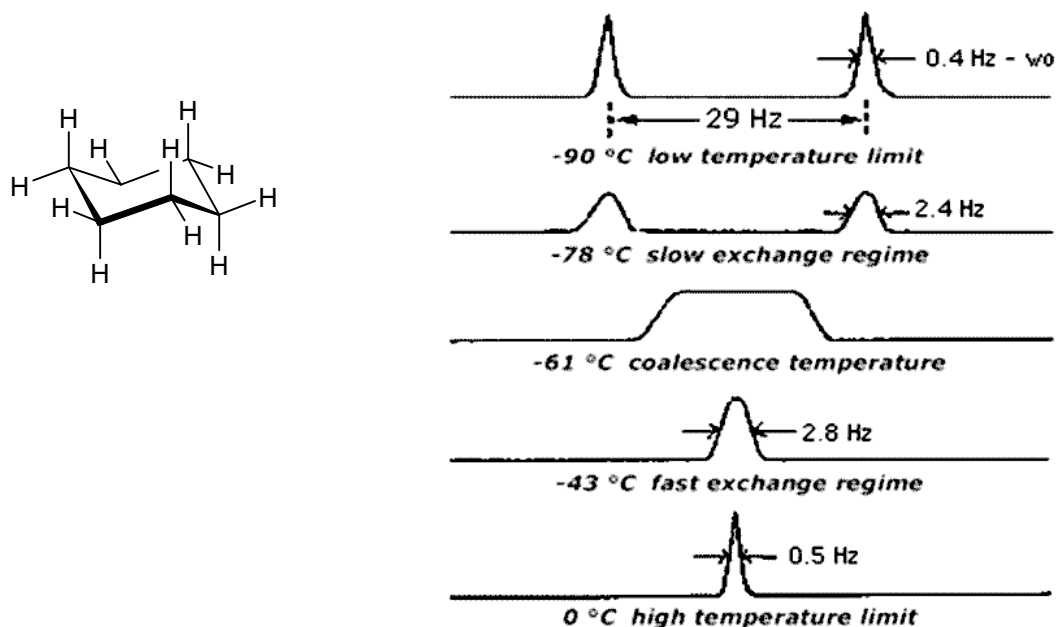
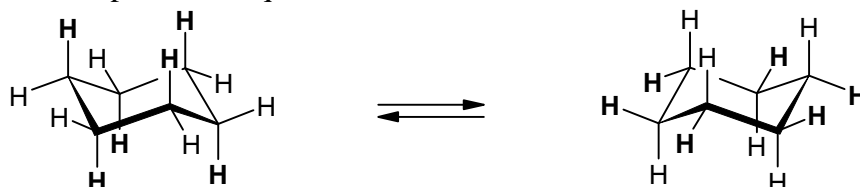


Problema 28 NMR Spectra

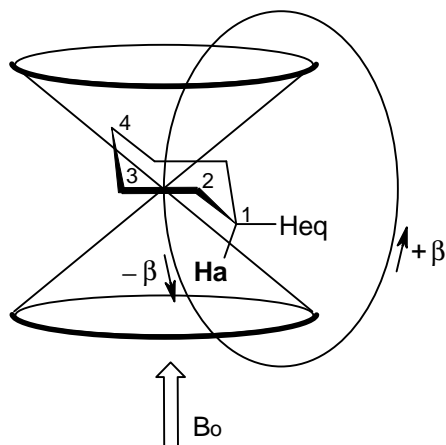
1. A temperatura ambiente lo spettro NMR del cicloesano mostra un picco singolo e stretto. Se la temperatura del campione viene abbassata, il picco si allarga fino a quando, a $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$, comincia a separarsi in due picchi larghi. Quando la temperatura raggiunge i $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, i due picchi diventano stretti e mostrano anche un accoppiamento di spin. Spiega l'origine di queste due bande.



A temperatura ambiente il cicloesano può passare da una conformazione a sedia all'altra passando per la conformazione a mezza sedia e a barca. Gli idrogeni che si trovano in posizione assiale in una struttura, si trovano in posizione equatoriale nella sedia alternativa, come si vede nella figura.



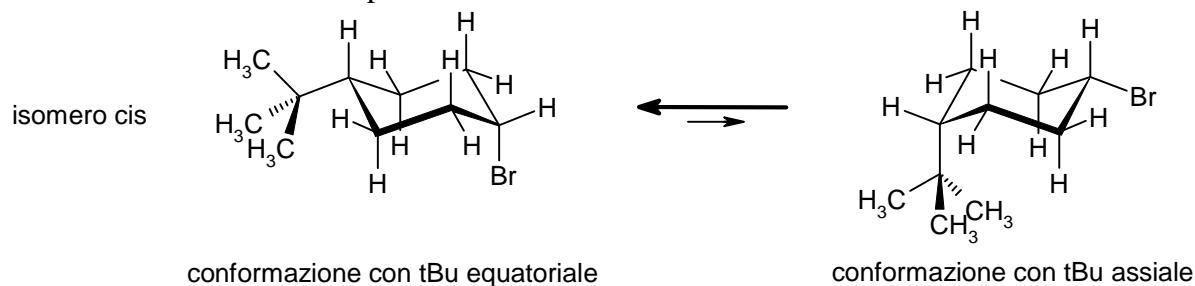
Dato che questa trasformazione avviene più volte durante il tempo di misura dello spettro NMR, il segnale NMR degli idrogeni del cicloesano è una media dei segnali degli idrogeni assiali ed equatoriali. Se, però, la temperatura del campione viene abbassata, questo equilibrio rallenta fino a fermarsi completamente a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e allora compaiono due segnali distinti per gli idrogeni assiali ed equatoriali



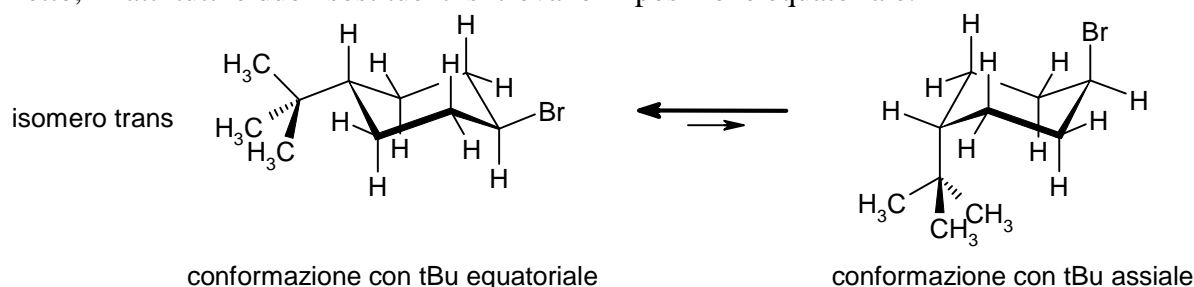
Il segnale NMR dell'idrogeno assiale H_a è diverso da quello dell'idrogeno equatoriale H_{eq} perché H_a si trova all'interno del cono in cui gli elettroni del legame C2-C3 provocano un effetto schermante ($-\beta$) rispetto al campo magnetico applicato B_0 . L'effetto di maggiore schermatura degli idrogeni assiali rispetto a quelli equatoriali è piccolo, infatti vale solo 29 Hz come si vede nella figura in alto.

2. Nel *cis*-1-bromo-4-terz-butilcicloesano, il protone sul C4 risuona a 4.33 ppm. Nell'isomero *trans*, la risonanza dell'idrogeno sul C4 è a 3.63 ppm. Spiega perché questi due composti hanno diversi chemical shift per gli idrogeni C4. Spiega perché questa differenza non si osserva tra il *cis* e il *trans* 1-bromo-4-metilcicloesano se non a temperature molto basse.

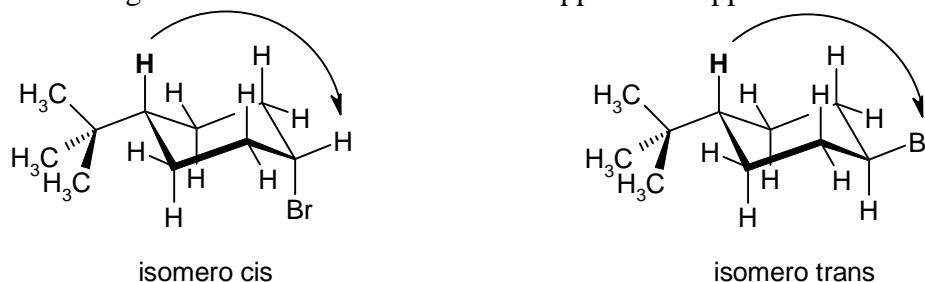
Nel *cis*-1-bromo-4-terz-butilcicloesano la conformazione più stabile è quella col gruppo *t*-butilico in posizione equatoriale, anche se il bromo si viene così a trovare nella posizione peggiore, quella assiale. Questo accade perché il gruppo *t*-butilico è molto ingombrante ed è lui ad occupare la posizione assiale, nella quale si trova in posizione anti rispetto ai carboni dell'anello. E' così grande la differenza di energia tra le due conformazioni che la molecola non passa da una forma all'altra nemmeno a temperatura ambiente.



Nell'isomero *trans*, la conformazione con il *t*-butile equatoriale è più stabile in modo ancora più netto, infatti tutti e due i sostituenti si trovano in posizione equatoriale.



Dato che queste due molecole non passano da una conformazione all'altra, sono piuttosto rigide e così i due idrogeni sul C4 (in grassetto) non sono equivalenti, infatti nell'isomero *cis* l'idrogeno C4 ha di fronte un idrogeno sul C1. Nell'isomero *trans*, l'idrogeno C4 ha di fronte il bromo sul C1. Questo è sufficiente a giustificare una risonanza di 4.33 ppm e 3.63 ppm nei due casi.



Se, invece, a temperatura ambiente, la molecola è flessibile come 1-bromo-4-metilcicloesano, la risonanza degli idrogeni C4 diventa identica. A bassa temperatura, però, anche in questi due isomeri gli idrogeni sul C4 possono mostrare assorbimenti diversi, quando la conversione tra le due conformazioni si blocca e la molecola torna rigida.

Soluzione proposta da
Mauro Tonellato - ITI Marconi - Padova