

# LABORATORIO DI CHIMICA INORGANICA

Barbara Milani

[milaniba@units.it](mailto:milaniba@units.it) tel. 040 5583956

**Ricevimento:** venerdì dalle 15.00 alle 17.00

oppure previo appuntamento

**Libri di testo:** gli stessi proposti dal Prof. Alessio

fotocopie del docente

**Moodle:** troverete 3 file che si chiamano:

**Esper\_n:** procedura dell'esperienza **parte sperimentale;**

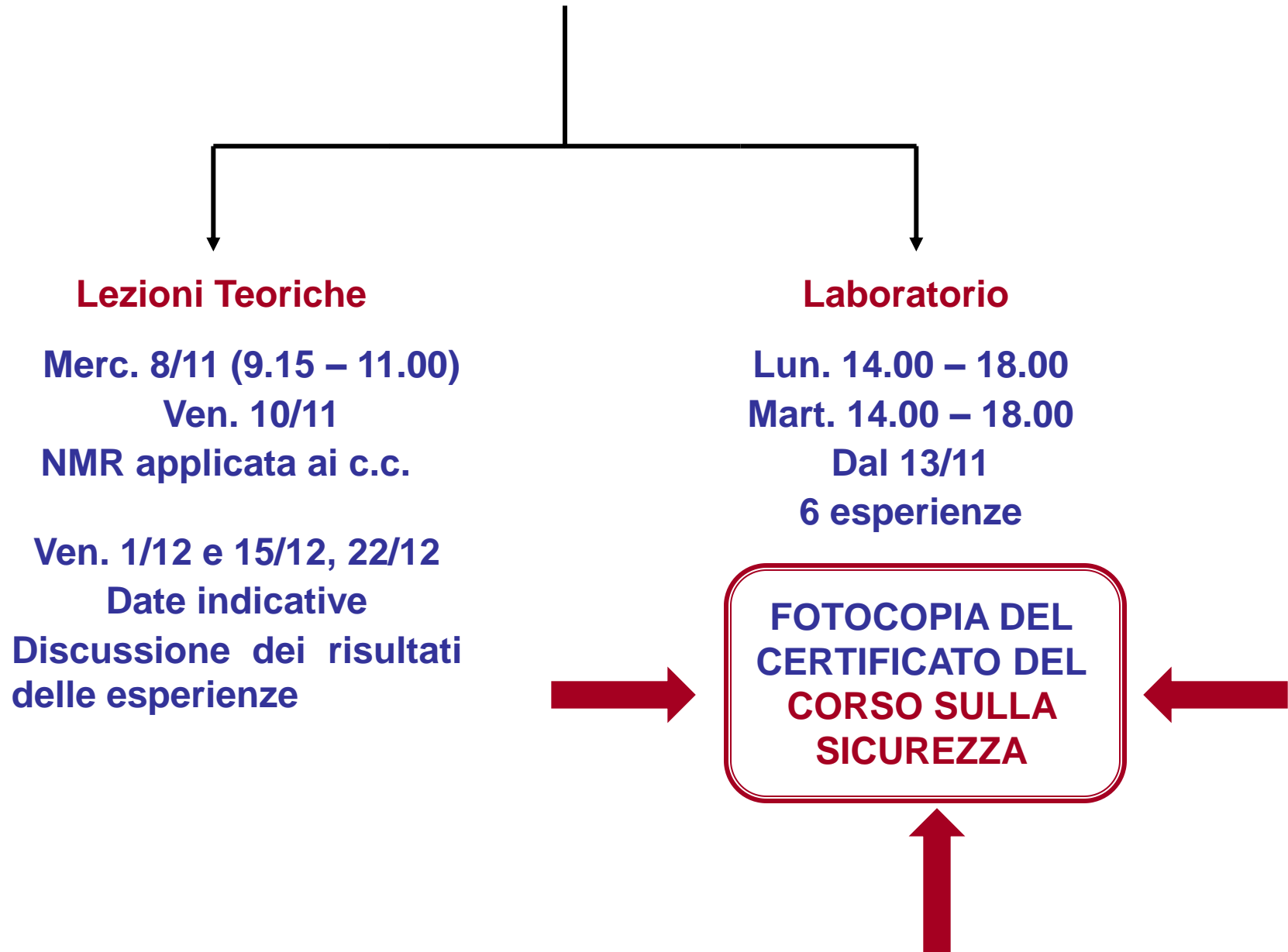
**Esper\_n\_prelab:** discussione **prima** dell'esperienza;

**Esper\_n\_postlab:** discussione **dopo** l'esperienza.

**Esame finale:** un unico esame con l'esame di Chimica Inorganica;

presentazione delle relazioni che  
comprendono gli spettri registrati **ALMENO 15 giorni prima.**

# STRUTTURA DEL CORSO



## **OBBIETTIVI DEL CORSO**

Acquisire dimestichezza con le procedure sperimentali di **sintesi** dei composti di coordinazione; manipolazione di composti dei metalli di transizione;

Acquisire le conoscenze sperimentali sulle tecniche di **caratterizzazione** dei composti di coordinazione sia allo stato solido che in soluzione, con particolare riferimento all'IR, all'UV-Visibile e all'NMR;

Verifica sperimentale dei **principi di chimica di coordinazione** studiati nel corso teorico.

## **SICUREZZA IN LABORATORIO**

**Indossare sempre gli occhiali di sicurezza e il camice;**

**Leggere le frasi H ed P dei reagenti;**

**Usuali norme di sicurezza di un laboratorio chimico;**

**Non inquinare i reagenti!!!**

**Lavorare in coppia vuol dire collaborare insieme sulla stessa reazione e NON fare diverse reazioni in contemporanea!**

## **IL QUADERNO DI LABORATORIO**

**Un quaderno a fogli fissi, non fogli mobili;**

**È sufficiente un quaderno per coppia;**

**Il quaderno deve riportare la procedura in modo preciso ed accurato, in modo tale che la procedura possa essere riprodotta solo leggendo il quaderno;**

**Deve riportare i calcoli, le quantità pesate o misurate in genere e le osservazioni fatte durante l'esecuzione dell'esperimento;**

**Va consegnato assieme alla relazione.**

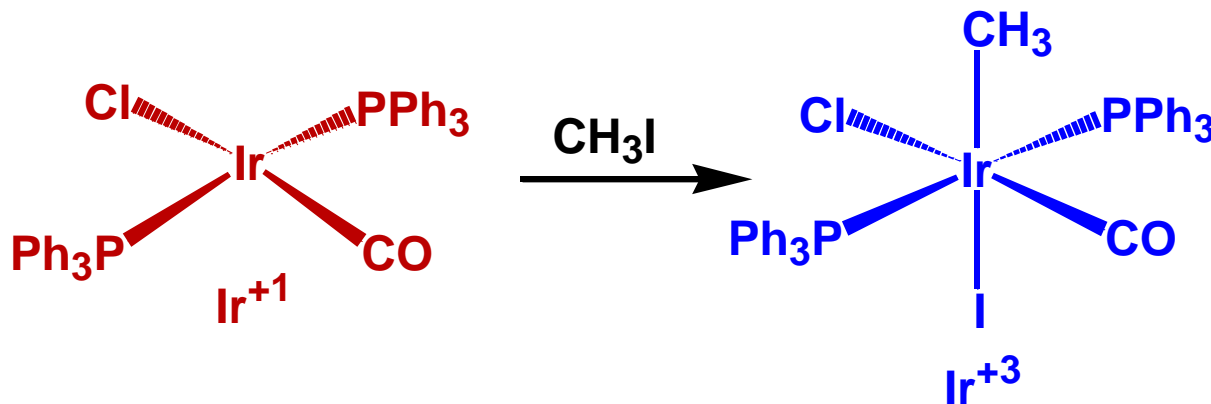
# I COMPOSTI DI COORDINAZIONE

o **COMPLESSI** sono atomi o ioni metallici circondati da **leganti**.  
Un **LEGANTE** è uno ione o una molecola che può esistere come entità indipendente.

## SINTESI DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

a) Reazioni di sostituzione:  $M-X + Y \longrightarrow M-Y + X$

b) Reazioni di ossidoriduzione: a sfera interna o a sfera esterna; reazioni di addizione ossidativa e reazioni di eliminazione riduttiva.



c) Reazioni di inserzione

d) Reazioni di metatesi

# QUALI SONO LE EVIDENZE SPERIMENTALI CHE LA REAZIONE DI SINTESI SIA AVVENUTA?

**SISTEMA INIZIALE**



**SISTEMA FINALE**

**Sospensione  
solido in liquido**

**Soluzione**

**Soluzione**

**Formazione di un  
precipitato**

**Soluzione**

**Variazione di colore**

**Soluzione**

**Sviluppo di gas**

**Soluzione**

**Soluzione invariata**

# CARATTERIZZAZIONE DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

- Il composto sintetizzato è puro?
- È un composto noto?
- Qual è la sua composizione percentuale e la sua massa molare?
- Quali sono i gruppi funzionali presenti?
- Come sono legati tra di loro questi gruppi funzionali?
- Qual è la simmetria della molecola?
- Quali sono le distanze e gli angoli di legame?
- Cosa possiamo dire della sua struttura elettronica?

# Alcuni Metodi Fisici Applicati per la Caratterizzazione dei Composti

**Table 1.1** Uses of some physical techniques in determining structures

Information sought	Phase of sample		
	Gas	Liquid or solution	Solid
Fingerprint <sup>a</sup>	IR * <i>Microwave</i>  Mass spec. UV/vis * <i>UPS</i>	IR, R NMR  Mass spec. <sup>b</sup> UV/vis	IR, R Powder X-ray diffraction Mass spec. <sup>b</sup> UV/vis
Groups present	IR Mass spec. NMR	IR, R Mass spec. <sup>b</sup> NMR	IR, R Mass spec. <sup>b</sup> *NMR * <i>Mössbauer</i>
Molecular symmetry	IR <sup>c</sup> * <i>Microwave</i> **ED	IR, R NMR	IR, R *NMR ** <i>NQR</i> Single crystal X-ray diffraction
Bond lengths and angles	IR, R <sup>d</sup> * <i>Microwave</i> **ED	*** <i>EXAFS</i> LCMNR	Single crystal X-ray diffraction ***Neutron diffraction
Electronic structure <sup>e</sup>	UV/vis *UPS ESR	UV/vis ESR * <i>XPS</i>	UV/vis *UPS *XPS * <i>Mössbauer</i> ** <i>NQR</i> Single crystal X-ray and neutron diffraction



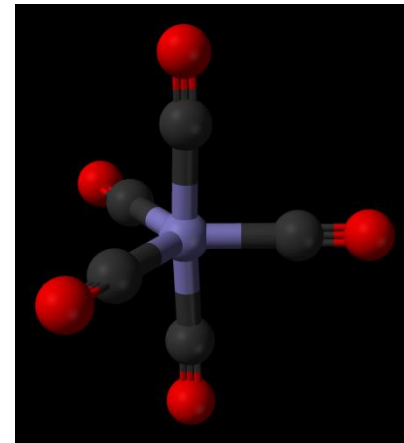
## La scala dei tempi

L'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia genera dei processi nella molecola che avvengono in determinati tempi.

E' di fondamentale importanza considerare la correlazione tra la **scala dei tempi della tecnica** in uso e la **scala dei tempi del processo molecolare**. Es. le vibrazioni richiedono  $10^{13}$ -  $10^{14}$  Hz; il  $\text{PF}_5$  scambia i F ax con i F eq a  $10^5$  Hz a t.a., il  $\text{PCl}_5$  a  $10^{-4}$  Hz.

### Scala dei tempi di alcune tecniche di caratterizzazione

Diffrazione di raggi X	$10^{-18}$ s
Mössbauer	$10^{-18}$ s
Spettroscopia elettronica UV/Visibile	$10^{-15}$ s
Spettroscopia vibrazionale IR/Raman	$10^{-12}$ s
NMR	c. $10^{-3}$ - $10^{-6}$ s
EPR	$10^{-6}$ s



**IR:**  $\nu_{\text{COax}} \neq \nu_{\text{COeq}}$   
**NMR:** un **solo** segnale, le molecole di CO sono equivalenti, perché scambiano posizione.

## La scala dei tempi

Ci sono 4 tempi da considerare:

1. Il tempo durante il quale un quanto della radiazione interagisce con la molecola;
2. il tempo di vita dello stato eccitato della molecola;
3. Il minimo tempo di vita che la specie in studio deve avere per poter essere vista come una specie distinta;
4. Il tempo totale di durata dell'esperimento in cui la specie viene osservata.

## **Il tempo durante il quale un quanto della radiazione interagisce con la molecola**

**Nella diffrazione dei raggi X un fotone interagisce con la molecola in  $10^{-16}$  -  $10^{-19}$  s, tempo inferiore alle vibrazioni ( $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  s), rotazioni ( $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  s) molecolari.**



**Il fotone vede la molecola in una struttura istantanea: in uno stato vibrazionale, rotazionale FISSO.**

## Il tempo di vita dello stato eccitato della molecola

Riguarda spettroscopie che comportano il passaggio da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato: UV-Visibile, IR, NMR, ESR.

Lo stato eccitato ha un suo tempo di vita che è il tempo necessario per passare dallo stato eccitato a un livello energetico inferiore: **TEMPO DI RILASSAMENTO**.

Principio di Indeterminazione di Heisenberg:

$$\tau \Delta E = \hbar$$

$\tau$  è il tempo di vita dello stato eccitato;  $\Delta E$  è l'incertezza sulla sua energia

$$\hbar \approx 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\Delta \nu = \Delta E / h = h / 2\pi \tau h \approx 1 / \tau \text{ incertezza sulla frequenza}$$

Es:  $\tau = 10^{-15} \text{ s}$  per spett. elettronica  $\longrightarrow \Delta \nu = 10^{15} \text{ Hz}$   $\longrightarrow$  stesso range di UV-Vis.  $\longrightarrow$  Spettri con **BANDE LARGHE**

# Le scale dei tempi associate alle tecniche spettroscopiche

**Table 1.2** Timescales associated with some spectroscopic techniques

Technique	Energy of excited state (Hz)	Typical relaxation time (seconds)	Typical linewidth (Hz)
NMR (solution)	$10^8$	10	$10^{-1}$
ESR (solution)	$10^{10}$	$10^{-5}$	$10^5$
Rotational spectroscopy (gas)	$10^{11}$	$10^{-4}$	$10^4$
Vibrational spectroscopy (gas)	$10^{14}$	$10^{-8}$	$10^8$
Electronic spectroscopy (solution)	$10^{16}$	$10^{-15}$	$10^{15}$
Mössbauer spectroscopy (solid)	$10^{19}$	$10^{-8}$	$10^8$

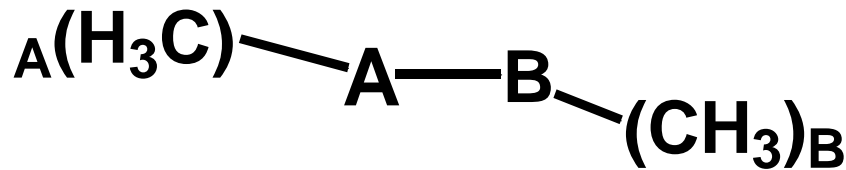
I nuclei che hanno tempi di rilassamento brevi danno segnali larghi all'NMR: **nuclei con momento di quadrupolo.**

Nell'NMR si osserva il segnale durante il **rilassamento.**

Grazie al lungo tempo di rilassamento l'NMR permette di studiare processi di scambio, di equilibrio, reazioni chimiche.

## Il minimo tempo di vita che la specie in studio deve avere per poter essere vista come una specie distinta

Riguarda la scala di frequenze dello spettro e la sua correlazione con i tempi di vita degli stati eccitati. Questo si applica molto bene alla spettroscopia NMR.



$$\Delta\nu_{AB} = 100 \text{ Hz}$$

$$\Delta\nu \approx 1/\tau \text{ incertezza sulla frequenza}$$

a.  $\tau \gg 0.01 \text{ s}$     es.  $\tau = 0.10\text{s}$      $\longrightarrow$      $\Delta\nu \approx 10 \text{ Hz}$ : **2 picchi distinti**

b.  $\tau \ll 0.01 \text{ s}$     es.  $\tau = 0.001\text{s}$      $\longrightarrow$      $\Delta\nu \approx 1000 \text{ Hz}$ : **1 picco affilato**

c.  $\tau \approx 0.01 \text{ s}$      $\longrightarrow$     **un picco largo**

## **Il tempo totale di durata dell'esperimento in cui la specie viene osservata**

**E' il tempo richiesto per completare l'esperimento.**

**Ad es. nella diffrattometria dei raggi X il tempo di interazione radiazione/materia è circa  $10^{-18}$  s, però il tempo totale di raccolta dei dati è di qualche ora. Il risultato è una situazione mediata.**



**L'equilibrio viene raggiunto in 1 minuto:**

**Se per registrare lo spettro è richiesta 1 h, lo spettro è lo spettro della miscela A e B all'equilibrio;**

**Se per registrare lo spettro è richiesto 1 s, e si parte da A puro, lo spettro è tipico della specie A.**

## La spettroscopia NMR: richiami di concetti base

Una particella in moto dotata di carica possiede un momento magnetico  $\mu$  e un momento angolare  $p$ , che sono delle grandezze vettoriali quantizzate.

Per i nuclei si parla di momento magnetico TOTALE di spin nucleare e di momento angolare TOTALE di spin nucleare. Il numero quantico ad essi correlato è il numero quantico di spin nucleare  $I$ .

Per ogni isotopo di ogni elemento esiste uno stato fondamentale con  $I = n/2$  dove  $n$  è un numero intero.

Il valore di  $I$  dipende dal numero atomico  $Z$  e dal numero di massa  $A$  del nucleo:

Nuclei con  $Z$  pari e  $A$  pari hanno  $I = 0$  NMR silenti ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ );

Nuclei con  $Z$  dispari o pari e  $A$  dispari hanno  $n$  dispari ( $I = 1/2, 3/2, 5/2$ )  
NMR attivi ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ );

Nuclei con  $Z$  dispari e  $A$  pari hanno  $n$  pari ( $I = \text{intero}$ ) ( $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) NMR attivi.



## La spettroscopia NMR: richiami di concetti base

Quando  $I$  è diverso da zero, il nucleo possiede un momento magnetico totale di spin nucleare  $\mu$  dato da:

$$\mu = \gamma \hbar [I(I+1)]^{1/2}$$

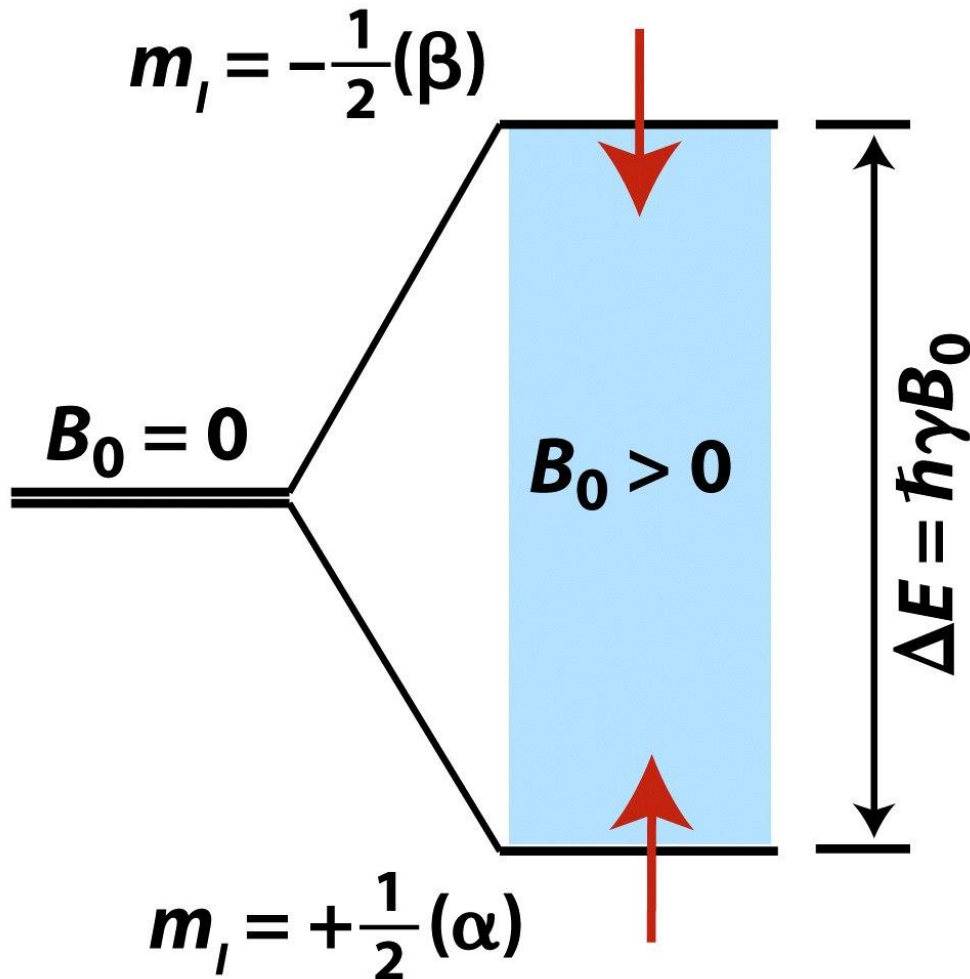
$\gamma$  è il rapporto giromagnetico o magnetogirico che è una **costante** tipica per ogni **isotopo** ed è correlato al numero di protoni e alla massa del nucleo ed è dato dal rapporto tra il momento magnetico totale di spin nucleare e il momento angolare totale di spin nucleare.

In presenza di un **campo magnetico stazionario**  $B_0$  l'asse di spin nucleare può assumere un dato numero di orientazioni che è legato al **numero quantico magnetico**  $m$

$$m = I, I-1, I-2, \dots - I$$

il numero totale di orientazioni possibili è  **$2I+1$**

## Orientazioni possibili per nuclei con $I = 1/2$



I livelli energetici **NON** sono **preesistenti**: vengono creati da  $B_0$ .

La differenza di energia tra i livelli energetici **NON** è **costante**: dipende da  $B_0$ .

Quando si irradia il campione con una radiazione elettromagnetica che ha una frequenza, e quindi un'energia pari a  $\Delta E$ , avviene la transizione tra i livelli energetici secondo **la regola di selezione  $\Delta m = \pm 1$** .

Questa frequenza si chiama **FREQUENZA DI LARMOR**

$$\nu_0 = \gamma / 2\pi B_0$$

E' la frequenza con cui il momento magnetico di spin nucleare precessa intorno alla direzione di  $B_0$ .

La **sensibilità** della spettroscopia NMR dipende dalla differenza di popolazione tra i due livelli e quindi dipende da  $B_0$  e da  $\gamma$ .

## Nuclei con I = 1/2

**Table 2.1** NMR properties of some spin 1/2 nuclei

Isotope	Natural abundance/%	Magnetogyric ratio <sup>a</sup> /10 <sup>7</sup> rad T <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Relative NMR frequency/MHz	Relative receptivity
<sup>1</sup> H	99.985	26.7519	100.0	1.00
<sup>2</sup> H	—	28.535	106.7	—
<sup>3</sup> He	0.00013	-20.380	76.2	5.8 × 10 <sup>-7</sup>
<sup>13</sup> C	1.11	6.7283	25.1	1.8 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>15</sup> N	0.37	-2.712	10.1	3.9 × 10 <sup>-6</sup>
<sup>19</sup> F	100.0	25.181	94.1	8.3 × 10 <sup>-1</sup>
<sup>29</sup> Si	4.7	-5.3188	19.9	3.7 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>31</sup> P	100.0	10.841	40.5	6.6 × 10 <sup>-2</sup>
<sup>57</sup> Fe	2.2	0.8661	3.2	7.4 × 10 <sup>-7</sup>
<sup>77</sup> Se	7.6	5.12	19.1	5.3 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>89</sup> Y	100.0	-1.3155	4.9	1.2 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>103</sup> Rh	100.0	-0.846	3.2	3.2 × 10 <sup>-5</sup>
<sup>107</sup> Ag	51.8	-1.087	4.0	3.5 × 10 <sup>-5</sup>
<sup>109</sup> Ag	48.2	-1.250	4.7	4.9 × 10 <sup>-5</sup>
<sup>111</sup> Cd	12.8	-5.6926	21.2	1.2 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>113</sup> Cd	12.3	-5.9550	22.2	1.3 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>117</sup> Sn <sup>b</sup>	7.6	-9.578	35.6	3.5 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>119</sup> Sn	8.6	-10.021	37.3	4.5 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>125</sup> Te <sup>b</sup>	7.0	-8.498	31.5	2.2 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>129</sup> Xe	26.4	-7.441	27.8	5.7 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>169</sup> Tm	100.0	-2.21	8.3	5.7 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>171</sup> Yb	14.3	4.712	17.6	7.8 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>183</sup> W	14.4	1.120	4.2	1.1 × 10 <sup>-5</sup>
<sup>187</sup> Os	1.6	0.616	2.3	2.0 × 10 <sup>-7</sup>
<sup>195</sup> Pt	33.8	5.768	21.4	3.4 × 10 <sup>-3</sup>
<sup>199</sup> Hg	16.8	4.8154	17.9	9.8 × 10 <sup>-4</sup>
<sup>203</sup> Tl	29.5	15.436	57.1	5.7 × 10 <sup>-2</sup>
<sup>205</sup> Tl	70.5	15.589	57.6	1.4 × 10 <sup>-1</sup>
<sup>207</sup> Pb	22.6	5.540	20.9	2.0 × 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> G.H. Fuller, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5, 835 (1976). <sup>b</sup> Other spin 1/2 isotopes also exist.

## Quali informazioni si ricavano da uno spettro?

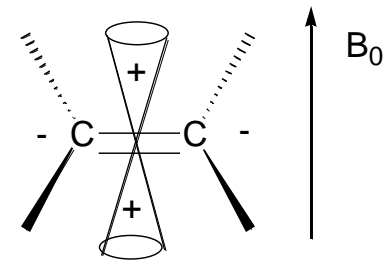
**Chemical shift:** fenomeno per cui nuclei dello stesso tipo posti in intorni chimici diversi, risentendo di intorni elettronici diversi, risuonano a frequenze diverse.

### Campo magnetico effettivo

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 = B_0 (1 - \sigma)$$

$\sigma$  è la costante di schermo

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_{lr}$$



### Intervalli di chemical shift per i nuclei più studiati:

$^1\text{H}$ : da -5 a 20 ppm

$^{13}\text{C}$ : da -10 a 250 ppm

$^{19}\text{F}$ : da -300 a 100 ppm

$^{31}\text{P}$ : da -200 a 250 ppm

## Quali informazioni si ricavano da uno spettro?

**Intensità dei segnali:** proporzionale al numero di nuclei che generano il segnale stesso.

**La struttura fine del segnale:** deriva dall'accoppiamento tra i nuclei, che si osserva quando sono soddisfatte 3 condizioni tra i nuclei che accoppiano:

1. I nuclei devono avere  $I \neq 0$ ;
2. I nuclei devono essere legati tra di loro da legami chimici;
3. I nuclei devono essere NON equivalenti.

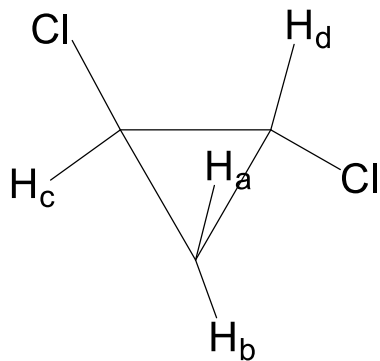
**Nuclei chimicamente e/o magneticamente equivalenti.**

**Nuclei chimic. equiv.:** sono nuclei che si convertono l'uno nell'altro con un'operazione di simmetria applicata alla molecola o sono equivalenti nel tempo per effetto di un processo dinamico intramolecolare veloce.

**I nuclei chimc. equiv. sono isocroni:** hanno lo stesso chemical shift.

**Nuclei magnet. equiv.:** sono nuclei che sono chimic. equiv. e che accoppiano allo stesso modo con gli altri nuclei della molecola.

**I nuclei magnet. equiv. hanno la stessa J.**



**H<sub>a</sub> e H<sub>b</sub> sono chimicamente ma NON magneticamente equivalenti.**

**La struttura fine del segnale:** deriva dall'accoppiamento tra i nuclei, si parla di **costanti di accoppiamento  $^nJ$** , dove **n** è il numero di legami tra i nuclei che accoppiano:

**$^1J$  diretta**

**$^2J$  geminale**

**$^3J$  vicinale**

**$^4J, ^5J$  long range**

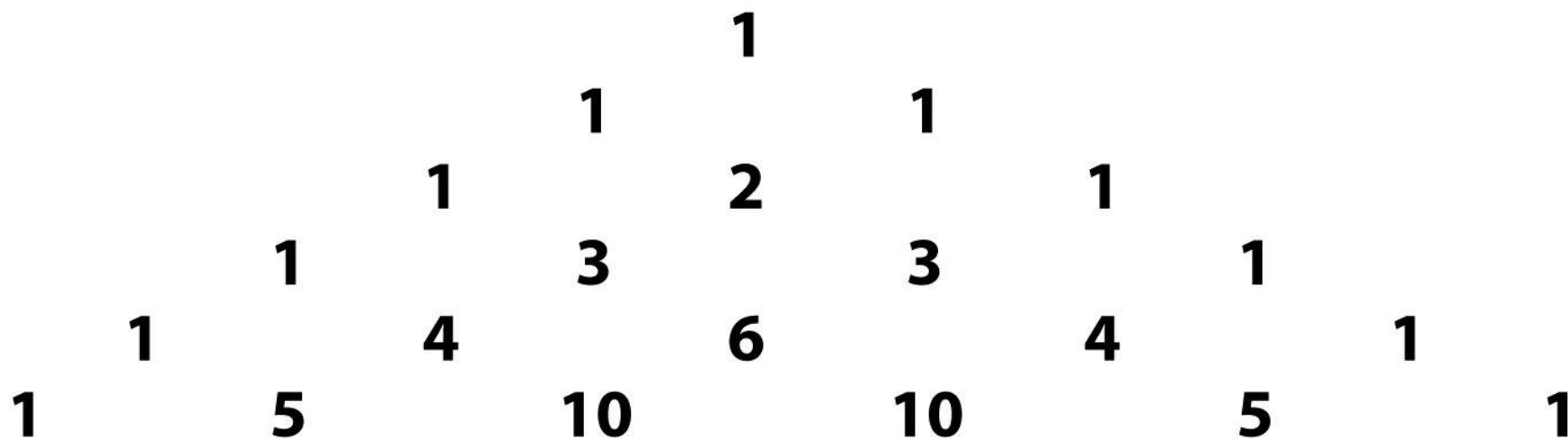
Per accoppiamenti **omonucleari  $^1H-^1H$  J 18 Hz o meno;**

Per accoppiamenti **eteronucleari  $^1H-X$  J centinaia di Hz;**

Per accoppiamenti **omo- o eteronucleari X-X o Y-X J kHz.**



Numero di linee per sistemi di spin del **primo ordine** è  $(2nI + 1)$   
con **n** = numero di nuclei che accoppiano con il nucleo in esame,  
**I** = numero quantico di spin dei nuclei che accoppiano;  
Per nuclei con  $I = \frac{1}{2}$  l'intensità relativa delle linee  
è data dal **Triangolo di Pascal**



## 1 Pascal's triangle

Structure 6-1

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Spettro $^{19}\text{F}$ NMR di $\text{ClF}_3$

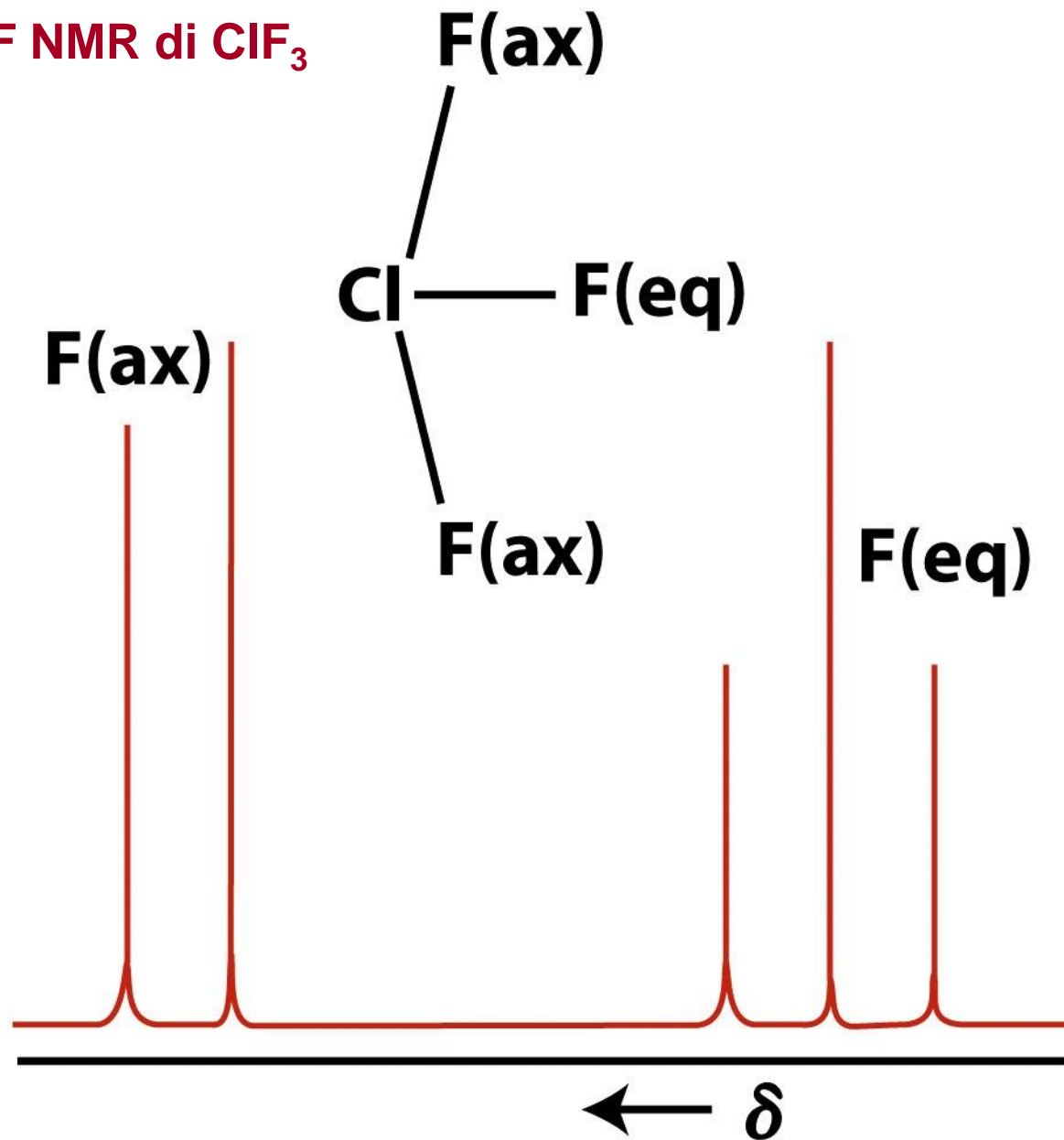


Figure 6-10

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

## Spettro $^{19}\text{F}$ NMR di $\text{BF}_4^-$

Qual è la **struttura** della molecola?

Come sono i nuclei di  $^{19}\text{F}$ ? **Chimicamente e magneticamente equivalenti?**

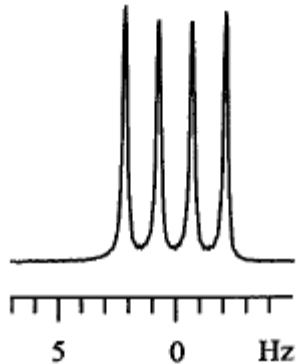
Vale sempre la regola  **$2nI + 1$**

I nuclei di  $^{19}\text{F}$  **accoppiano** con il nucleo di **B**.

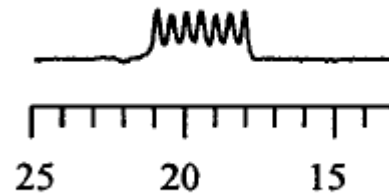
Qual è il valore di **I** per il **B**?

Del B esistono due isotopi il  $^{10}\text{B}$  e il  $^{11}\text{B}$ .

Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR di  $\text{BF}_4^-$   
con  $^{11}\text{B}$  che ha  
 **$I = 3/2$  e abb. nat. = 80.4%**



Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR di  $\text{BF}_4^-$   
con  $^{10}\text{B}$  che ha  
 **$I = 3$  e abb. nat. = 19.6**

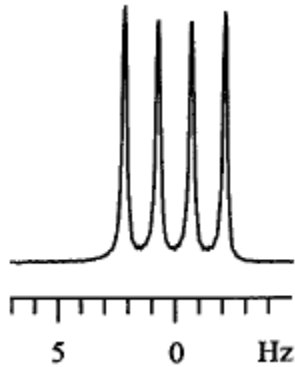


## Esempio dell'estensione del triangolo di Pascal

Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR di  $\text{BF}_4^-$

con  $^{11}\text{B}$  che ha

$I = 3/2$  e abb. nat. = 80.4%

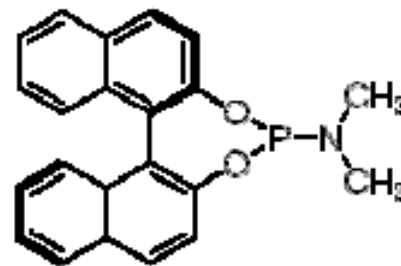


Intensità relative per accoppiamento con nuclei con  $I = 3/2$

Voisins	Intensités relatives	Multiplicité
0	1	Singulet
1	1 1 1 1	Quadruplet
2	1 2 3 4 3 2 1	Septuplet
3	1 3 6 10 13 10 6 3 1	Nonuplet

# Spettri $^{31}\text{P}$ NMR

$^1\text{H}$  NMR:  
zona dei metili



(R)-Monophos



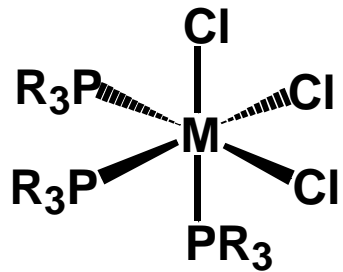
## $^{31}\text{P}$ NMR



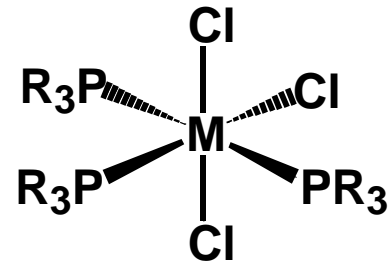
## $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR



## Spettro $^{31}\text{P}$ NMR di $[\text{M}(\text{Cl})_3(\text{PR}_3)_3]$

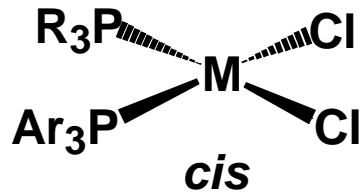


*fac*

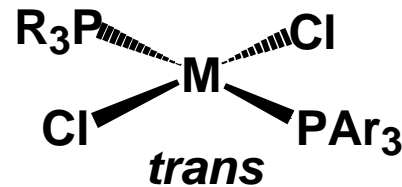


*mer*

## Spettro $^{31}\text{P}$ NMR di $[\text{M}(\text{Cl})_2(\text{PAr}_3)(\text{PR}_3)]$



*cis*

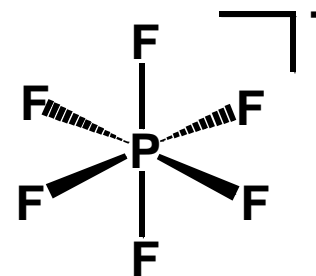
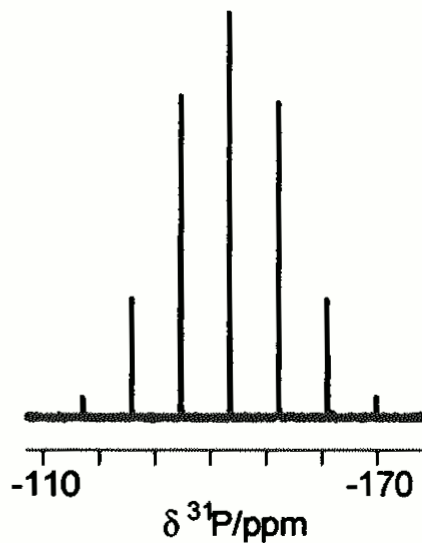
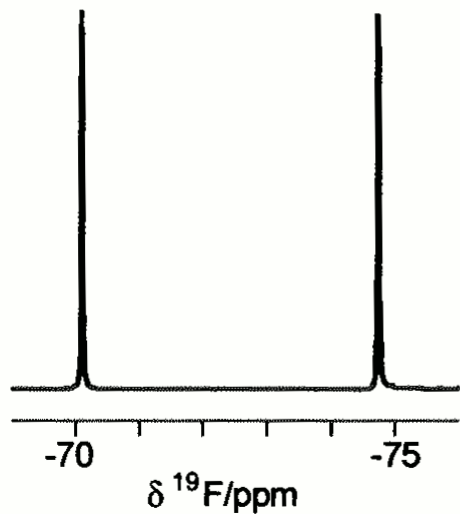


*trans*



# Spettro $^{19}\text{F}$ e $^{31}\text{P}$ NMR di $\text{PF}_6^-$

$^1J = 709 \text{ Hz}$





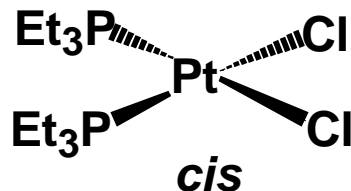
## Nuclei con $I = \frac{1}{2}$ spin diluiti

$^{13}\text{C}$ : abb. nat. 1.11 %  $\gamma = 6.7283 \cdot 10^{-7} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sens. rel.  $1.8 \cdot 10^{-4}$

$^{15}\text{N}$ : abb. nat. 0.37 %  $\gamma = -2.712 \cdot 10^{-7} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sens. rel.  $3.9 \cdot 10^{-6}$   
 $I = \frac{1}{2}$

$^{14}\text{N}$ : abb. nat. 99.6 %  $\gamma = 1.9338 \cdot 10^{-7} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sens. rel.  $1.0 \cdot 10^{-3}$   
 $I = 1$  ma segnali molto allargati

$^{195}\text{Pt}$ : abb. nat. 33.8 %  $\gamma = 5.768 \cdot 10^{-7} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sens. rel.  $3.4 \cdot 10^{-3}$



$$^1J_{\text{Pt-P}} = 3.5 \text{ kHz}$$

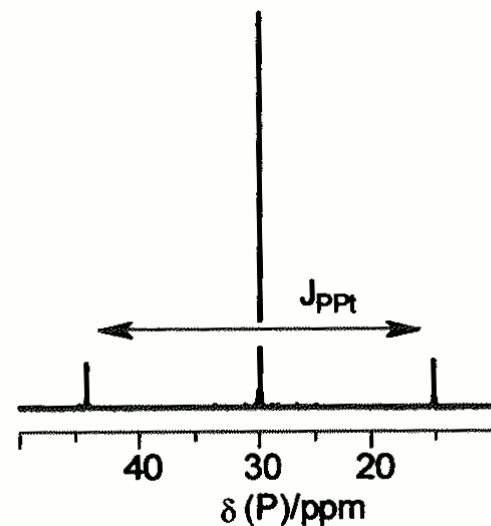
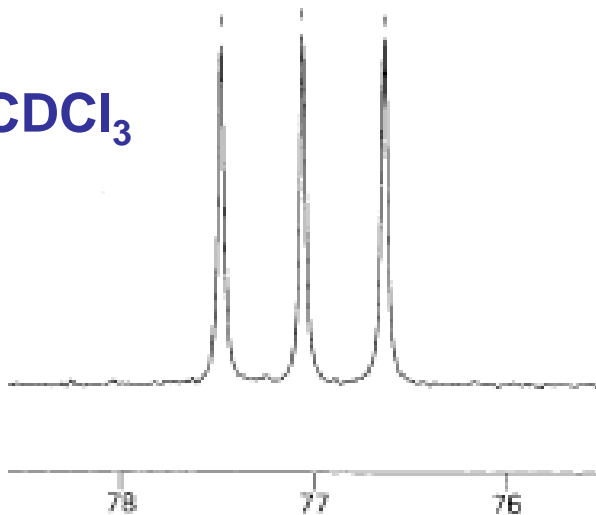


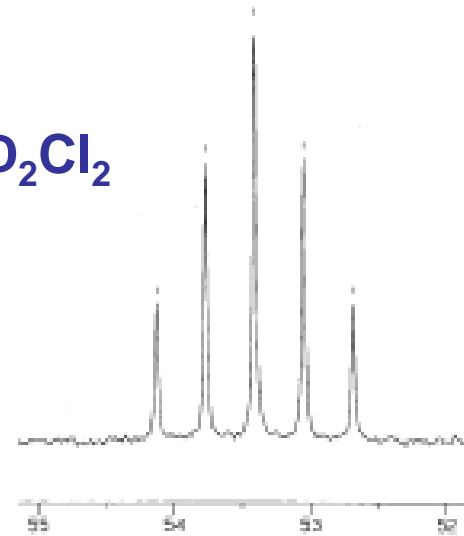
Fig 3.23 The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of cis-[Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].

## Spettro $^{13}\text{C}$ NMR di

$\text{CDCl}_3$



$\text{CD}_2\text{Cl}_2$



Perché i segnali hanno questa molteplicità? Il  $^{13}\text{C}$  accoppia con il D, che ha  $I = 1$ , per cui  $2nI + 1 = 3$  per il  $\text{CDCl}_3$  e  $5$  per il  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

**Esempio  
dell'estensione del  
triangolo di Pascal**

Intensità relative per  
l'accoppiamento con nuclei  
con  $I = 1$

Voisins	Intensités relatives	Multiplicité
0	1	Singulet
1	1 1 1	Triplet
2	1 2 3 2 1	Quintuplet
3	1 3 6 7 6 3 1	Septuplet

# Nuclei con $I > \frac{1}{2}$

**Table 2.2** NMR properties of some quadrupolar nuclei<sup>a</sup>

Isotope	Spin	Natural abundance/ %	Magnetogyric ratio <sup>b/</sup> $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Relative NMR frequency/ MHz	Relative receptivity	Quadrupole moment <sup>b/</sup> $10^{-28} \text{ m}^2$
<sup>2</sup> H <sup>c</sup>	1	0.015	4.1066	15.4	$1.5 \times 10^{-6}$	$2.8 \times 10^{-3}$
<sup>6</sup> Li	1	7.4	3.9371	14.7	$6.3 \times 10^{-4}$	$-8 \times 10^{-4}$
<sup>7</sup> Li	3/2	92.6	10.3975	38.9	$2.7 \times 10^{-1}$	$-4 \times 10^{-2}$
<sup>9</sup> Be	3/2	100.0	-3.7596	14.1	$1.4 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$
<sup>10</sup> B	3	19.6	2.8746	10.7	$3.9 \times 10^{-3}$	$8.5 \times 10^{-2}$
<sup>11</sup> B	3/2	80.4	8.5843	32.1	$1.3 \times 10^{-1}$	$4.1 \times 10^{-2}$
<sup>14</sup> N <sup>c</sup>	1	99.6	1.9338	7.2	$1.0 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$
<sup>17</sup> O	5/2	0.037	-3.6279	13.6	$1.1 \times 10^{-5}$	$-2.6 \times 10^{-2}$
<sup>23</sup> Na	3/2	100.0	7.0801	26.5	$9.3 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$
<sup>25</sup> Mg	5/2	10.1	1.639	6.1	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.2 \times 10^{-1}$
<sup>27</sup> Al	5/2	100.0	6.9760	26.1	$2.1 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$
<sup>33</sup> S	3/2	0.76	2.055	7.7	$1.7 \times 10^{-5}$	$-5.5 \times 10^{-2}$
<sup>35</sup> Cl	3/2	75.5	2.6240	9.8	$3.6 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-1}$
<sup>37</sup> Cl	3/2	24.5	2.1842	8.2	$6.7 \times 10^{-4}$	$-7.9 \times 10^{-2}$
<sup>39</sup> K <sup>d</sup>	3/2	93.1	1.2498	4.7	$4.8 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-2}$
<sup>43</sup> Ca	7/2	0.15	-1.8025	6.7	$8.7 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-1e}$
<sup>45</sup> Sc	7/2	100.0	6.5081	24.3	$3.0 \times 10^{-1}$	$-2.2 \times 10^{-1}$
<sup>47</sup> Ti	5/2	7.3	-1.5105	5.6	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-1}$
<sup>49</sup> Ti	7/2	5.5	-1.5109	5.6	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-1}$
<sup>51</sup> V <sup>d</sup>	7/2	99.8	7.0453	26.3	$3.8 \times 10^{-1}$	$-5 \times 10^{-2}$
<sup>53</sup> Cr	3/2	9.6	-1.512	5.7	$8.6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-2}$
<sup>55</sup> Mn	5/2	100.0	6.608	24.7	$1.8 \times 10^{-1}$	$4 \times 10^{-1}$
<sup>59</sup> Co	7/2	100.0	6.317	23.6	$2.8 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-1}$
<sup>61</sup> Ni	3/2	1.2	-2.394	8.9	$4.1 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-1}$
<sup>63</sup> Cu	3/2	69.1	7.0974	26.5	$6.5 \times 10^{-2}$	$-2.1 \times 10^{-1}$
<sup>65</sup> Cu	3/2	30.9	7.6031	28.4	$3.6 \times 10^{-2}$	$-2.0 \times 10^{-1}$
<sup>67</sup> Zn	5/2	4.1	1.6768	6.3	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-1}$
<sup>69</sup> Ga	3/2	60.4	6.4323	24.0	$4.2 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-1}$
<sup>71</sup> Ga	3/2	39.6	8.1731	30.6	$5.7 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-1}$
<sup>73</sup> Ge	9/2	7.8	-0.9357	3.5	$1.1 \times 10^{-4}$	$-1.8 \times 10^{-1}$
<sup>75</sup> As	3/2	100.0	4.595	17.2	$2.5 \times 10^{-2}$	$2.9 \times 10^{-1}$
<sup>79</sup> Br	3/2	50.5	6.7228	25.1	$4.0 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-1}$
<sup>81</sup> Br	3/2	49.5	7.2468	27.1	$4.9 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^{-1}$

## Nuclei con $I > \frac{1}{2}$

Table 2.2 NMR properties of some quadrupolar nuclei (cont'd)

Isotope	Spin	Natural abundance/ %	Magnetogyric ratio <sup>b/</sup> $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Relative NMR frequency/ MHz	Relative receptivity	Quadrupole moment <sup>b/</sup> $10^{-28} \text{ m}^2$
<sup>87</sup> Rb <sup>d</sup>	3/2	27.9	8.7807	32.8	$4.9 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-1}$
<sup>87</sup> Sr	9/2	7.0	-1.163	4.3	$1.9 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-1}$
<sup>91</sup> Zr	5/2	11.2	-2.4959	9.3	$1.1 \times 10^{-3}$	$-2.1 \times 10^{-1/}$
<sup>93</sup> Nb	9/2	100.0	6.564	24.5	$4.9 \times 10^{-1}$	$-2.2 \times 10^{-1}$
<sup>95</sup> Mo	5/2	15.7	1.750	6.5	$5.1 \times 10^{-4}$	$\pm 1.2 \times 10^{-1}$
<sup>97</sup> Mo	5/2	9.5	-1.787	6.7	$3.3 \times 10^{-4}$	$\pm 1.1$
<sup>99</sup> Ru	5/2	12.7	1.234 <sup>e</sup>	4.6	$1.5 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-2}$
<sup>101</sup> Ru	5/2	17.1	1.383 <sup>e</sup>	5.2	$2.8 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-1}$
<sup>105</sup> Pd	5/2	22.2	-1.23	4.6	$2.5 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-1}$
<sup>115</sup> In <sup>d</sup>	9/2	95.7	5.8908	22.0	$3.4 \times 10^{-1}$	$8.3 \times 10^{-1}$
<sup>121</sup> Sb	5/2	57.3	6.4355	24.0	$9.3 \times 10^{-2}$	$-2.8 \times 10^{-1}$
<sup>123</sup> Sb	7/2	42.7	3.4848	13.0	$2.0 \times 10^{-2}$	$-3.6 \times 10^{-1}$
<sup>127</sup> I	5/2	100.0	5.3817	20.1	$9.5 \times 10^{-2}$	$-7.9 \times 10^{-1}$
<sup>131</sup> Xe <sup>c</sup>	3/2	21.2	2.206	8.2	$5.9 \times 10^{-4}$	$-1.2 \times 10^{-1}$
<sup>133</sup> Cs	7/2	100.0	3.5277	13.2	$4.8 \times 10^{-2}$	$-3 \times 10^{-3}$
<sup>137</sup> Ba <sup>d</sup>	3/2	11.3	2.988	11.1	$7.9 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-1}$
<sup>139</sup> La	7/2	99.9	3.801	14.2	$6.0 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-1}$
<sup>177</sup> Hf	7/2	18.5	1.081	4.0	$2.6 \times 10^{-4}$	4.5
<sup>179</sup> Hf	9/2	13.8	-0.679	2.5	$7.4 \times 10^{-5}$	5.1
<sup>181</sup> Ta	7/2	99.99	3.22	12.0	$3.7 \times 10^{-2}$	3
<sup>185</sup> Re	5/2	37.1	6.077	22.7	$5.1 \times 10^{-2}$	2.3
<sup>187</sup> Re	5/2	62.9	6.138	22.9	$8.8 \times 10^{-2}$	2.2
<sup>189</sup> Os <sup>c</sup>	3/2	16.1	2.096	7.8	$3.9 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-1}$
<sup>191</sup> Ir	3/2	37.3	0.4643	1.7	$9.8 \times 10^{-6}$	1.1
<sup>193</sup> Ir	3/2	62.7	0.5054	1.9	$2.1 \times 10^{-5}$	1.0
<sup>197</sup> Au	3/2	100.0	0.4625	1.7	$2.6 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-1}$
<sup>201</sup> Hg <sup>c</sup>	3/2	13.2	-1.7776	6.6	$1.9 \times 10^{-4}$	$4.4 \times 10^{-1}$
<sup>209</sup> Pb	9/2	100.0	4.2342	16.2	$1.4 \times 10^{-1}$	$-3.8 \times 10^{-1}$

<sup>a</sup> In general, radioactive nuclei, the rare gases, and the lanthanides are omitted. All the lanthanides except cerium have potentially useful NMR isotopes. <sup>b</sup> G.H. Fuller, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **5**, 835 (1976), except where otherwise stated. <sup>c</sup> A spin 1/2 isotope also exists. <sup>d</sup> Other less important quadrupolar isotopes also exist. <sup>e</sup> R. Neumann, F. Träger, J. Kowalski and G. zu Putlitz, *Z. Physik*, **A279**, 249 (1976). <sup>f</sup> S. Büttgenbach, R. Dicke, H. Gebauer, R. Kuhn and F. Träger, *Z. Physik*, **A286**, 125 (1978). <sup>g</sup> C. Brévard and P. Granger, *J. Chem. Phys.*, **75**, 4175 (1981).

## Nuclei con $I > \frac{1}{2}$

Hanno momento di quadrupolo

Valgono gli stessi principi dei nuclei con  $I = \frac{1}{2}$ :

Il numero di livelli generati è  $2I + 1$ ;

La regola di selezione è sempre  $\Delta m = \pm 1$

Es.  $^{11}\text{B}$   $I = 3/2$       livelli generati     $2 \cdot 3/2 + 1 = 4$

Valori di  $m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$

Transizioni possibili     $3/2 - 1/2, 1/2 - -1/2, -1/2 - -3/2$

Spettro  $^1\text{H}$  NMR di  $^{14}\text{NH}_4^+$

$^{14}\text{N}$  abb. nat. 99.6 %       $I = 1$

numero di righe  $2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 = 3$     il segnale è un tripletto

Spettro  $^{27}\text{Al}$  NMR di  $^{27}\text{AlH}_4^-$

$^{27}\text{Al}$  abb. nat. 100 %       $I = 5/2$

numero di righe  $2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 4 \cdot 1/2 + 1 = 5$     il segnale è un quintetto