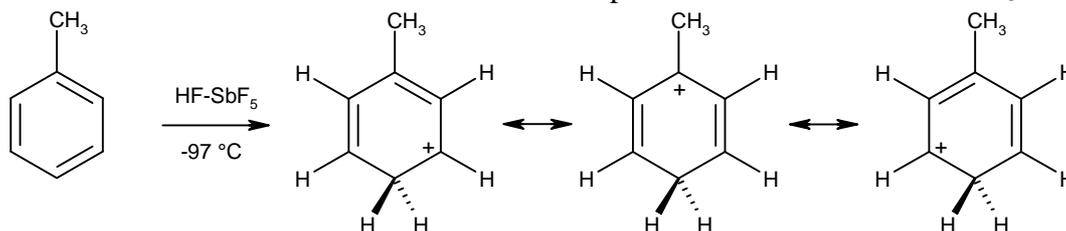


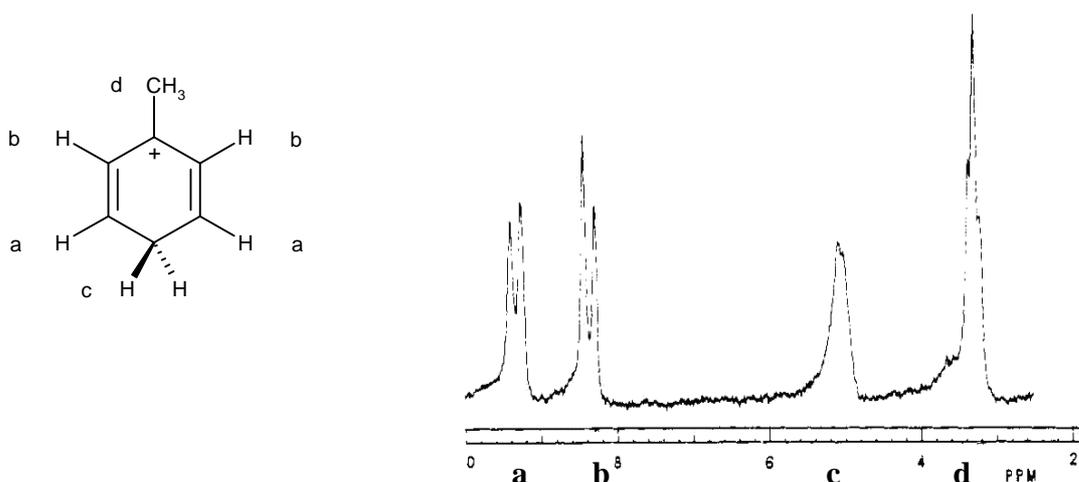
Problema 19 Toluene in a Superacid Solution

a) Indica la molecola B che si forma nella soluzione superacida di toluene in HF-SbF₅ a -97 °C.



La molecola B è toluene protonato. A giudicare dai dati NMR, nella soluzione a -97 °C si è formato solo l'isomero para indicato qui sopra, si tratta di toluene catione stabilizzato da tre forme di risonanza

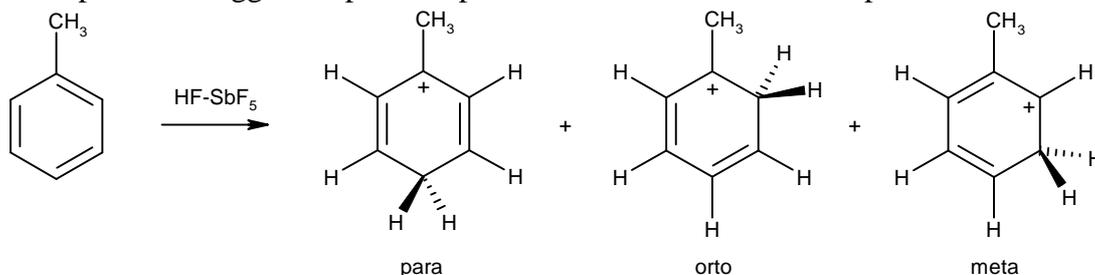
b) Assegnare ogni picco dello spettro NMR a -97°C ai corrispondenti protoni nella molecola B.



I segnali (a) e (b) si riferiscono a 4 idrogeni che fanno parte di un sistema di doppi legami coniugati simile a quello aromatico. Ciascuno ha vicino un solo H come si deduce dal fatto che sono due doppietti. Hanno un profilo simile ai quattro idrogeni di un sistema para di sostituito, ma si trovano a delta maggiori a causa della carica positiva distribuita nel sistema. Al picco (a) 9,38 ppm si attribuiscono gli idrogeni in meta perchè lì è maggiore la carica positiva (vedi le forme di risonanza in alto), al picco (b) 8,40 ppm si attribuiscono quindi gli H in orto. I due H in para sono responsabili del segnale (c) a 5,05 ppm che dovrebbe essere un doppietto per l'accoppiamento di spin con gli H (a). Il tripletto (d) a 3,30 ppm è attribuibile agli idrogeni del CH₃.

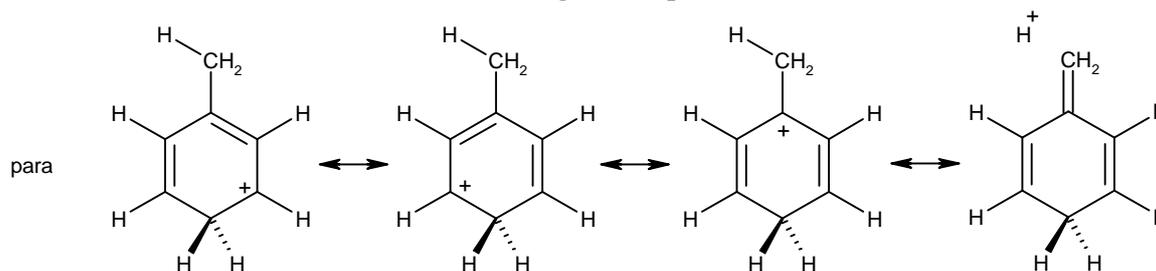
c) Mostrare perchè lo spettro cambia con la temperatura.

Mentre a bassa temperatura è protonata solo la posizione para, che fornisce il carbocatione più stabile, a temperature maggiori si possono protonare via via anche le altre posizioni orto e meta.

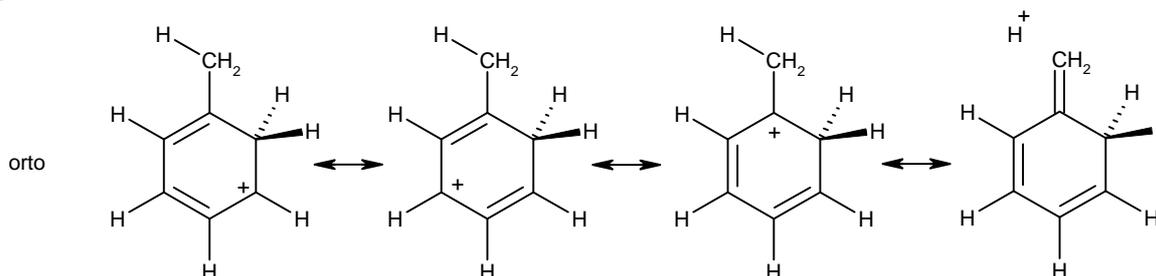


Poichè gli scambi acido base avvengono più velocemente rispetto ai tempi dello spettro NMR, la molecola di toluene si può protonare più volte in posizioni diverse durante il tempo di acquisizione dello spettro NMR, e quindi i segnali a, b, c che sono diversi nei tre isomeri si fondono e danno un segnale unico con un valore medio.

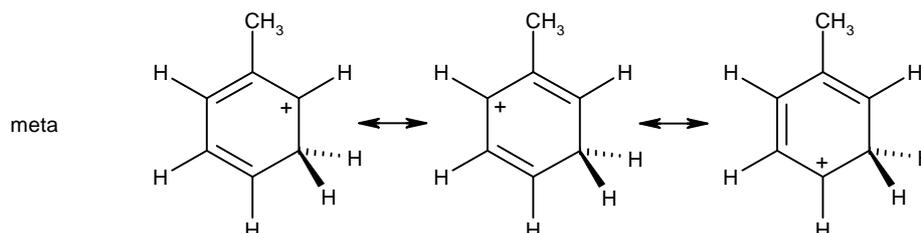
d) La stabilità relativa delle tre strutture è la seguente: para > orto >> meta



Gli isomeri para e orto sono i più stabili, infatti entrambi sono stabilizzati da tre forme limite di **risonanza**, in una delle quali la carica positiva giunge a ridosso del sostituito CH_3 che può stabilizzarla ulteriormente per **iperconiugazione** portando la carica positiva fuori dall'anello. L'isomero **para** è più stabile di quello **orto** infatti è l'unico che può formarsi anche alle basse temperature.



L'isomero **orto** risulta quindi il secondo in stabilità.



L'isomero **meta** è il terzo perchè, anche se è stabilizzato da tre forme limite di risonanza, in nessuna delle tre la carica positiva si trova a ridosso del sostituito CH_3 che quindi non può contribuire in modo efficace a stabilizzare ulteriormente l'intermedio.

e) Perchè il picco a 3,30 ppm nello spettro a -97°C si presenta come tripletto?

Il picco a 3,30 ppm è quello del metile, si presenta come tripletto perchè i suoi idrogeni sono in accoppiamento di spin con altri due idrogeni, la molteplicità di spin, infatti, è uguale agli idrogeni vicini più uno ($m = H_v + 1$). A rigore non dovrebbero essere accoppiati perchè i due idrogeni in questione sono quelli in posizione orto che non sono immediatamente vicini e per questo l'accoppiamento di spin avviene con una bassa costante di accoppiamento $J = 4,4 \text{ Hz}$.

Soluzione proposta da
prof. Mauro Tonellato
ITI Marconi - Padova