este vorba despre masa calculata de catre chimisti in **calcule stoechiometrice**.

- d) **MASA NOMINALA** este masa calculata utilizand masa intreaga a izotopului principal a fiecarui element.

$$\text{Masa nominala a } \text{CH}_3\text{OH} = {}^{12}\text{C}^1\text{H}_3{}^{16}\text{O}^1\text{H} = 12 + 4 \times 1 + 16 \text{ u} = 32 \text{ u}$$

- e) **MASA MONO-IZOTOPICA**: masa calculata utilizand masa exacta a izotopului principal din fiecare element si care tine cont de defectele de masa.

$$\text{Masa izotopica a } \text{CH}_3\text{Br} = {}^{12}\text{C}^1\text{H}_3{}^{79}\text{Br} = (12.0000 + 3 \times 1.007825 + 78.918336) \text{ u} = 93.941011 \text{ u}$$

Tehnici actuale in spectrometria de masa:**IONIZAREA CHIMICA (C.I. *Chemical Ionisation*):**

Bombardarea moleculei de analizat cu ioni rezultati la impactul electronic al unui gaz pur, luat in mare exces (e.g. metan, izobutan). Are avantajul ca transfera moleculei de analizat o energie inferioara impactului electronic direct ceea ce poate mentine integritatea ionului molecular de origine, mai usor de identificat deoarece ionii de fragmentare provenind din acesta vor fi putin abundenti.

IONIZAREA CU „SPRAY” DE ELECTRONI (E.S.I. *Electrospray Ionisation*)

Trecerea, la presiune atmosferica si debit foarte mic, a unei solutii a compusului de analizat printr-o capilara expusa unui camp electric foarte puternic (3 – 6 kV !!!). Drept urmare, solutia este transformata, in final, in picaturi foarte fine (spray), inalt incarcate electric si, odata cu evaporarea solventului, *incarcarea electrica este transferata moleculei de analizat*. Tehnica aplicata moleculelor (foarte) polare, polimerilor si proteinelor.

F.A.B. (*Fast Atom Bombardment*)

Potrivit denumirii, o solutie a compusului de analizat in glicerina (numita „matrice”) este bombardata cu un fascicul de atomi neutri sau ioni pozitivi de argon (sau xenon) de energie foarte inalta. Ionizarea are loc la impactul (unda de soc) a acestora cu matricea din care sunt expulzati ionii compusului de analizat: ei rezulta fie sub actiunea ionilor pozitivi din fascicul fie, daca ei exista ca atare in matrice, sunt expulzati sub actiunea atomilor neutri.

M.A.L.D.I. (*Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionisation*)

Similar tehnicii F.A.B. compusul organic de analizat este depus intr-o matrice (glicerina, acizi hidroxibenzoici, etc.) sub forma unui solid cocrystalin situat pe o suprafata metalica. Aceasta este iradiata, sub vid, cu laseri de inalta energie / unitatea de suprafata (N₂, CO₂, etc.) in impulsuri. Absorbtiia de energie se produce, larg majoritar, de catre moleculele matricei si este rapid convertita miscari termice ale acestora. In final, are loc sublimarea cristalelor concomitent cu expulzarea matricei in faza gazoasa. Probabil, in aceeasi etapa, are loc si ionizarea compusului organic de analizat dar mecanismul exact al fenomenului nu este inca cunoscut in totalitate. Metoda este larg exploatata deoarece permite analiza unor compusi organici cu mase de pana la 300 000 Da (!!!).

DE RETINUT:

- i) in perioada actuala interesul major consta in identificarea ionului molecular de origine si nu in fragmentarea acestuia !
- ii) o baza de date importanta pentru spectrometria de masa, *si nu numai*, poate fi accesata la

<http://webbook.nist.gov/>

I. HIDROCARBURI

I.1. HIDROCARBURI ALIFATICE

I.1.1. HIDROCARBURI ALIFATICE SATURATE - ALCANI

Definitie: hidrocarburi saturate **a c i c l i c e**

continand numai legaturi $\sigma_{Csp^3-Csp^3}$ si σ_{Csp^3-Hs}
avand formula generala C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)
asadar Nesaturarea Echivalenta, N.E. = 0.

I.1.1.1. Nomenclatura

Sufixul **an** (Eng.: **ane**; Fr.: **ane**) este adaugat la denumirea corespunzatoare numarului de atomi de carbon din molecula alcanului.

RETINE: sufixul **an** este un **indicativ general** in chimia organica pentru denumira unei **structuri saturate**.

EXCEPTIILE se refera la termenii inferiori ai seriei **C₁ – C₄**:

Termenii inferiori

$n = 1 \rightarrow CH_4$ *metan*

$n = 2 \rightarrow H_3C-CH_3$ *Etan*

$n = 3 \rightarrow H_3C-CH_2-CH_3$ *Propan*

$n = 4 \rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ *Butan*

Sufix **an** + prefix fara legatura

cu numarul atomilor de carbon din molecula

$n = 5 \rightarrow H_3C-(CH_2)_3-CH_3$ *Pentan*

$n = 6 \rightarrow H_3C-(CH_2)_4-CH_3$ *Hexan*

$n = 7 \rightarrow H_3C-(CH_2)_5-CH_3$ *Heptan*

$n = 8 \rightarrow H_3C-(CH_2)_6-CH_3$ *Octan*

$n = 9 \rightarrow H_3C-(CH_2)_7-CH_3$ *Nonan*

$n = 10 \rightarrow H_3C-(CH_2)_8-CH_3$ *Decan*

Sufix **an** + prefixul latin al multiplicarii (*penta, hexa, etc.*)

C_n	Prefix	Cuvant de legatura	Exemple
$10 < n < 20$	$n = 11 \rightarrow$ Un $n = 12 \rightarrow$ Do $n = 13 \rightarrow$ Tri $n = 14 \rightarrow$ Tetra $n = 15 \rightarrow$ Penta $n = 16 \rightarrow$ Hexa $n = 17 \rightarrow$ Hepta $n = 18 \rightarrow$ Octa $n = 19 \rightarrow$ Nona	decan	$C_{11}H_{24}$ Undecan $C_{12}H_{26}$ Dodecan $C_{15}H_{32}$ Pentadecan
$20 \leq n \leq 29$	$n = 20 \rightarrow$ I $n = 21 \rightarrow$ Heni Heni $n = 22 \rightarrow$ Do $n = 23 \rightarrow$ Tri Tri $n = 24 \rightarrow$ Tetra $n = 25 \rightarrow$ Penta $n = 26 \rightarrow$ Hexa $n = 27 \rightarrow$ Hepta $n = 28 \rightarrow$ Octa $n = 29 \rightarrow$ Nona	COSan	$C_{20}H_{42}$ ICOSan $C_{21}H_{44}$ HeniCOSan $C_{22}H_{44}$ DoCOSan $C_{23}H_{44}$ TriCOSan $C_{24}H_{50}$ TetraCOSan $C_{25}H_{52}$ PentaCOSan $C_{29}H_{60}$ NonaCOSan
$30 \leq n \leq 100$	$n = 30 \rightarrow$ Tria $n = 40 \rightarrow$ Tetra $n = 50 \rightarrow$ Penta $n = 60 \rightarrow$ Hexa $n = 70 \rightarrow$ Hepta $n = 80 \rightarrow$ Octa $n = 90 \rightarrow$ Nona $n = 100 \rightarrow$ Hecta	contan	$C_{30}H_{62}$ Triacontan $C_{31}H_{64}$ Henitriacontan $C_{33}H_{68}$ Tritriacontan $C_{69}H_{140}$ Nonahexacontan $C_{96}H_{194}$ Hexanonacontan

Nomenclatura radicalilor alcanilor

Prin indepartarea a **1 – 3 atomi de hidrogen** din molecula unui alcan iau nastere **radicali** ai acestora, drept care, in denumirea lor, **sufixul an se inlocuieste sau se completeaza** dupa cum urmeaza:

- radical **monovalent** (indepartarea a 1 atom de hidrogen): sufix **il** (Eng.: *yl*; Fr.: *yle*)
- radical **divalent** (indepartarea a 2 atomi de hidrogen de la doi atom de carbon **diferiti**): sufix **ilen** (*ylene*, *ylène*), **diil**.
- radical **divalent** (indepartarea a 2 atomi de hidrogen de la **acelasi** atom de carbon): sufix **iliden** (*ylidene*, *ylidène*).
- radical **trivalent** (indepartarea a 3 atomi de hidrogen): sufix **in** (*yne*, *yne*); **ilidin** (*ylidyne*, *ylidyne*), **triil** (*triy*, *triyne*).

EXEMPLE:**Radicali monovalenti (Simbol)** $\text{H}_3\text{C}-$ metil **Me** $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ etil **Et** $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ *n*-propil ***n*-Pr** $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{|}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ izopropil ***i*-Pr, ⁱPr** $\text{H}_3\text{C}-\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ (normal) butil ***n*-Bu**
1-butil $\text{H}_3\text{C}-\overset{4}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}-\overset{2}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{1}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (secundar) butil ***s*-Bu, ^sBu**
2-butil $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ izobutil ***i*-Bu, ⁱBu** $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ tertbutil ***t*-Bu, ^tBu****Radicali divalenti**

La acelasi atom de carbon:

 $\text{CH}_2=$ metiliden $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=$ etiliden $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=$ propiliden $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ izopropiliden

La atomi de carbon diferiti:

 $-\text{CH}_2-$ metilen $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ etilen, etandiil $\overset{1}{-\text{CH}_2}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{3}{\text{CH}_2}-$ 1,3-propilen
trimetilen

1,3-propandiil

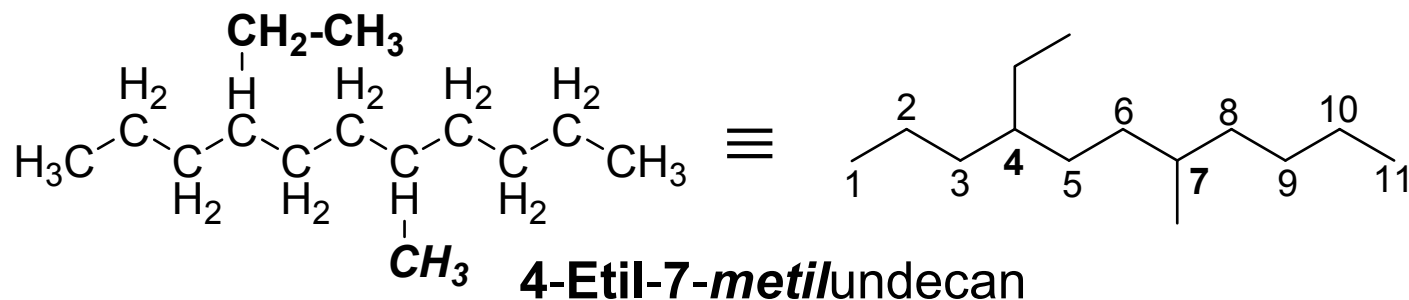
 $\overset{1}{-\text{CH}_2}-\overset{2}{\underset{\text{|}}{\text{CH}_2}}-\overset{3}{\text{CH}_3}$ 1,2-propilen
1,2-propandiil**Radicali trivalenti**

La acelasi atom de carbon:

 $=\text{CH}-$ metin $\text{HC}\equiv$ metilidin $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$ etilidin

La atomi de carbon diferiti:

 $\overset{1}{-\text{CH}_2}-\overset{2}{\underset{\text{|}}{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-$ 1,2,3-propantriil

Nomenclatura alcanilor cu catena ramificata.**EXEMPLU:**

Pasul 1: se identifica cea mai lunga catena; ea va da numele alcanului.

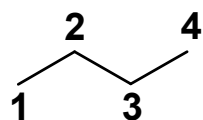
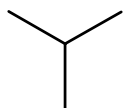
Pasul 2: se numereaza atomii de carbon din catena cea mai lunga astfel incat substituentii grefati sa aiba cele mai mici numere de pozitie posibile.

Pasul 3: in denumire se citeaza radicalii in ordine alfabetica neglijand prefixul de multiplicitate (daca este cazul, e.g. etil se citeaza inainte de *dimetil*).

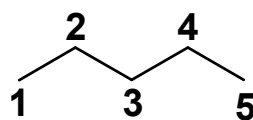
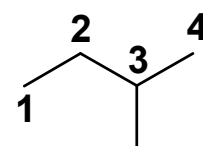
Alte observatii:

i) pentru **catenele neramificate**, „normale”, se utilizeaza prefixul „*n*”: *n*-Butan, *n*-Octan, etc.

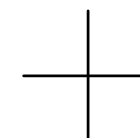
ii) prefixele „izo” si „neo” sunt admise pana la alcanii C_5 inclusiv deoarece **utilizarea lor nu creaza confuzii**.

*n*-Butan

Izobutan

*n*-Pentan

Izopentan



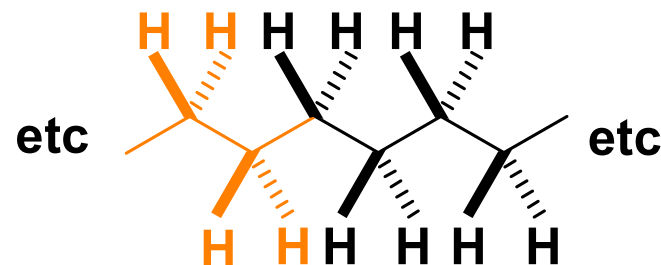
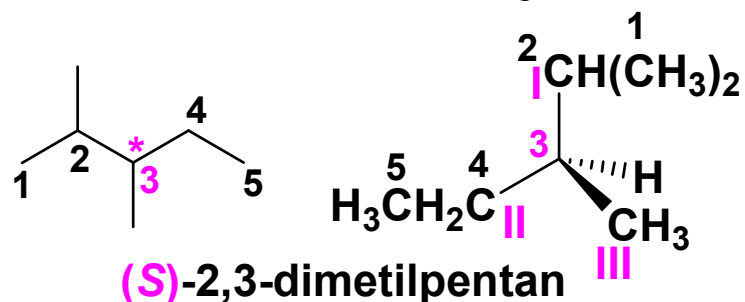
Neopentan

I.1.1.2. Structura, stereochimia si proprietati spectrale

Alcanii contin numai **atomi de carbon hibridi sp^3** , asadar numai **legaturi $\sigma_{Csp^3-Csp^3}$ ($d = 1.54 \text{ \AA}$)** si **σ_{Csp^3-SH} ($d = 1.09 \text{ \AA}$)**, (vezi Curs 2 pentru alte detalii). **Unghiurile de valenta** sunt in jur de **$109^\circ 28'$** , cu unele mici devieri (Curs 2).

Prezinta **diastereo(izo)merie** si **enantiomerie conformationala** (Curs 3).

Unii alcani cu catena ramificata pot prezenta si **enantiomerie configurationala** (Curs 3).



În stare **solidă** și **lichidă** (inclusiv în **topitură**), alcanii adoptă o **conformație antiintercalată** (Curs 3) cu **atomii de carbon** dispusi în **zig-zag**, cu posibilitatea liberei rotații reciproce.

Indiferent de starea de agregare ($C_1 - C_4$ gaze; $C_5 - C_{15}$ lichide; $>C_{15}$ solide), **toți alcanii sunt insolubili în apă** dar ușor solubili în toți solvenții organici uzuali. Au **densitatea mai mică decât cea a apei** ($\rho = 0.6 - 0.8 \text{ g/cm}^3$).

Proprietățile spectrale tipice și relevante: vezi Curs 4 (**R.M.N.**), Curs 5 (**I.R.**, **U.V.**) și Curs 6 (**S.M.**).

I.1.1.3. Reactivitatea alcanilor

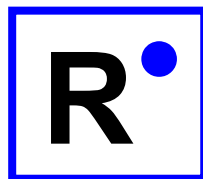
Alcanii prezintă o **reactivitate scăzută** datorită **saturării** și **caracterului foarte slab polar al legăturilor lor** (Curs 2). Sunt denumiți și **PARAFINE**, tocmai pentru acest motiv.

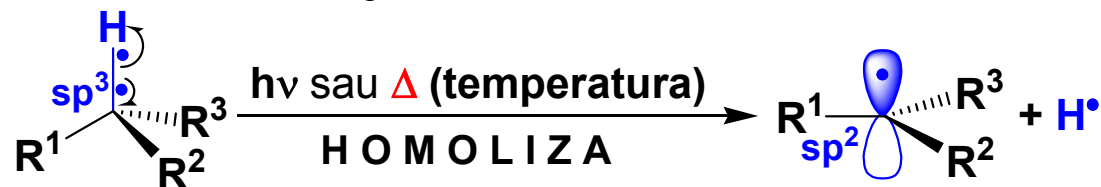
I.1.1.3.1. Reacții prin mecanism radicalic (sin. **Homolitic**, Curs 2)

Alcanii au tendința de a-și scindea legăturile $\sigma_{Csp^3-Csp^3}$ și σ_{Csp^3-H} **homolitic** (Curs 2), **energia necesară declansării acestor reacții** (cel puțin egală cu energiile de legătură, Curs 2) **putând fi furnizată pe trei cai:**

- i) pe cale **radiantă**, deoarece radiații de **energie $E = h\nu$, 40 – 120 Kcal/mol** sunt **accesibile din domeniul U.V.** (Curs 5).
- ii) pe cale **termică** (cca. **500 °C**)
- iii) prin **impact cu un alt radical** (vezi exemplele, este **cazul cel mai uzual** în sinteza organică)

Radicalii rezultați sunt specii cu înaltă reactivitate și conțin un electron neîmperecheat pe un orbital molecular de nelegătură (**O.M.N.**). Se simbolizează ca:

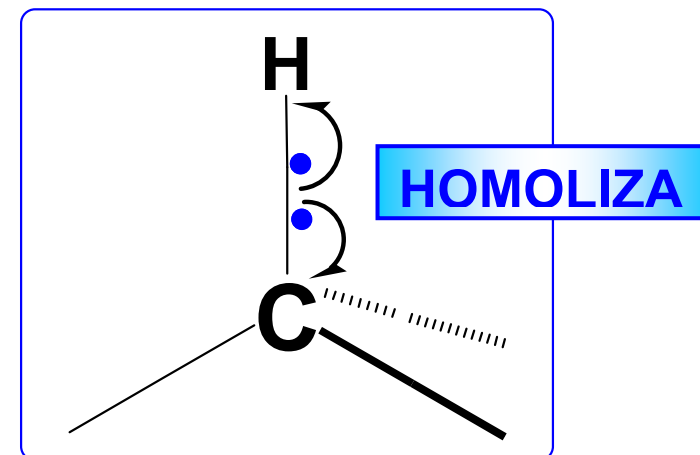




ALCAN OARECARE

RADICAL ALCHIL

	$\text{H}_3\dot{\text{C}}$	$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
i) E (Kcal/mol)	104	98	95	91
ii) Tip de radical:	primar	primar	secundar	tertiar
iii) Stabilizare de catre:	$+I_{\text{H}} = 0$	$+I_{\text{Me}}$	$2 \times (+I_{\text{Me}})$	$3 \times (+I_{\text{Me}})$



i) scade ENERGIA DE DISOCIERE a legaturii $\sigma_{\text{Csp}^3-\text{H}}$.

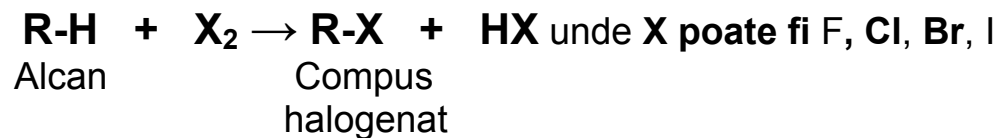
iii) creste stabilitatea radicalului rezultat datorita **efectelor +I** ale grupelor metil (**Me**) adiacente.

I.1.1.3.1.1. Substitutia Radicalica (S.R., homolitica)

Sunt reactii tipice ale alcanilor, in urma carora un atom de hidrogen este inlocuit cu un alt atom sau grupa(re) de atomi.

I.1.1.3.1.1.1. HALOGENAREA

Reactia generala:



Este o metoda importanta de obtinere a compusilor organici halogenati (clorurati si bromurati).

Mecanismul unei Substitutii Radicalice (homolitice, S.R.) consta dintr-o succesiune de homolize succesive.

EXEMPLU: monoclorurarea homolitica a metanului

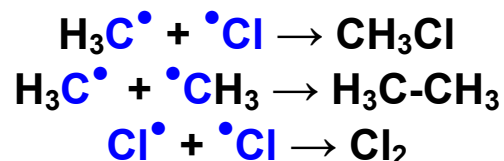
Etapa 1: **INITIEREA** (apar radicali in mediul de reactie prin homoliza celor mai slabe legaturi)



Etapa 2: **PROPAGAREA** (starea de radical se transmite, „propaga” rapid si succesiv)



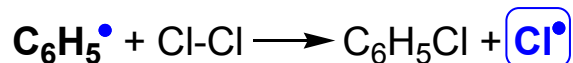
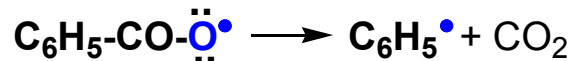
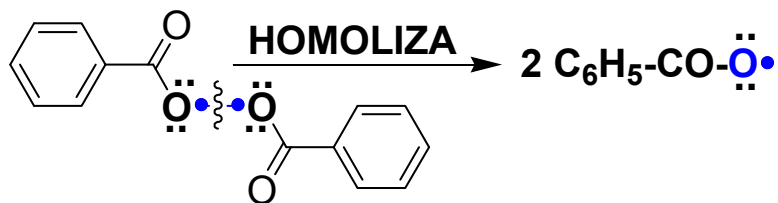
Etapa 3: **INTRERUPEREA** (disparitia treptata a radicalilor, pe seama incetarii conditiilor care sa favorizeze **INITIEREA**)



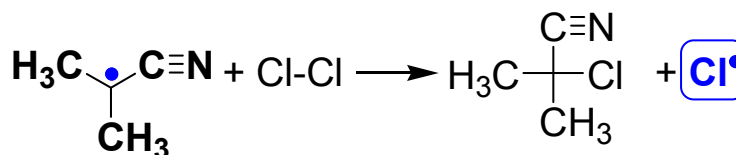
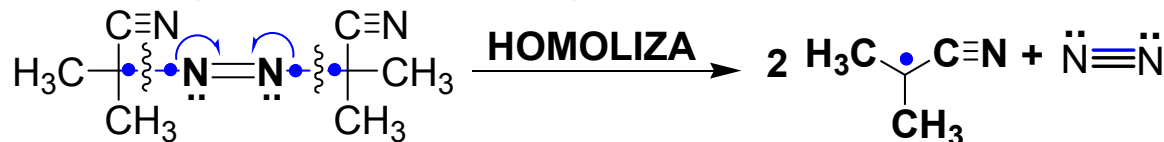
- i) sunt de interes practic doar clorurarea ($\Delta H_r = -25 \text{ Kcal/mol}$) si bromurarea ($\Delta H_r = -7 \text{ Kcal/mol}$); fluorurarea este prea exoterma ($\Delta H_r = -102 \text{ Kcal/mol}$!!) iar iodurarea este endoterma ($\Delta H_r = +13 \text{ Kcal/mol}$).
 - ii) in etapa de **INITIERE** este implicata molecula de clor, cu o energie de disociere mai mica ($E_{\text{Cl-Cl}} = +58 \text{ Kcal/mol}$) decat cea din metan ($E_{\text{C-H}} = +104 \text{ Kcal/mol}$) !
 - iii) halogenarile alcanilor inferiori se practica in faza gazoasa.
 - iv) exact dupa acelasi mecanism pot fi substituiti, succesiv, toti atomii de hidrogen din metan.
 - v) atomul de hidrogen nu apare niciodata ca „radical”, fiind prea instabil !
- Fiind de interes industrial, in etapa de **INITIERE** este, actual, preferata utilizarea de **INITIATORI (PROMOTORI)**.

Definitie: INITIATORII (PROMOTORII) sunt molecule organice cu **stabilitate limitata**, datorita faptului ca contin o **legatura covalenta foarte usor de scindat in radicali** (energie de disociere mai mica decat, de exemplu, cea din molecula de halogen). Se introduc in masa de reactie in **cantitate mica, doar pentru a initia aparitia radicalilor care intereseaza**.

Peroxid de benzoil

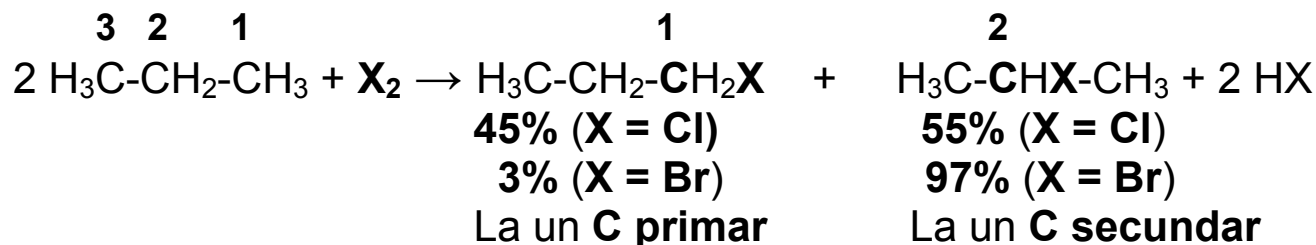


A.I.B.N. (Azoizobutironitril)



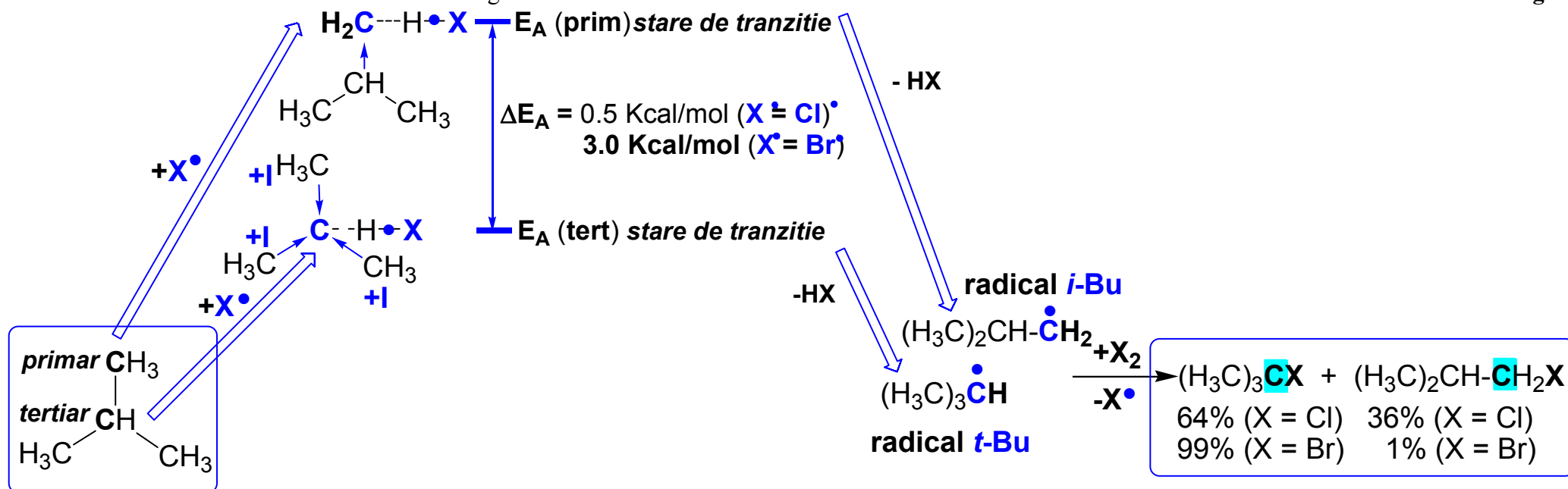
Incepend cu alcanii C_3 se pune problema **REGIOSELECTIVITATII** Substitutiei Radicalice (S.R.): *in ce masura atomul de halogen este capabil sa se adapteze „recunoscand” stabilitatea crescanda a radicalilor alchil ?*

primar < secundar < terțiar



Din punctul de vedere al **regioselectivitatii substitutiei** se defineste:

- i) In cazul $\text{X} = \text{Cl}$ se observa o **reactie de substitutie partial regioselectiva** (aproape neregioselectiva, deoarece procentele produsilor monoclorurati sunt relativ apropiate de **50% + 50 %**).
- ii) In cazul $\text{X} = \text{Br}$ se observa o **reactie de substitutie inalt regioselectiva** (aproape total regioselectiva, deoarece procentul unuia dintre produsii monoclorurati este **apropiat de 100 %**).



Regioselectivitatile observate, **net in favoarea utilizarii bromului**, se explica prin aceea ca:

- Energia de disociere $E_{\text{Br-Br}}$ (46 Kcal/mol) < $E_{\text{Cl-Cl}}$ (58 Kcal/mol): **homoliza moleculei de brom are loc mai usor.**
- Datorita **electronegativitatii mai mici**, radicalul Br^\bullet este **mai stabil** ca cel de Cl^\bullet (bromurarile vor fi, *per total*, mai lente decat clorurarile *in conditii identice*).
- Urmare a faptului ca **starea de tranzitie rezultata prin atac radicalic la un C(tertiar) este stabilizata de trei efecte $+I_{\text{Me}}$** la centrul de reactie fata de cea la un C(primar, $+I_{i\text{-Pr}}$), **aceasta diferenta este mult mai importanta** (cca. 3 Kcal/mol) in cazul **reactantului radicalic al atomului de brom fata de atom de clor** (cca. 0.5 Kcal/mol).
- In cazul **bromurarii**, **diferenta de energie** intre cele **doua stari de tranzitie** (3 Kcal/mol) **corespunde bine** chiar cu **diferenta de stabilitate** intre cei doi radicali formati (*t*-Bu mai stabil ca cel *i*-Bu cu cca. 3 Kcal/mol).
- O **corelatie generala** intre **stabilitatea radicalilor** si **vitezele relative de clorurare sau bromurare homolitica** este:

H (la un C tertiar) > H (la un C secundar) > H (la un C primar)

Clorurare	5.0	3.8	1.0
Bromurare	1600	82	1

I.1.1.3.1.1.2. NITRAREA

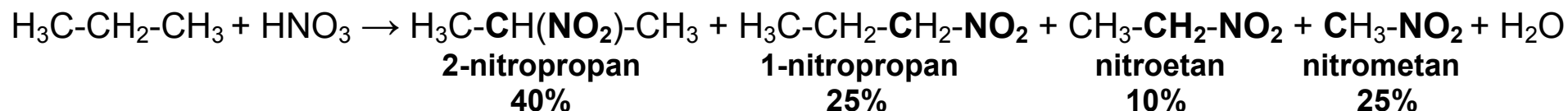
Metoda de obtinere a **nitroderivatilor alifatici**.

Pentru **alcanii inferiori** (C_n , $n \leq 5$) prezinta **interes preparativ**: are loc in **faza gazoasa** (400 °C) utilizand ca si **reactivi de nitrare oxizi de azot**, in prezenta unor **initiatori (promotori)**.

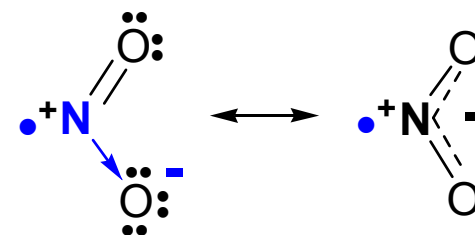
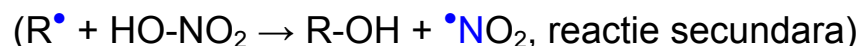
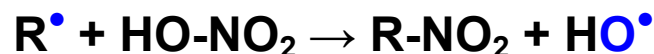
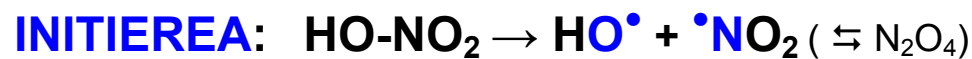
Pentru **alcanii superiori**, reactia are loc in **faza lichida** (115 – 120 °C) utilizand ca si **reactiv de nitrare acidul azotic diluat** (10 – 20%).

In **oricare din variante**, reactia este **neunitara, neregioselectiva** si are loc cu **fragmentarea catenei**.

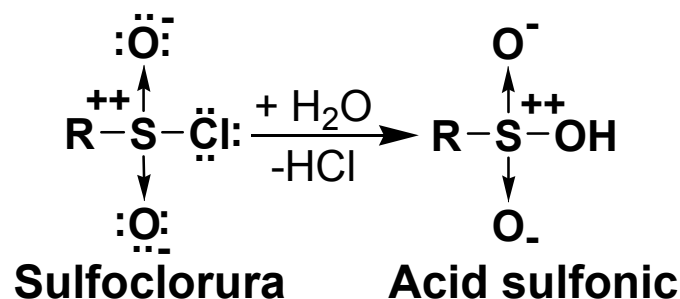
EXEMPLU:



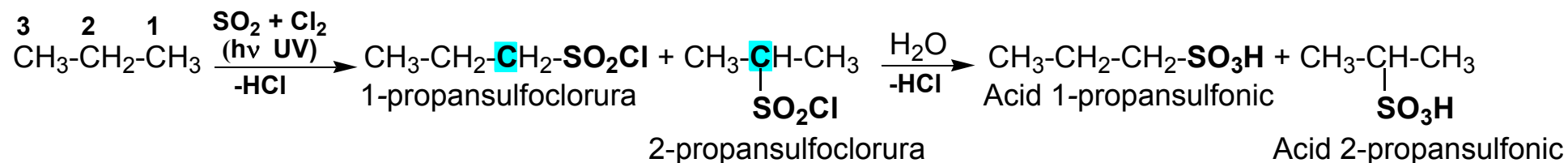
Mecanism:

**I.1.1.3.1.1.3. SULFOCLORURAREA**

Metoda **predilecta** de a introduce in molecula alcanilor **grupa clorosulfonil –SO₂Cl** pe cale **radicalica (homolitica)**. **Compusii rezultati** se numesc **sulfocloruri** si, de-obicei, sunt **imediat hidrolizati** spre a da **acizi sulfonici alifatici**.

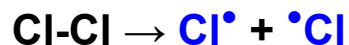


EXEMPLU:

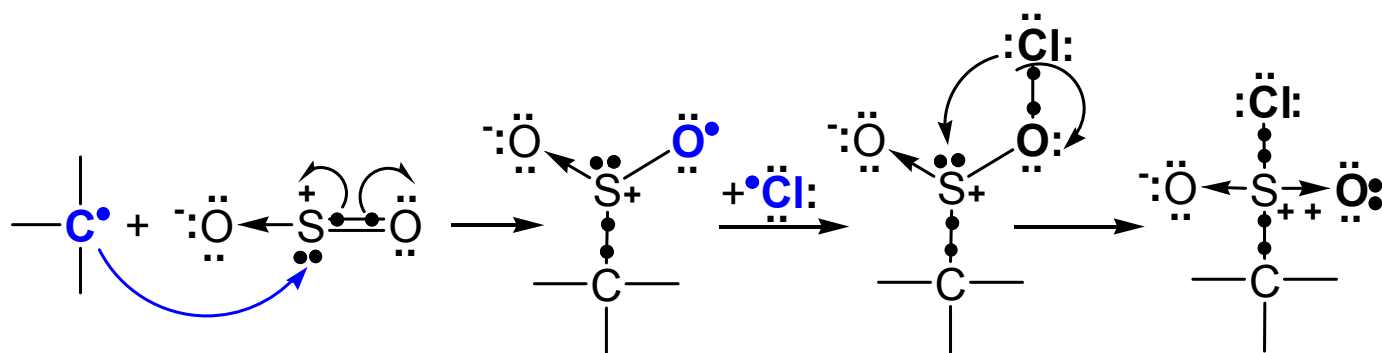
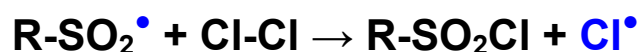
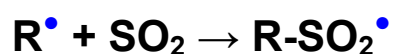
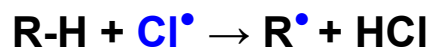


Mecanism:

INITIEREA:



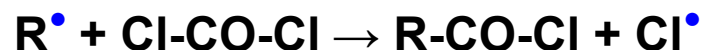
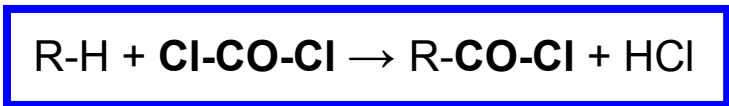
PROPAGAREA:



I.1.1.3.1.1.4. CLOROCARBONILAREA („FOSGENAREA”)

Metoda predilecta de a prepara, usor si direct, **cloruri ale acizilor carboxilici R-C(=O)-Cl** prin tratarea **alcanilor** cu **fosgen Cl-C(=O)-Cl** in conditii radicalice (homolitice).

Mecanism:



I.1.1.3.1.2. Descompunerea termica

Proces de **importanta fundamentala** pentru **industria chimica organica a materiilor prime**.

Descompunerea alcanilor sub **actiunea caldurii** se denumeste in mod **specific** astfel:

PIROLIZA: procesul are loc **strict sub actiunea caldurii**.

CRACARE: TERMICA (sinonim cu **PIROLIZA**)

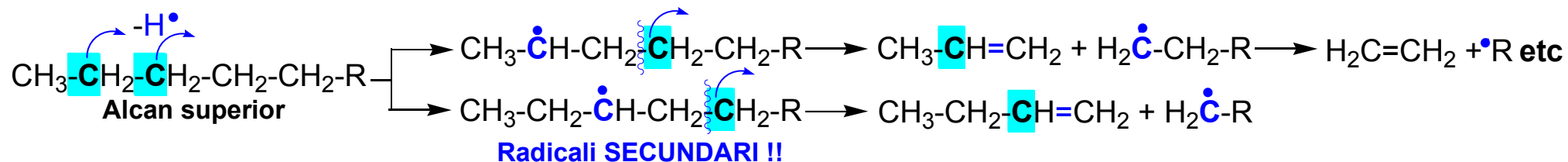
CATALITICA (450 – 550 °C in prezenta aluminosilicatilor)

Alcani, Alchene
cu un numar mai mic
de atomi de carbon

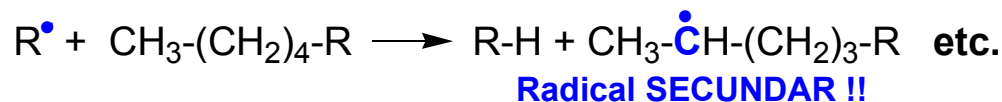
REFORMARE CATALITICA: au loc, in conditii catalitice (Pt / oxizi de aluminiu),
reactii de **dehidrociclizare** rezultand **HIDROCARBURI**
AROMATICE

Benzen,
alchilbenzeni si
omologi

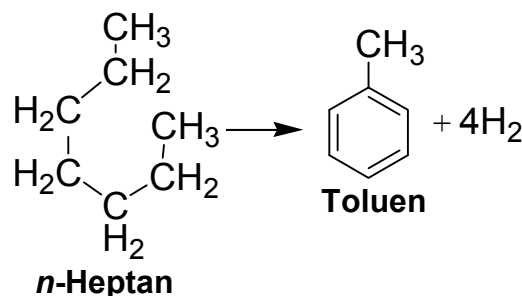
Mecanismul descompunerii termice este radicalic si inlantuit (succesiune de homolize):



Oricare dintre radicalii formati poate initia noi lanturi de reactie:



Reformarea catalitica decurge prin reactii de forma:



I.1.1.3.1.3. Oxidarea

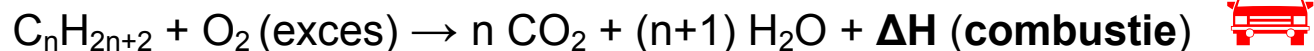
In clasa alcanilor se practica **doua tipuri de oxidari**, ambele de **importanta industriala**:

A) OXIDARE TOTALA (ardere)

B) OXIDARE PARTIALA, ca metoda industriala, simpla, directa, de preparare a acizilor carboxilici (R-COOH), alcoolilor (R-OH) si compusilor carbonilici (aldehide R-CH=O si cetone R-CO-R).

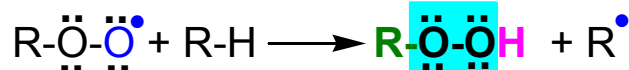
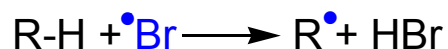
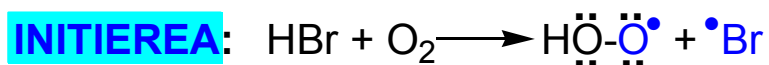
Indiferent de tipul de oxidare, mecanismul este **radicalic (homolitic)**, in prezenta **initiatorilor (promotorilor)**.

ARDEREA:

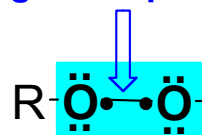


OXIDAREA PARTIALA:

Se aplica la **scara industriala**, folosind **oxigenul atmosferic** ca **agent de oxidare partiala (controlata)**.
Drept **initiator (promotor)** se utilizeaza **acidul bromhidric (HBr)**, **usor oxidabil**.



Legatura "peroxidica"



mai stabili cu cat R este mai ramificat, de exemplu $(CH_3)_3C-O-OH$
hidroperoxid de tertbutil

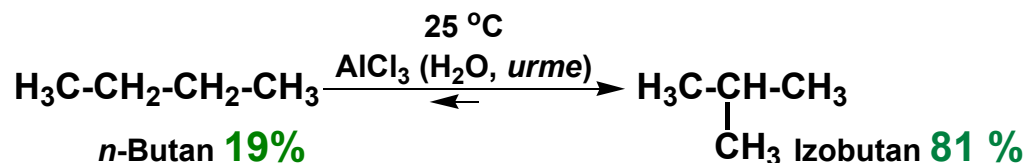
Hidroperoxid de **alchil** → Alcoolii
→ Acizi carboxilici
→ Compusi carbonilici

Importanta metodei se refera la **alcanii superior** si cu **catena ramificata**, **suficient de stabili** pentru a putea fi **izolati** si **valorificati** mai departe.

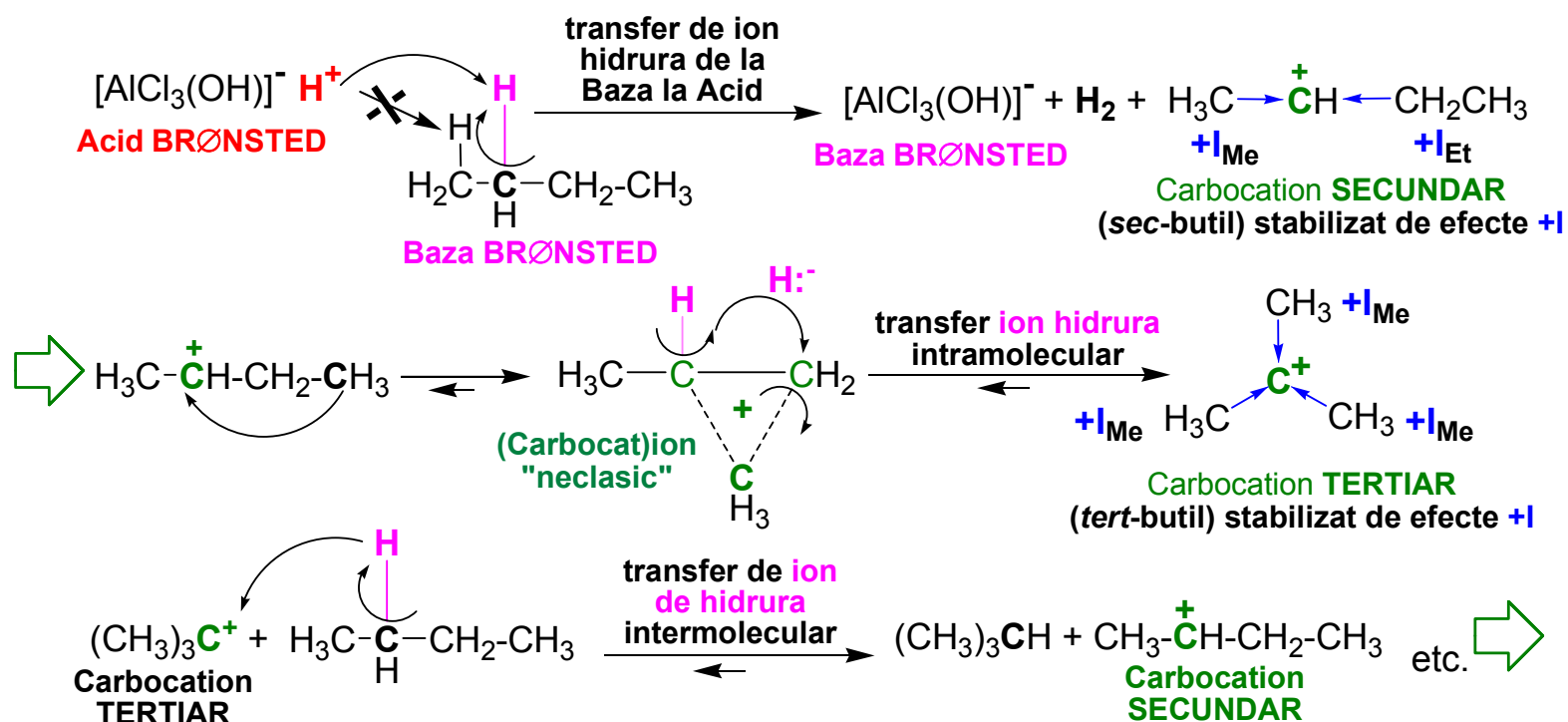
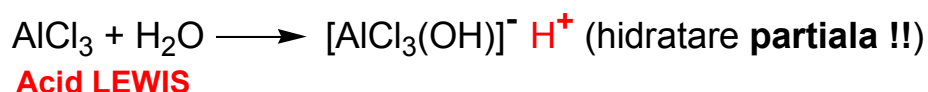
I.1.1.3.2. Reactii prin mecanism ionic (transpozitia cationotropa)

Reactie de **importanta industriala** constand din **izomerizarea alcanilor cu catena liniara (normala) in alcanii corespunzatori cu catena ramificata**.

Motivul tehnologic al acestei izomerizari: in procesele ulterioare de valorificare, **alcanii cu catena ramificata sunt surse de radicali mai stabili** (asa cum s-a aratat la I.1.1.3.1.1.), asadar reactiile vor fi mai **regioselective**.



Mecanism:



DE RETINUT: izomerizarea carbocationilor **primar** → **secundar** → **tertiar** (in sensul cresterii stabilitatii lor) este o caracteristica a comportarii acestor specii cationice !

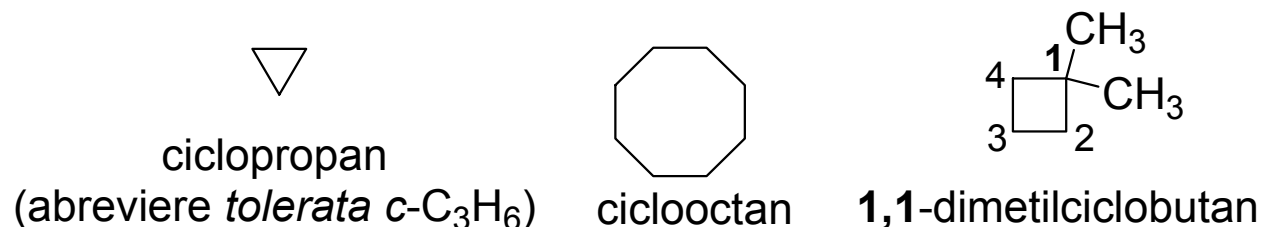
I.1.2. HIDROCARBURI ALIFATICE SATURATE - CICLOALCANI

Clasificare:

- **c i c l o a l c a n i** cu formula generala C_nH_{2n} (sinonim: **hidrocarburi aliciclice**), izomeri cu alchenele.
- **s p i r a n i**: cicloalcani care contin cel puțin doua cicluri legate printr-un atom de carbon comun ambelor cicluri.
- cicloalcani **p o l i c i c l i c i** (cu „punte”).

I.1.2.1. Nomenclatura

CICLOALCANI: se adauga prefixul **CICLO** inaintea numelui alcanului cu acelasi numar de atomi de carbon.



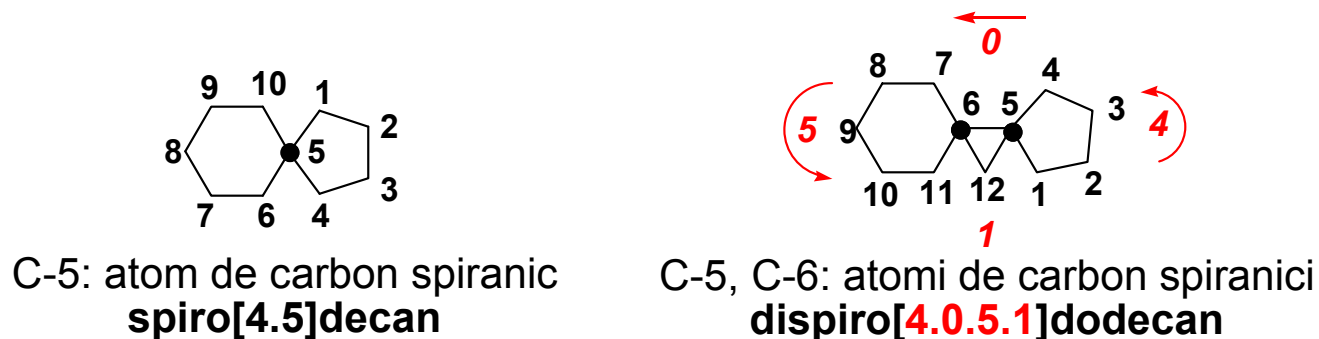
SPIRANI: se foloseste prefixul **SPIRO** inaintea numelui alcanului cu acelasi numar de atomi de carbon.

1 C spiranic : **SPIRO**; 2 C spiranici: **DISPIRO**; 3 C spiranici: **TRISPIRO** etc.

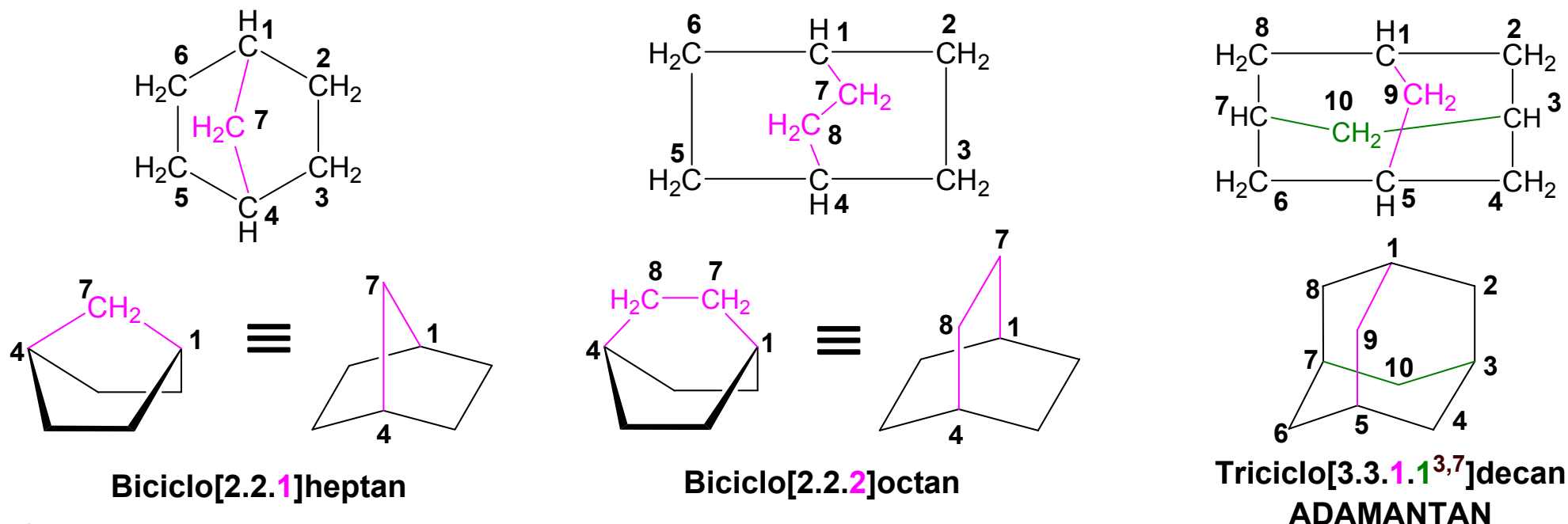
Numerotarea pozitiiilor incepe totdeauna de la atomul de carbon direct legat de un atom de carbon spiranic si se continua cu numerotarea ciclului celui mai mic sau a celui marginal cel mai mic incepand cu *dispiranii*.

Atomii de carbon spiranici primesc *cele mai mici numere de pozitie posibile*.

In paranteza patrata se indica numarul atomilor de carbon din cicluri, in sensul in care s-a facut numerotarea.



CICLOALCANI POLICICLICI



Stabilirea nomenclaturii:

Pasul 1: se stabileste **numarul total de atomi de carbon** care da nomenclatura de baza, ca si pentru **alcanul aciclic** cu **acelasi numar de atomi de carbon** in molecula.

Pasul 2: **numarul de cicluri** este egal cu **numarul de legaturi C-C** care trebuie desfacute ("taieturi") pentru a se ajunge la un **alcan aciclic** (*nu conteaza faptul ca acest alcan are catena ramificata !*).

Pasul 3: prefixele **bi-**, **tri-**, **tetraciclo** se folosesc pentru a indica **numarul de cicluri** identificat in **Pasul 2**.

Pasul 4: se identifica **puntea cea mai scurta (principala)**, adica aceea care contine **cel mai mic numar de atomi de carbon** (la limita, niciunul, vezi mai departe *decalina*).

Pasul 5: se **numereaza atomii de carbon** incepand totdeauna cu un atom de carbon cap de punte principala si se continua cu **numerotarea ciclului mai mare** si apoi a celui mai mic (unde este cazul).

Pasul 6: in **paranteza patrata** se indica **numarul de atomi de carbon** care se afla de o parte si de alta a **puntii principale** (doua numere) si **cati atomi se afla pe puntea principala** (al treilea numar).

Pasul 7: incepand cu **structurile care contin 3 (trei) cicluri**, se noteaza **exponential atomii de carbon** intre care s-au realizat **puntile secundare**.

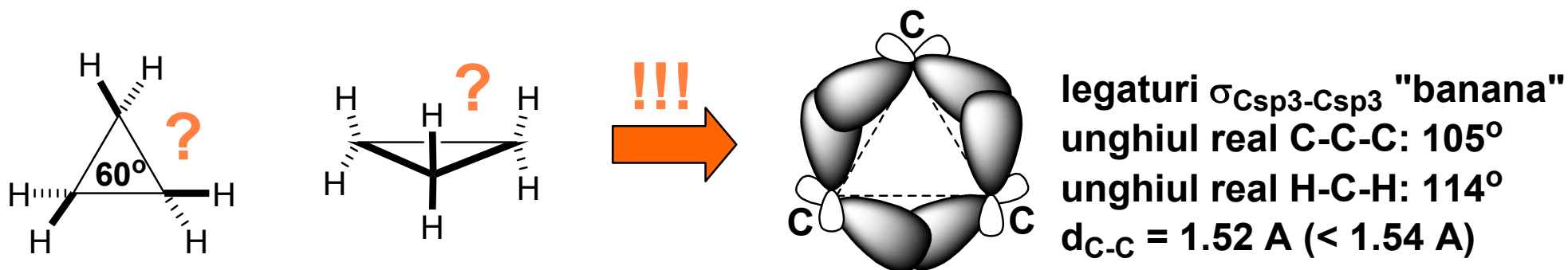
I.1.2.2. Structura si stereochimia

Definitii fundamentale:

- a) **Tensiune torsionala (Pitzer):** consta din **modificarea unghiului de torsiune θ** de la valoarea $\theta = 60^\circ$ (**conformatie intercalata**) inspre $\theta = 0^\circ$ (**conformatie eclipsata**). Faptul aduce cu sine **un aport energetic**, destabilizand molecula (Curs 3).
- b) **Tensiune angulara (Baeyer):** consta din **deformarea unghiurilor de valenta** de la **valoarea normala a hibridizarii sp^3 ($109^\circ 28'$)** fapt care aduce cu sine **un aport energetic**, destabilizand molecula.
- c) **Impedimente sterice:** constau din **comprimarea atomilor si/sau grupelor de atomi nelegati direct intre ei**. Efectul este cu atat mai pronuntat cu cat atomii (grupele de atomi) sunt mai **voluminosi** aducand cu sine aport energetic numit **TENSIUNE STERICA (*van der Waals*, Curs 2, Curs 3)**.

EXEMPLE REPREZENTATIVE:

CICLOPROPANUL



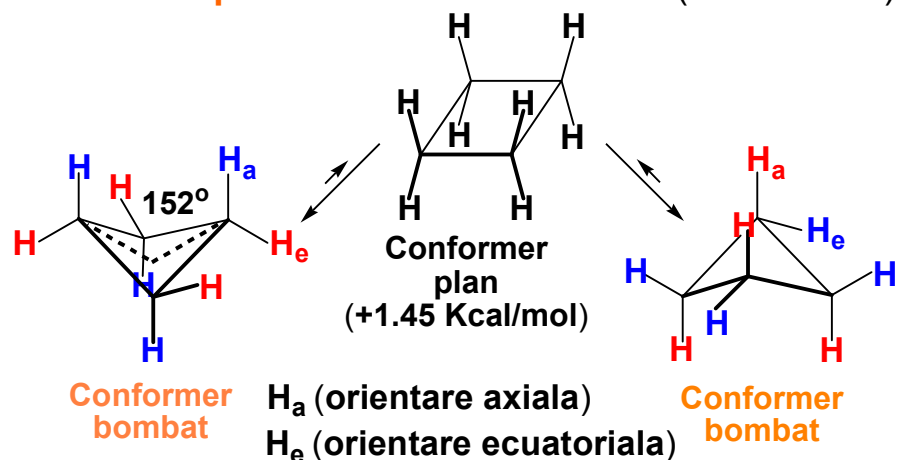
Molecula plana, tensionata si foarte reactiva (*deschidere de ciclu*) datorita acumularii ambelor tipuri de tensiuni (Pitzer si Baeyer).

In scopul **minimizarii acestora**, intrepatrunderea **coliniara** orbitalilor sp^3 ai atomilor de carbon din ciclu este **practic imposibila**, unghiul geometric (60°) fiind **evitat**.

Legaturile $\sigma_{Csp^3-Csp^3}$ sunt curbate, imprimand moleculei **un pronuntat caracter nesaturat (legatura dubla partiala)**, de alchena.

CICLOBUTANUL

In **conformatie plana** este tensionat atat **Baeyer** (unghiurile interioare C-C-C ar fi de 90° !) **cat si Pitzer** (toate cele opt legaturi σ_{Csp^3-H} ar fi **eclipsate**). Drept care, **ciclobutanul** se afla, la temperatura ambianta, in permanent **echilibru conformational rapid** intre **doua conformatii (conformeri) pliate (pliati) (conformeri „bombati”)**.

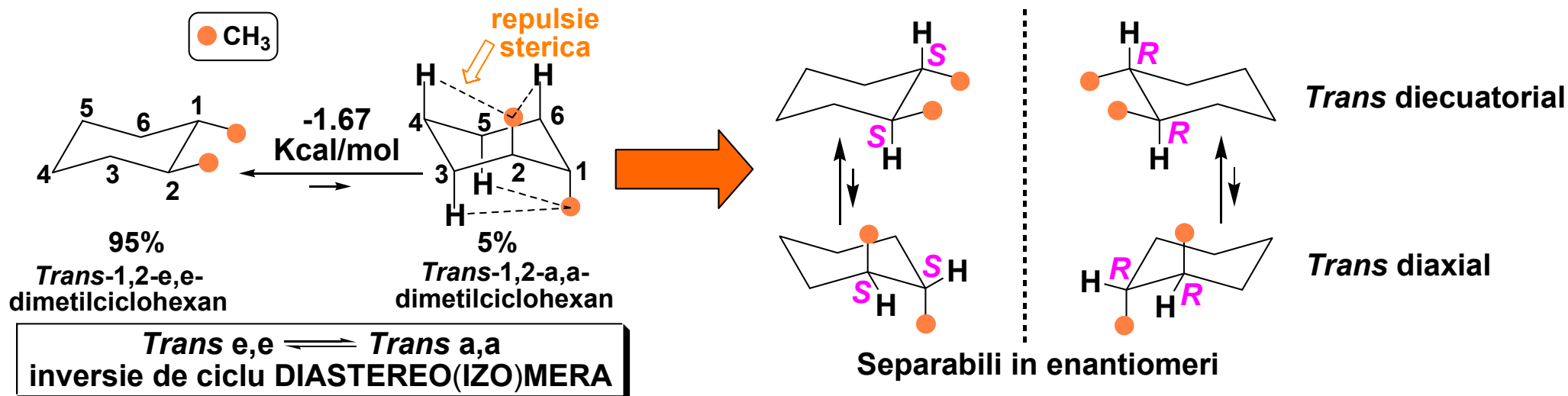


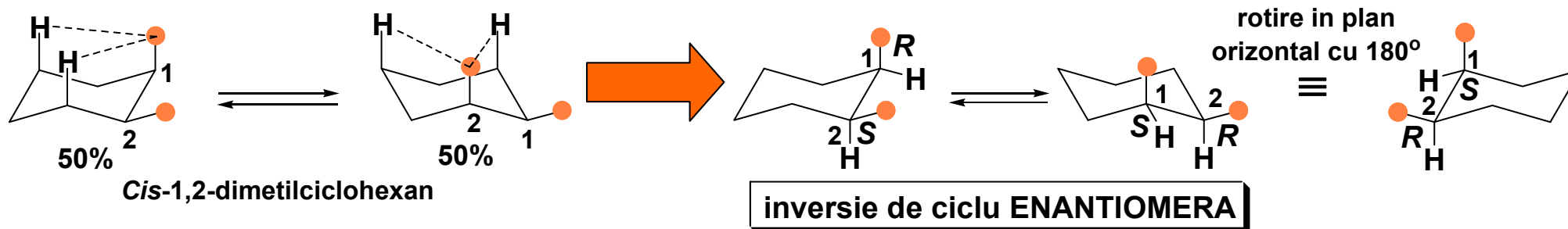
(inversie de ciclu **HOMOMERA**: cei doi conformeri sunt, de fapt, unul si acelasi; caz similar: ciclohexanul)

CICLOHEXANUL (nesubstituit si monosubstituit vezi Curs 3)

Derivatii disubstituiti ai ciclohexanului exista preferential sub forma conformerului in care substituentii se afla in **pozitie ecuatoriala**.

Exemple:

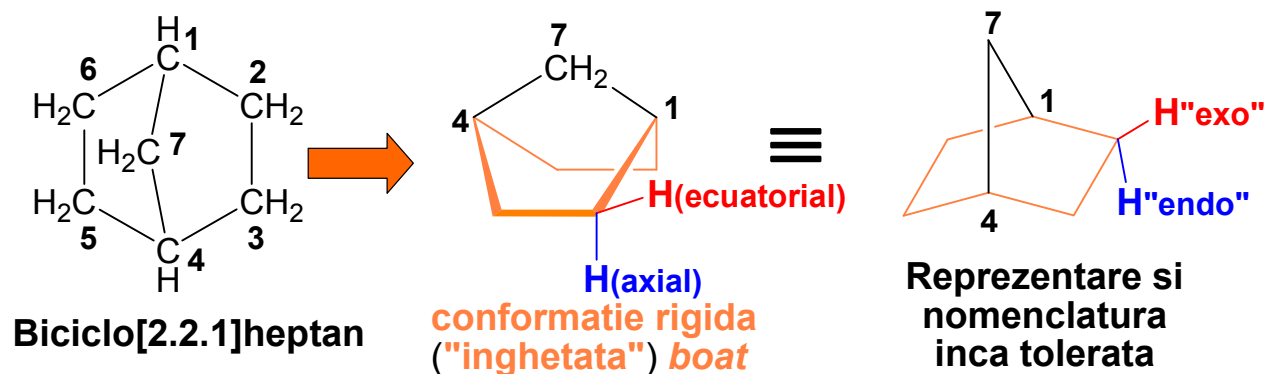




Enantiomerii nu sunt separabili din cauza echilibrului conformational rapid

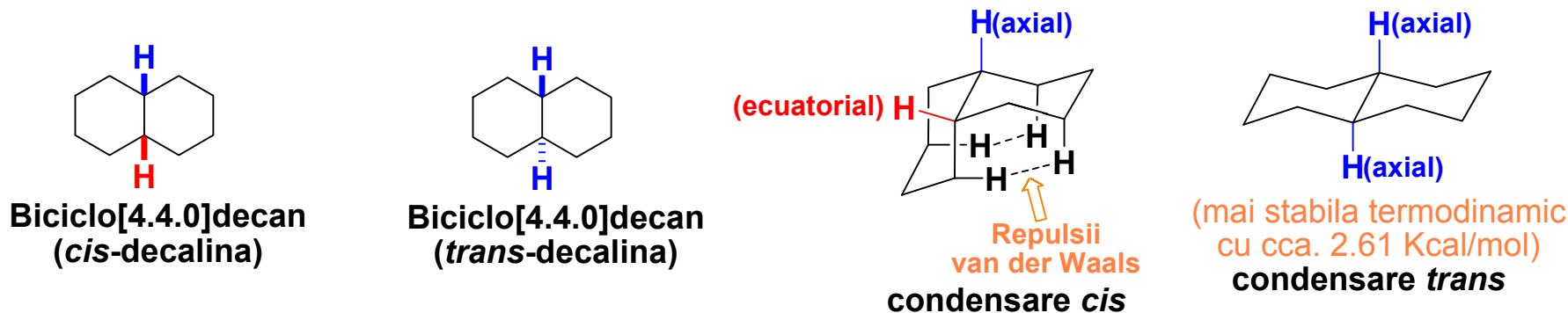
Unii cicloalcani biciclici pot adopta conformatii rigide datorita prezentei punctilor:

Exemplu:



Unii bicicloalcani pot prezenta diastereo(izo)merie *cis-trans* referitoare la modul de condensare al ciclurilor:

Exemplu:

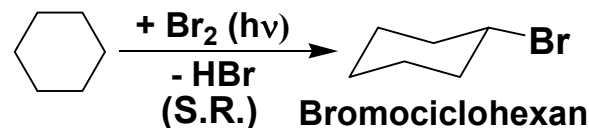


I.1.2.3. Reactivitatea cicloalcanilor

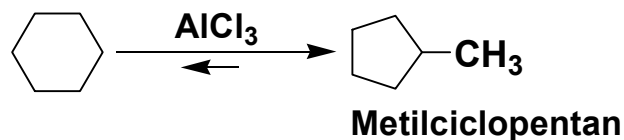
Reactivitatea cicloalcanilor este **similara** cu cea a alcanilor.

In **particular**, cicloalcanii cu **cicluri mici C₃, C₄**, **tensionate**, dau **reactii de deschidere de ciclu in conditii neradicalice**, **similare alchenelor** (vezi acolo).

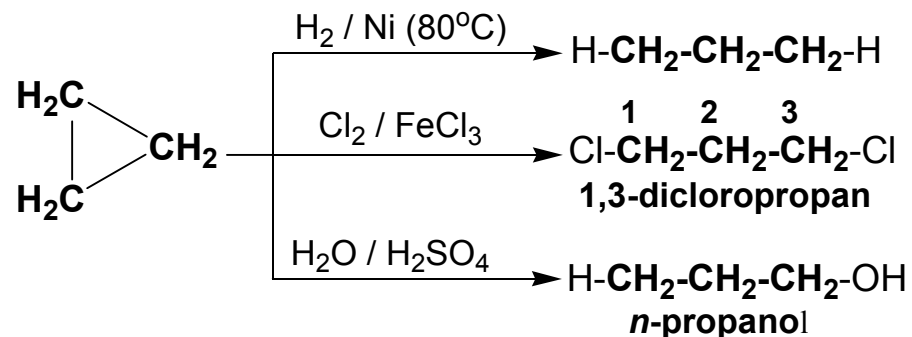
Halogenarea in conditii radicalice:



Transpozitia cationotropa:



Deschiderea de ciclu in cazul propanului (**reactivitate de tip alchena**):



Descompunerea termica:

