

LABORATORIO DI CHIMICA INORGANICA

Federico Franco

federico.franco@units.it tel. 040 5583992 (lab 404)

Ricevimento: tutti i giorni dopo le 16 oppure previo appuntamento

Libri di testo: gli stessi proposti dal Prof. Alessio
fotocopie del docente

Moodle: troverete 3 file che si chiamano:

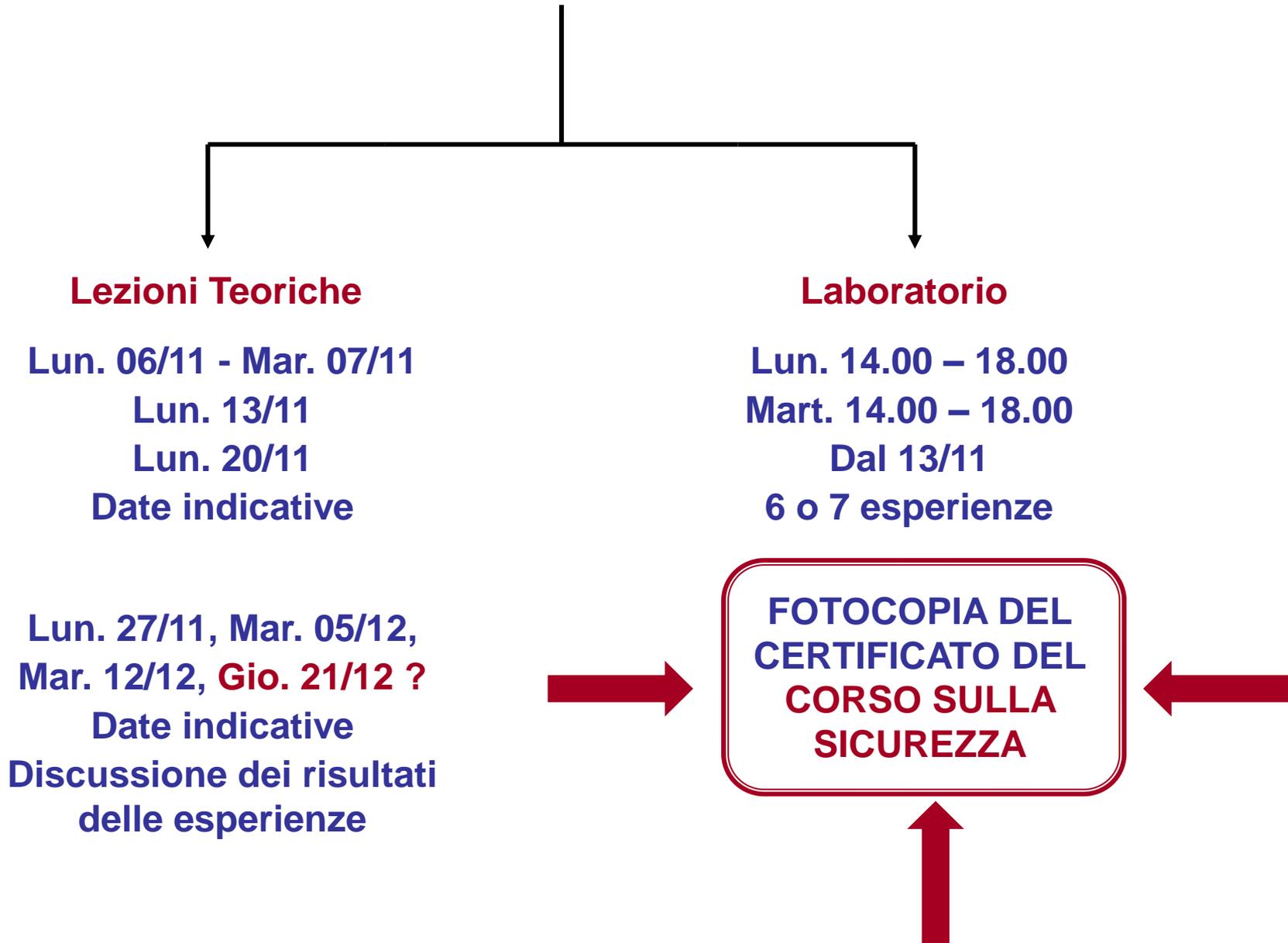
Esper_n: procedura dell'esperienza **parte sperimentale;**

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



SICUREZZA IN LABORATORIO

Indossare sempre la visiera, la mascherina e il camice;

Utilizzare opportunamente i guanti;

Leggere le frasi H ed P dei reagenti;

Usuali norme di sicurezza di un laboratorio chimico;

Non inquinare i reagenti!!!

Seguire le norme di sicurezza specifiche per il singolo esperimento.

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

Evitare assembramenti nelle operazioni comuni: pesate, uso degli spettrometri, etc.

Le esperienze verranno divise per laboratorio (2 gruppi).

SUDDIVISIONE NEI LABORATORI

LAB. 370

de Jaegher Lodovico - Falcomer Alex
Sanzin Michelangelo - Cisilino Luca
Atti Federico - Tosoratti Riccardo
Savi Alex - Vascotto Giulio
Furlani Jacopo - Molinaro Giacomo
Rumiz Francesco - Bianchini Giacomo

LAB. 360

Battistella Matteo - Pieri Alex
Polo Monica - De Luca Claudia
Manunza Vanessa - Metus Lorenzo
Mezzacasa Elisa - Dalla Vecchia Matteo
Tonin Serena - Bellio Damiano
Osellame Chiara

ELENCO ESPERIENZE

1 – Sintesi di acetilacetato complessi di metalli di transizione

2 – Isomeria di legame

A. Sintesi di complessi di cobalto nitro-nitrito

B. Sintesi di un complesso di rame con dimetil solfossido (DMSO)

3 – Determinazione del Δ_o in complessi di Cr(III)

4 – Sintesi e caratterizzazione di $[\text{VO}(\text{acac})_2]$: l'effetto solvatocromico

5 – Isomeria geometrica e isomeria ottica

6 – Sintesi di complessi di Ni(II) con basi di Schiff

A. Sintesi di una base di Schiff da 1,3-diaminopropano e pirrol-2-aldeide e del suo complesso di Ni(II)

B. Sintesi templata di una base di Schiff da 1,2-diaminopropano e pirrol-2-aldeide e del suo complesso di Ni(II)

7 – Sintesi di un complesso di Eu(III): esempio di un complesso fluorescente

CALENDARIO ESPERIENZE

	13/11	14/11	20/11	21/11	27/11	28/11	04/12	05/12	11/12
Gruppo 1	1	4	2A	2B	5	3	6A	6B	7
Gruppo 2	1	4	2A	2B	5	6A	6B	3	7

IL QUADERNO DI LABORATORIO

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

Consiste di diverse parti:

Pre-lab: riportare il titolo dell'esperimento; lo scopo; leggere la procedura; le frasi di rischio dei reagenti; scrivere le reazioni chimiche bilanciate.

Lab-observations: riportare le esatte quantità pesate o misurate di reagenti e prodotti; riportare i calcoli; riportare tutte le osservazioni fatte durante l'esecuzione dell'esperimento: variazioni di colore, sviluppo di gas, precipitazione di un solido, variazioni di pH, etc.

Post-lab: la caratterizzazione dei prodotti ottenuti; riportare l'analisi dei risultati; commentare rispetto alla letteratura; commentare eventuali errori; riportare le conclusioni.

Un quaderno a fogli fissi, non fogli mobili.

Va scritto in penna e non a matita.

E' un **documento legale**: tutte le pagine vanno numerate e siglate, devono riportare la data dell'esperimento.

Quaderni elettronici con appropriati software.

OBIETTIVI 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.

I COMPOSTI DI COORDINAZIONE

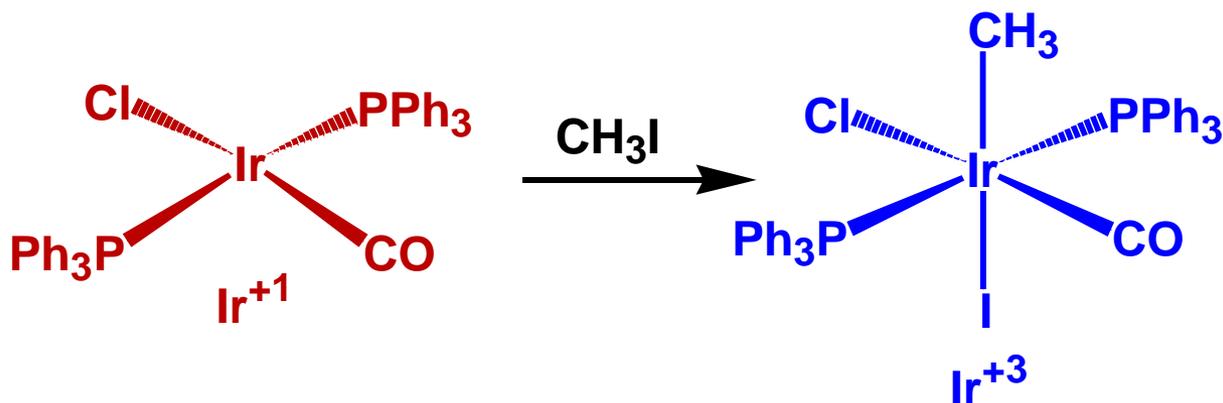
o **COMPLESSI** sono atomi o ioni metallici circondati da **leganti**.

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

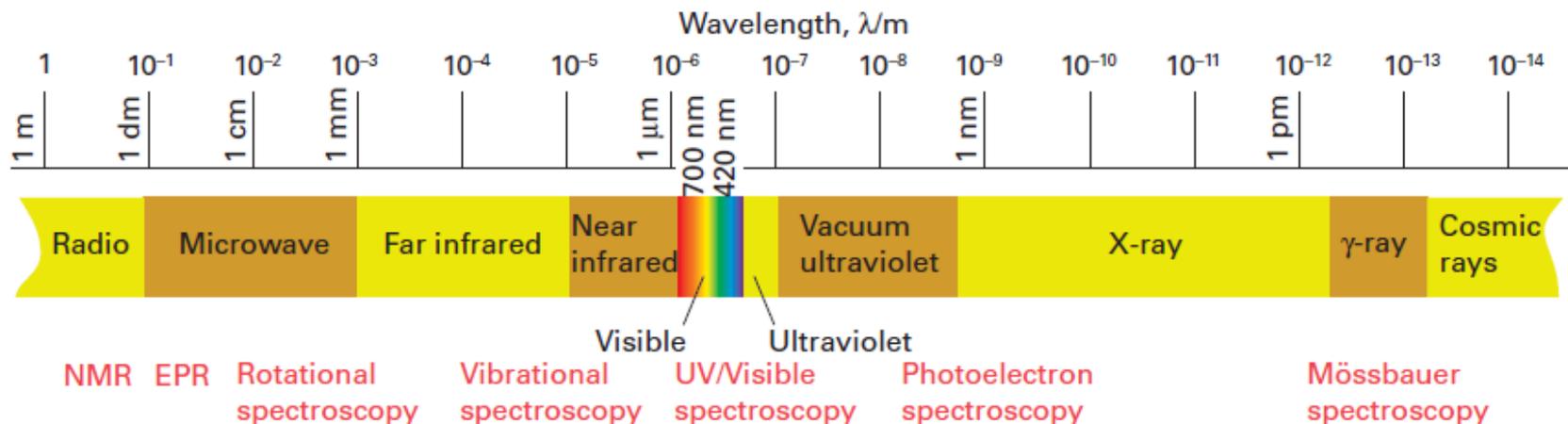
Soluzione

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

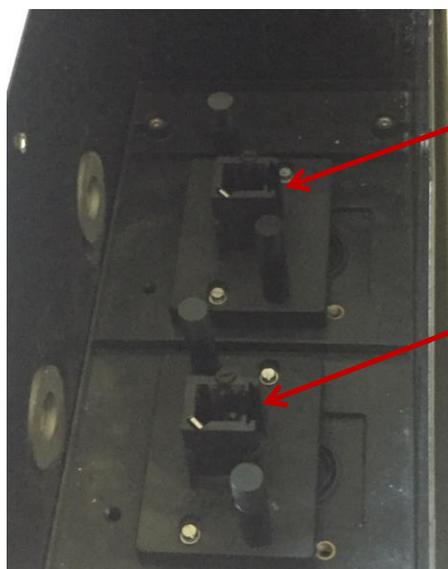
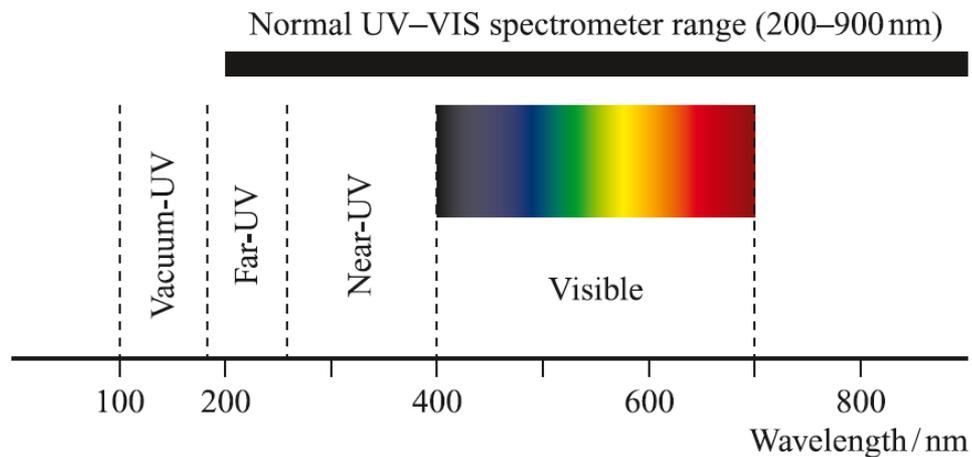
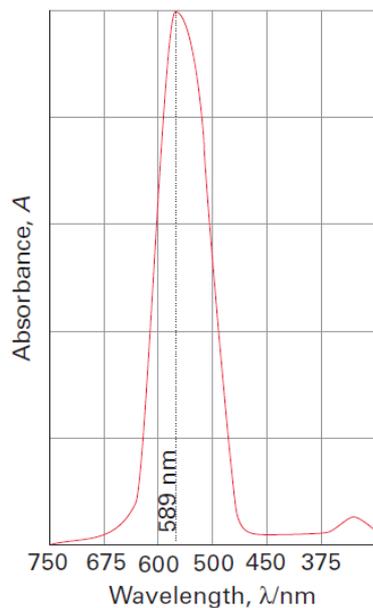


Alcuni Metodi Fisici Applicati per la Caratterizzazione dei Composti

Table 1.1 Uses of some physical techniques in determining structures

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

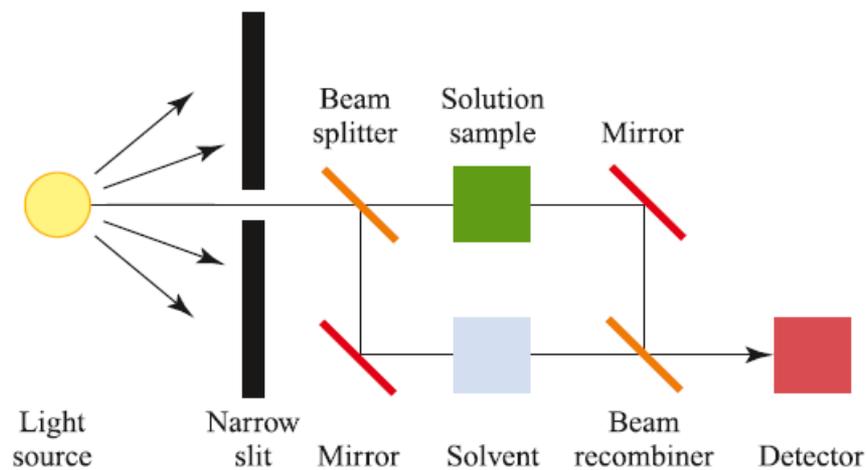
Spettroscopia UV-Visibile



solvente

campione

Spettrofotometro a doppio raggio



Spettroscopia Infrarossa

Per un oscillatore armonico (molecola biatomica):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y}$$

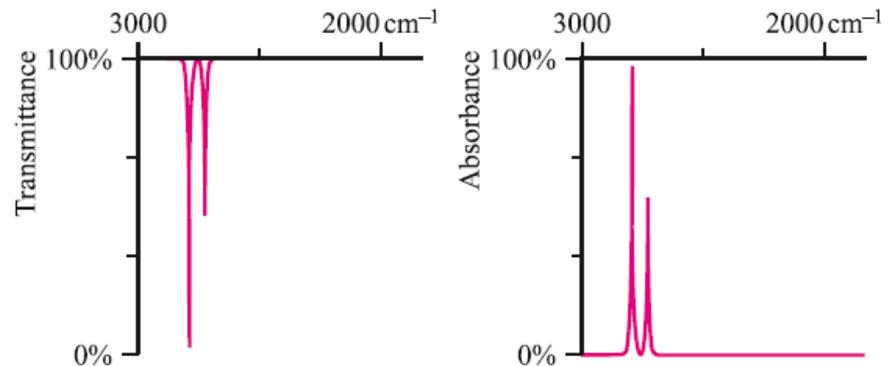
400-4000 cm^{-1}

k = costante di forza

Species	Range/ cm^{-1}
OH	3400-3600
NH	3200-3400
CH	2900-3200
BH	2600-2800
CN ⁻	2000-2200
CO (terminal)	1900-2100
CO (bridging)	1800-1900
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \end{array}$	1600-1760
NO	1675-1870
O ₂ ⁻	920-1120
O ₂ ²⁻	800-900
Si-O	900-1100
Metal-Cl	250-500
Metal-metal bonds	120-400

- Informazioni su simmetria molecolare
- caratterizzazione composti carbonilici
- Fingerprinting molecolare
- diagnostica per presenza di gruppi funzionali specifici

$$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Numero d'onda}$$



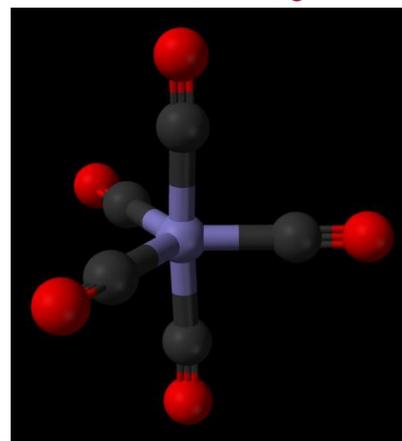
La scala dei tempi

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 PF_5 scambia i F ax con i F eq a 10^5 Hz a t.a., il 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:

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

τ è il tempo di vita dello stato eccitato; ΔE 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 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 μ 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.

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

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

γ 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.

La spettroscopia NMR: richiami di concetti base

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}C , ^{16}O);

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

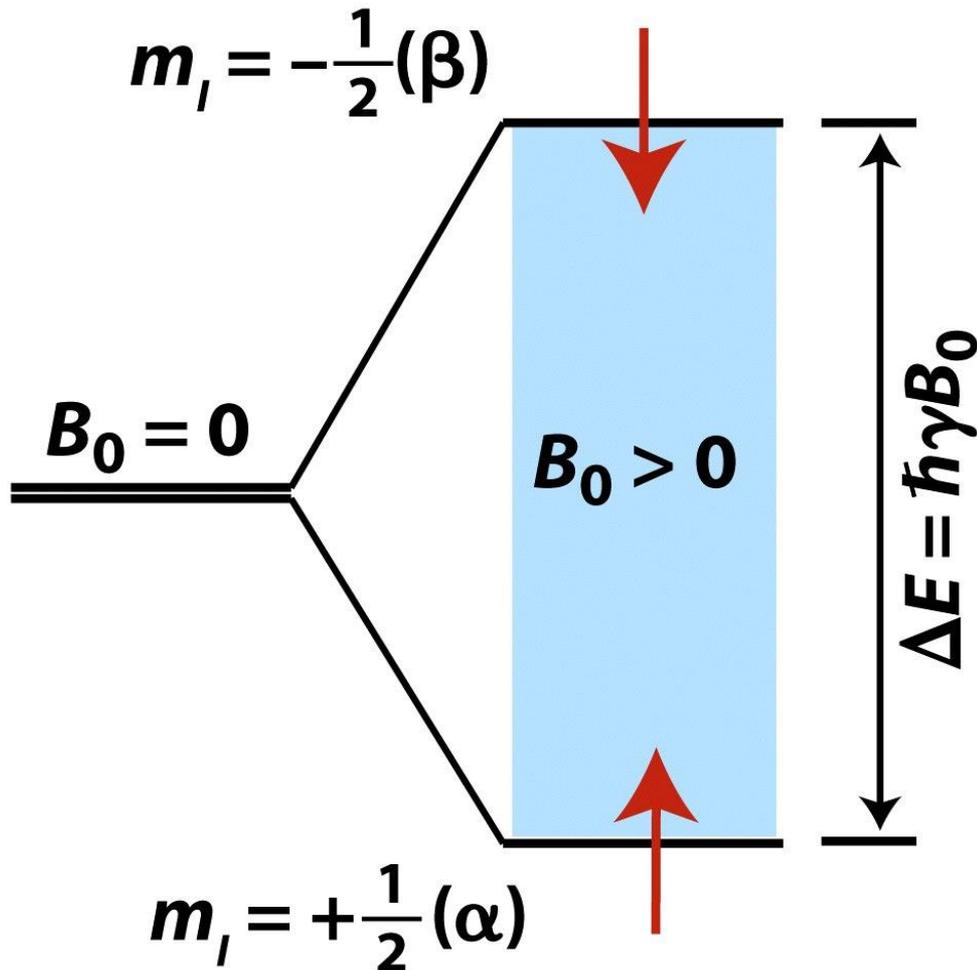
Nuclei con Z dispari e A pari hanno n pari ($I = \text{intero}$) (^2H , ^{14}N) NMR attivi.

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 ΔE , 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 γ .

Nuclei con I = 1/2

Table 2.1 NMR properties of some spin 1/2 nuclei

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

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

Table 8.4 Nuclear spin characteristics of common nuclei

Nucleus	Natural abundance/%	Sensitivity*	Spin	NMR frequency/MHz†
^1H	99.98	5680	$\frac{1}{2}$	100.000
^2H	0.015	0.00821	1	15.351
^7Li	92.58	1540	$\frac{3}{2}$	38.863
^{11}B	80.42	754	$\frac{3}{2}$	32.072
^{13}C	1.11	1.00	$\frac{1}{2}$	25.145
^{15}N	0.37	0.0219	$\frac{1}{2}$	10.137
^{17}O	0.037	0.0611	$\frac{3}{2}$	13.556
^{19}F	100	4730	$\frac{1}{2}$	94.094
^{23}Na	100	525	$\frac{3}{2}$	26.452
^{29}Si	4.7	2.09	$\frac{1}{2}$	19.867
^{31}P	100	377	$\frac{1}{2}$	40.481
^{89}Y	100	0.668	$\frac{1}{2}$	4.900
^{103}Rh	100	0.177	$\frac{1}{2}$	3.185
^{109}Ag	48.18	0.276	$\frac{1}{2}$	4.654
^{119}Sn	8.58	28.7	$\frac{1}{2}$	37.272
^{183}W	14.4	0.0589	$\frac{1}{2}$	4.166
^{195}Pt	33.8	19.1	$\frac{1}{2}$	21.462
^{199}Hg	16.84	5.42	$\frac{1}{2}$	17.911

* Sensitivity is relative to $^{13}\text{C} = 1$ and is the product of the relative sensitivity of the isotope and the natural abundance.

† At 2.349 T (a '100 MHz spectrometer').

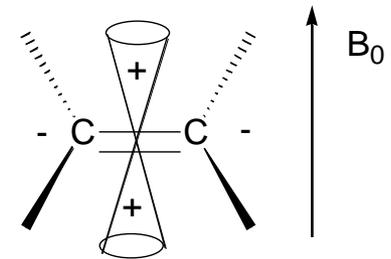
Quali informazioni si ricavano da uno spettro?

Campo magnetico effettivo

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

σ è la costante di schermo

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



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

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6 [ppm]$$

Intervalli di chemical shift per i nuclei più studiati:

^1H : da -5 a 20 ppm

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

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

^{31}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.

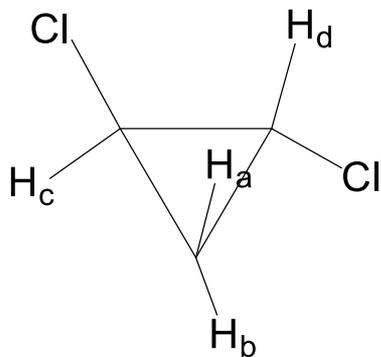
Nuclei chimicamente e/o magneticamente equivalenti.

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_a e H_b 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

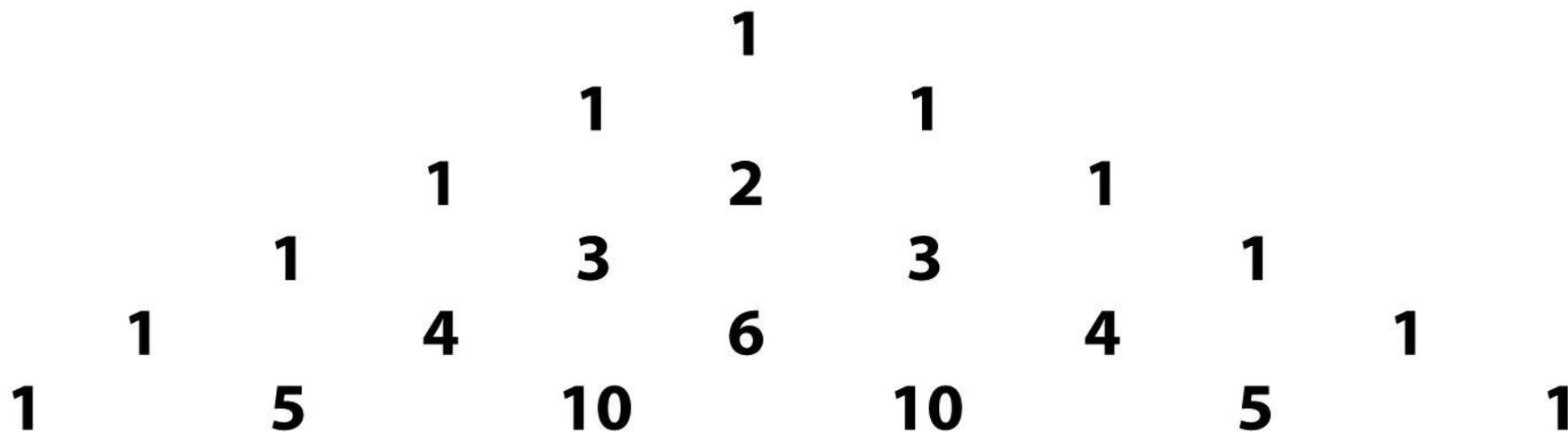
$^4J, ^5J$ long range

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}F NMR di ClF_3

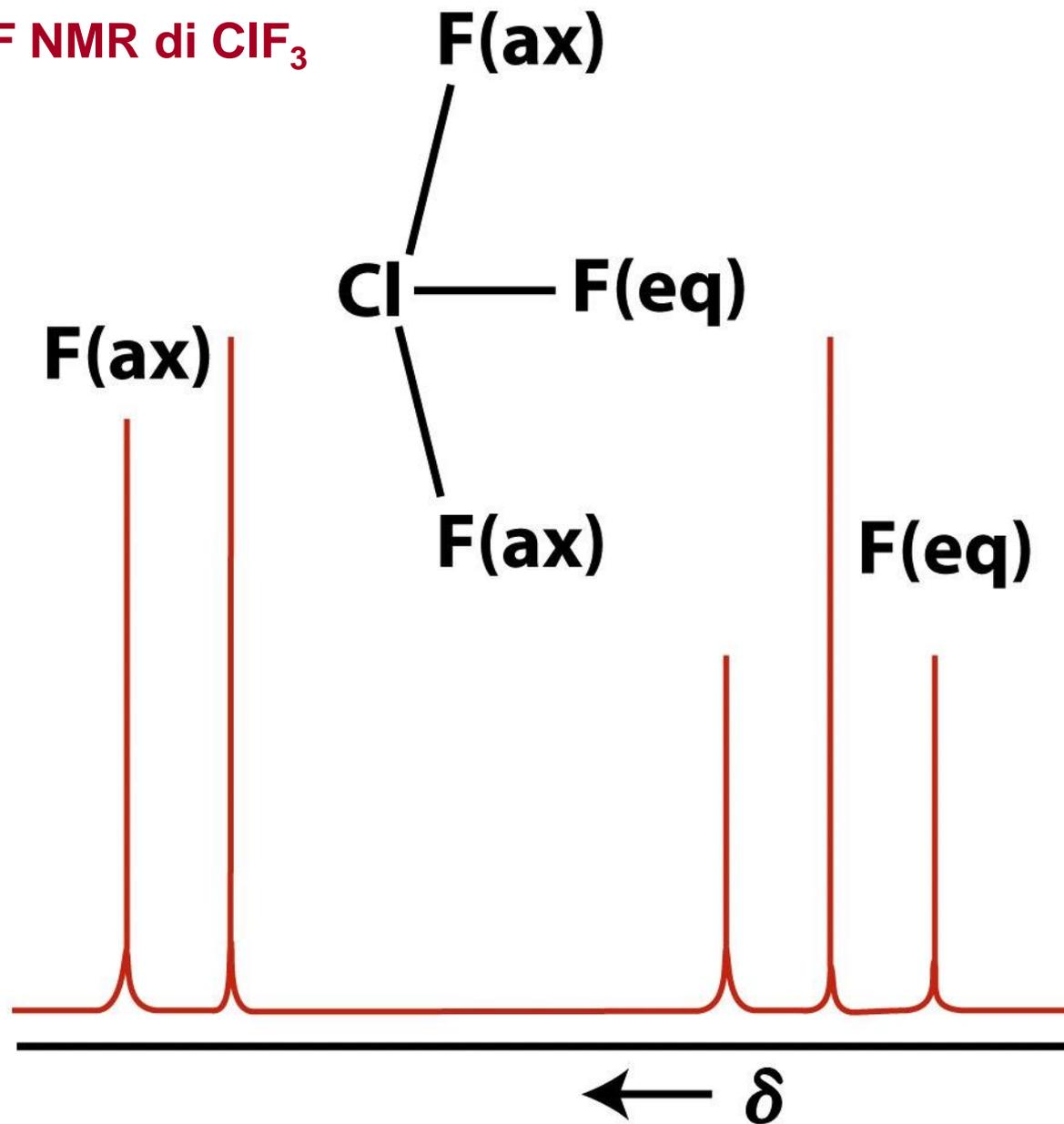


Figure 6-10

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}F NMR di BF_4^-

Qual è la **struttura** della molecola?

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

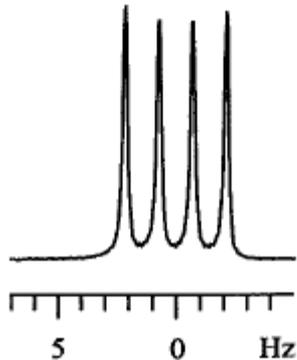
Vale sempre la regola **$2nI + 1$**

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

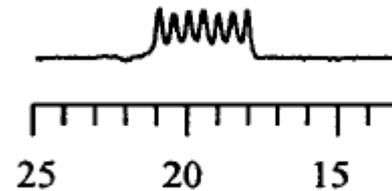
Qual è il valore di **I** per il **B**?

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

Spettro ^{19}F NMR di BF_4^-
con ^{11}B che ha
 $I = 3/2$ e abb. nat. = 80.4%



Spettro ^{19}F NMR di BF_4^-
con ^{10}B che ha
 $I = 3$ e abb. nat. = 19.6

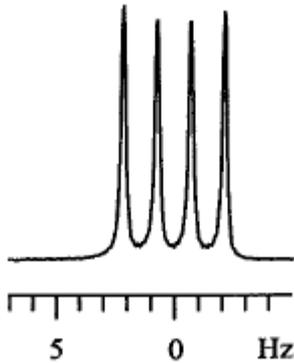


Esempio dell'estensione del triangolo di Pascal

Spettro ^{19}F NMR di BF_4^-

con ^{11}B che ha

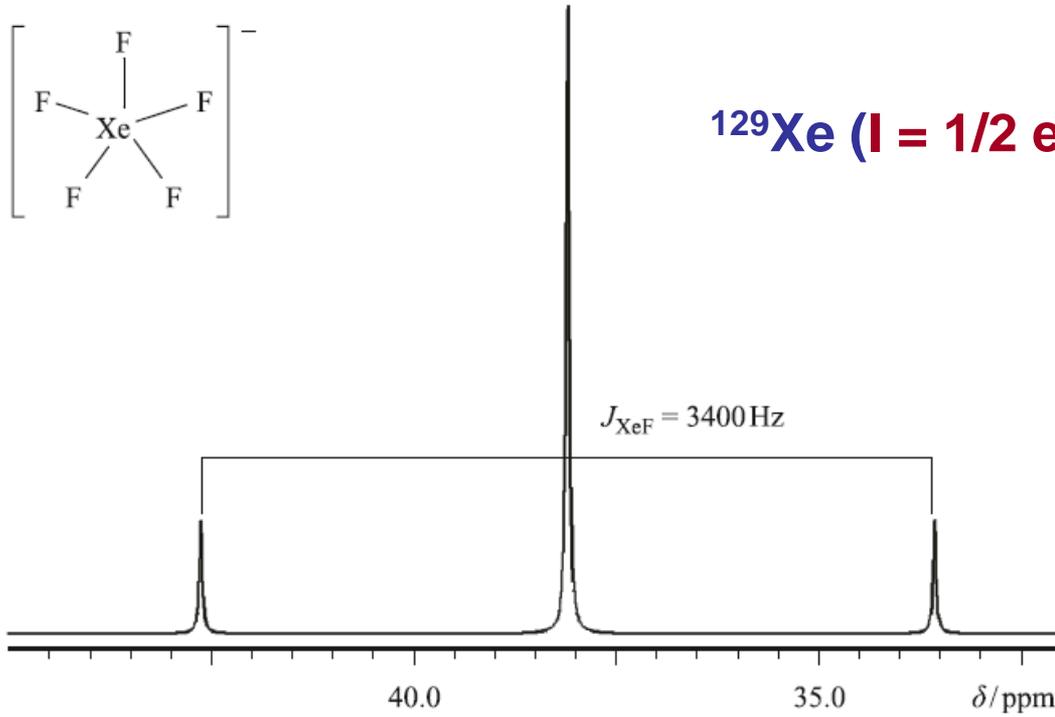
$I = 3/2$ e abb. nat. = 80.4%



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

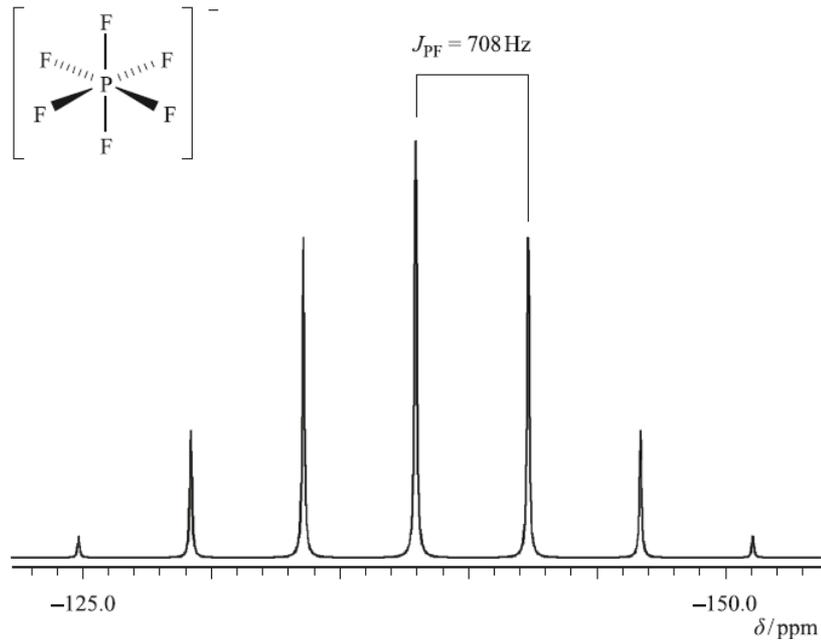
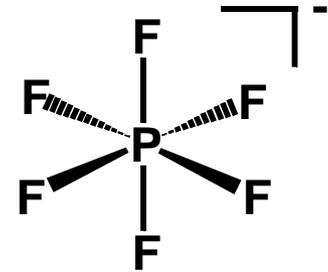
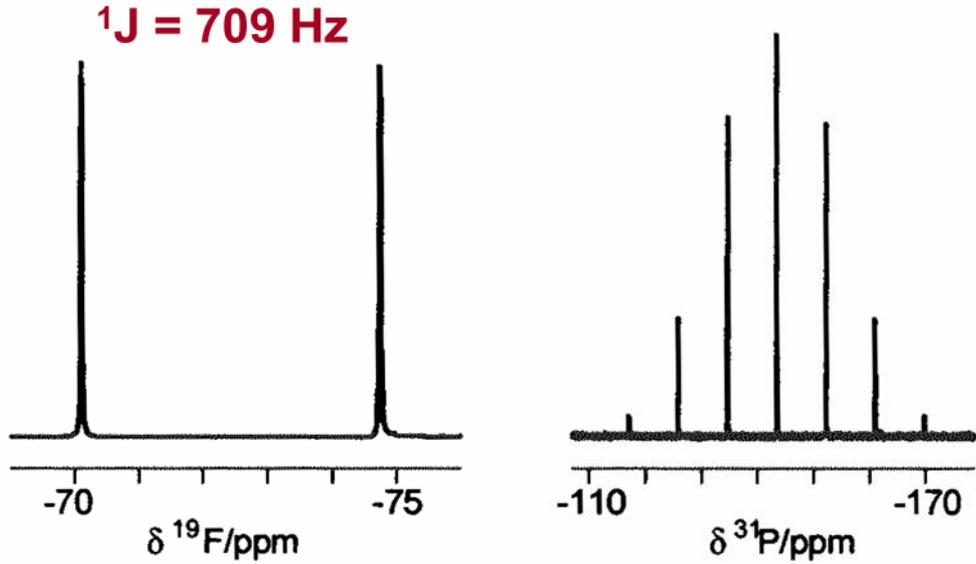
Spettro ^{19}F NMR di XeF_5^-



^{129}Xe ($I = 1/2$ e abb. nat. = 26.4%)

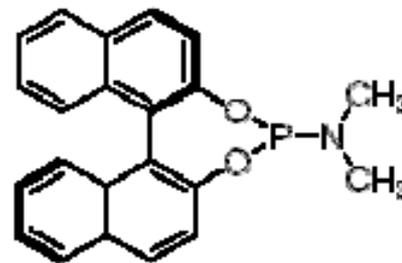
(K.O. Christe *et al.* (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, p. 3351.)

Spettro ^{19}F e ^{31}P NMR di PF_6^-



Spettri ^{31}P NMR

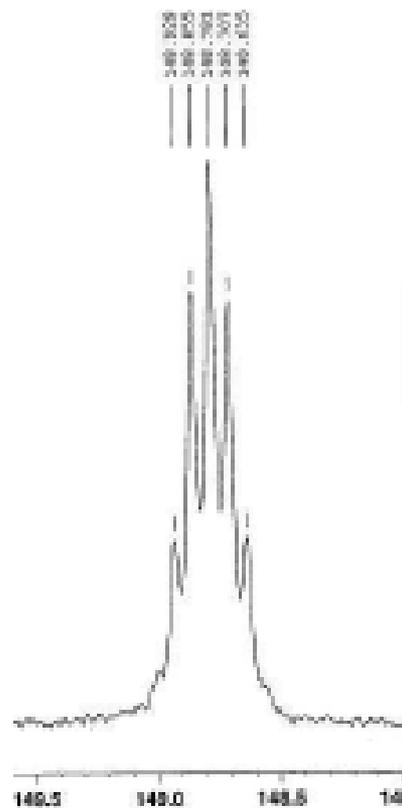
^1H NMR:
zona dei metili



(R)-Monophos



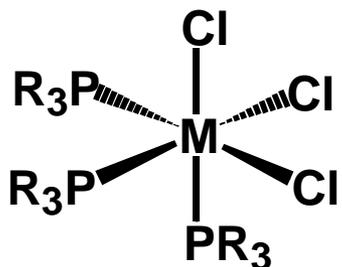
^{31}P NMR



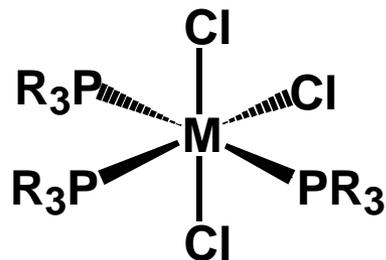
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR



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

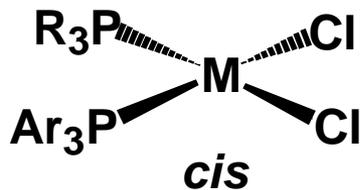


fac

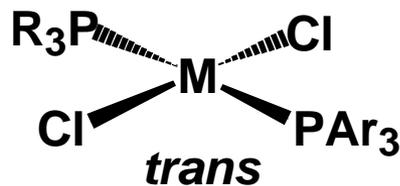


mer

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

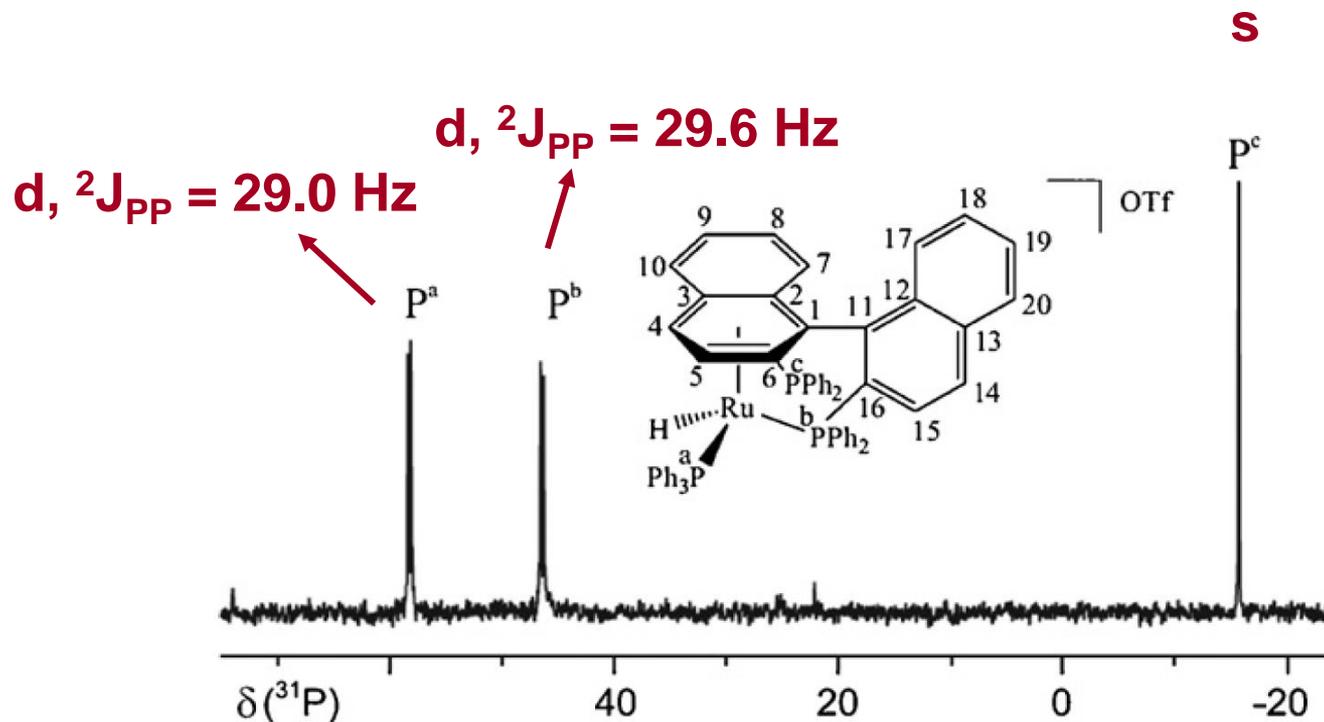


cis



trans

Leganti liberi vs. coordinati al metallo



Spettro ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz)

P. Pregosin, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 2156–2170

R. Hermatschweiler et al., *Inorg. Ch. Acta* **2003**, 354, 90 - 93

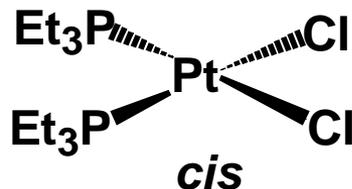
Nuclei con $I = \frac{1}{2}$ spin diluiti

^{13}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}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}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}Pt : abb. nat. 33.8 % $\gamma = 5.768 \cdot 10^{-7} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sens. rel. $3.4 \cdot 10^{-3}$
 $I = \frac{1}{2}$



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

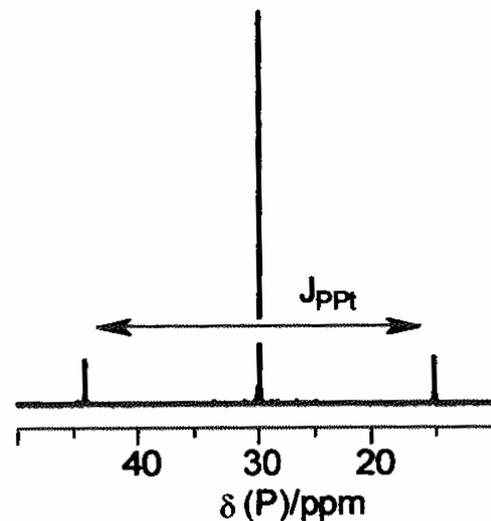
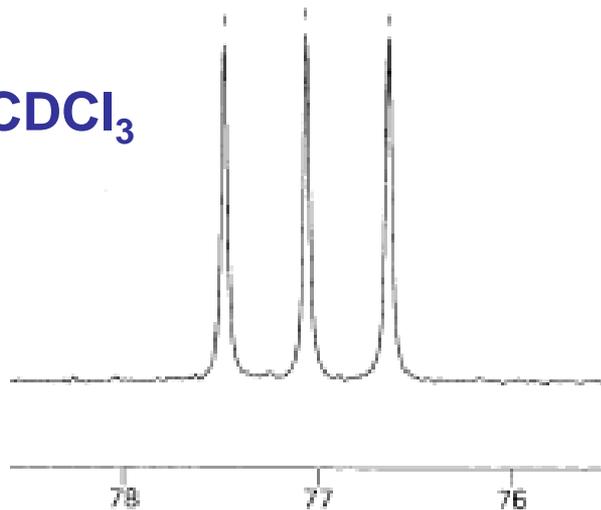


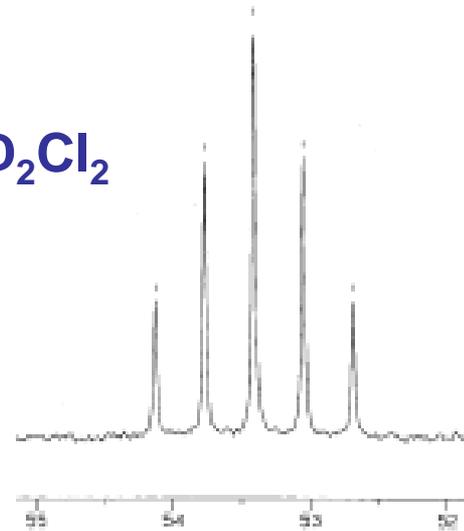
Fig 3.23 The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of cis-[Pt(PEt₃)₂Cl₂].

Spettro ^{13}C NMR di

CDCl_3



CD_2Cl_2



Perché i segnali hanno questa molteplicità? Il ^{13}C accoppia con il D, che ha $I = 1$, per cui $2nI + 1 = 3$ per il CDCl_3 e 5 per il CD_2Cl_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^a

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

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

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

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

^a In general, radioactive nuclei, the rare gases, and the lanthanides are omitted. All the lanthanides except cerium have potentially useful NMR isotopes. ^b G.H. Fuller, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **5**, 835 (1976), except where otherwise stated. ^c A spin 1/2 isotope also exists. ^d Other less important quadrupolar isotopes also exist. ^e R. Neumann, F. Träger, J. Kowalski and G. zu Putlitz, *Z. Physik*, **A279**, 249 (1976). ^f S. Büttgenbach, R. Dicke, H. Gebauer, R. Kuhn and F. Träger, *Z. Physik*, **A286**, 125 (1978). ^g 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}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 ^{27}Al NMR di $^{27}\text{AlH}_4^-$

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

numero di righe $2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 4 \cdot 5/2 + 1 = 5$

il segnale è un **quintetto**

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

^{14}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**

FENOMENI CHE CAUSANO ALLARGAMENTO DI RIGA NEGLI SPETTRI NMR

- Nuclei con momento di quadrupolo;
- Sostanze paramagnetiche;
- Processi di scambio.

Sostanze paramagnetiche

Le sostanze paramagnetiche sono caratterizzate dalla presenza di **uno o più elettroni spaiati**.

Conseguenze osservate negli spettri per la presenza di sostanze paramagnetiche in soluzione:

1. Allargamento di riga;
2. Grosse variazioni di chemical shift;
3. Entrambi i fenomeni.

Allargamento di riga

Deriva dal fatto che le sostanze paramagnetiche hanno **tempi di rilassamento BREVI**.

Il rilassamento del momento magnetico nucleare è costituito da due contributi:

1. **T_1 rilassamento spin-lattice;**
2. T_2 rilassamento spin-spin.

Il T_1 di una sostanza diamagnetica viene influenzato dalla presenza di sostanze paramagnetiche in soluzione. Si può **diminuire il tempo di rilassamento di nuclei** per cui T_1 è lungo: ad esempio si usa $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ per diminuire il tempo di rilassamento di ^{13}C .

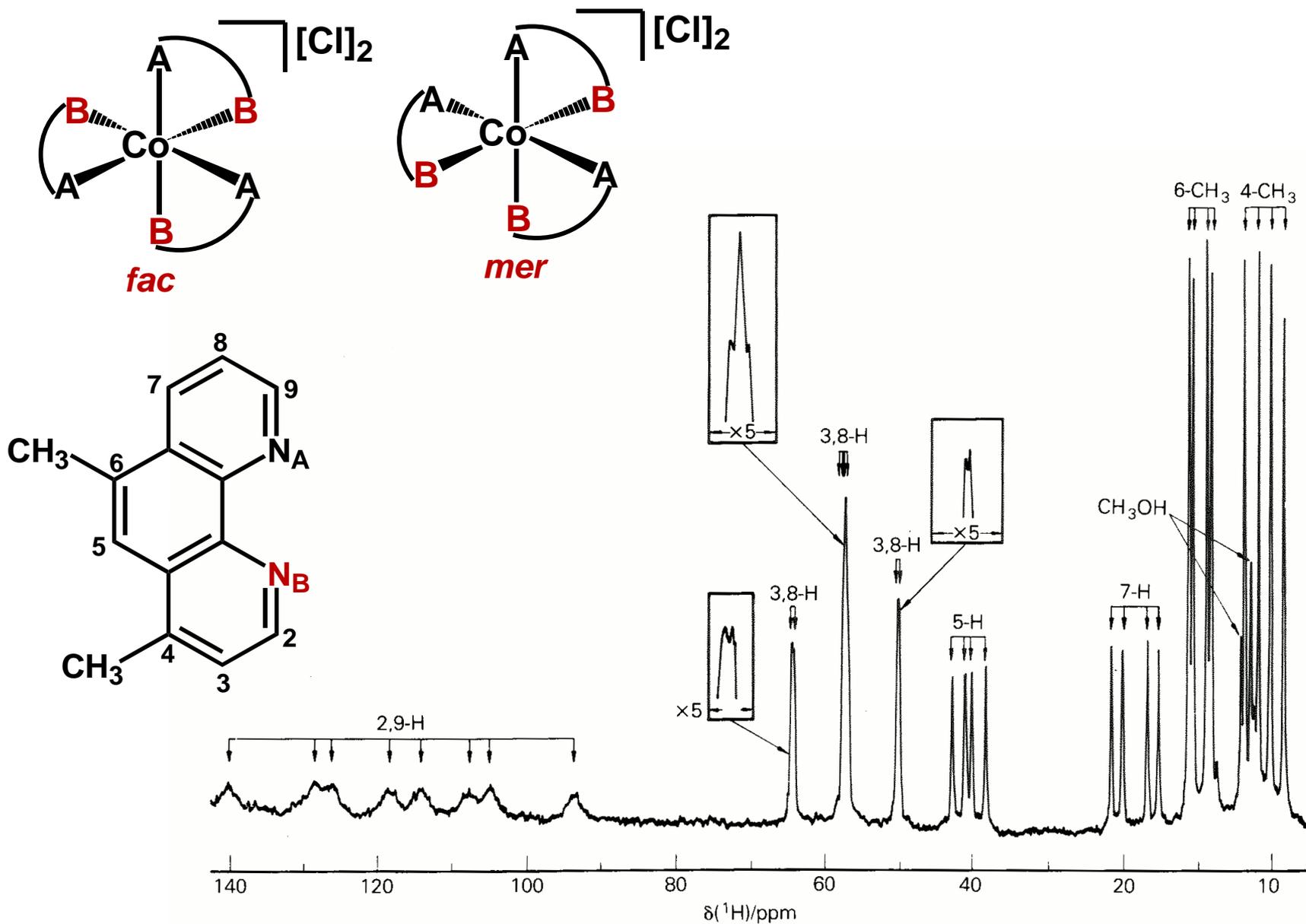
Le sostanze paramagnetiche usate per questo scopo vengono dette **agenti di rilassamento**.

Variazione di chemical shift

Le sostanze paramagnetiche inducono delle **grandi variazioni di chemical shift**: ad es. per ^1H l'intervallo di frequenze è di **200 ppm**, per ^1H in sostanze **diamagnetiche** è di **10 ppm!!**

Questo deriva dall'interazione tra il momento magnetico dell'elettrone e il momento magnetico nucleare, è analoga all'interazione tra due momenti magnetici nucleari.

Spettro ^1H NMR di $[\text{Co}(\text{4,6-Me}_2\text{-phen})_3][\text{Cl}]_2$ in metanolo

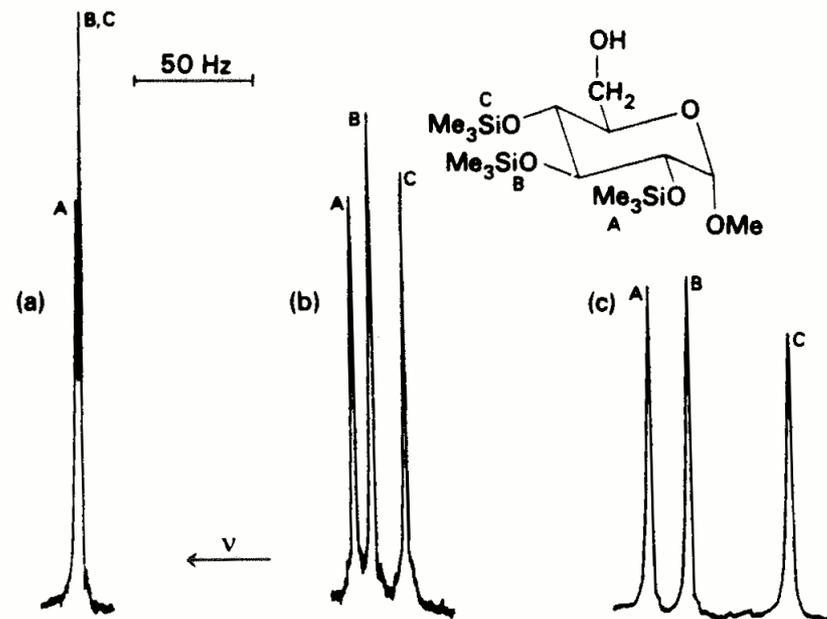


I reagenti di shift

Le sostanze paramagnetiche che danno grandi variazioni di chemical shift **senza** dare allargamento di riga vengono utilizzate per semplificare spettri NMR complessi attraverso una distribuzione dei segnali su un intervallo di frequenze più ampio.

Queste sostanze si chiamano **reagenti di shift**.

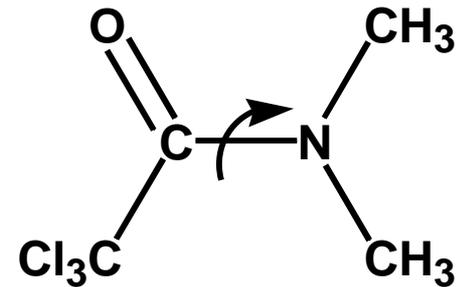
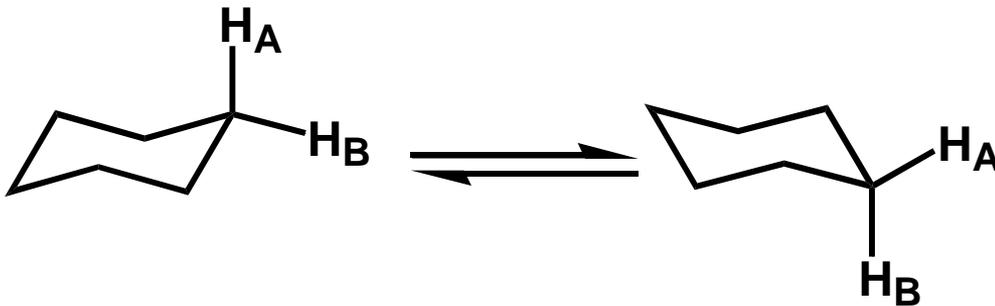
Solitamente sono composti di coordinazione dei **lantanidi**, di europio o praseodimio.



Lo scambio chimico

Per **scambio chimico** si intendono quelle reazioni all'equilibrio in cui il numero totale di nuclei rimane costante nel tempo, ma un nucleo passa da un intorno chimico ad un altro.

Scambio chimico intramolecolare

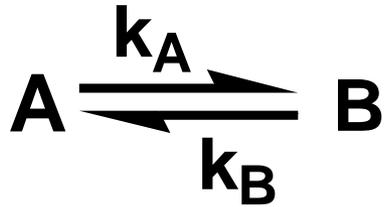


Scambio chimico intermolecolare



Lo scambio chimico

Scambio tra due siti che **non** accoppiano con **uguale** popolazione



$$p_a = p_b = 0.50$$

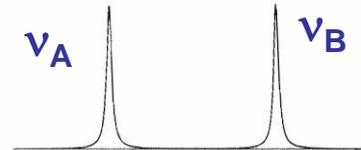
$$k_{ex} = k_A + k_B$$

$$\Delta\nu = \nu_B - \nu_A$$

Temperatura di coalescenza

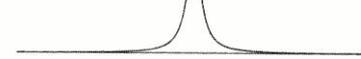
Temp. 1 < Temp. 2

Temp. 1



Scambio lento

$$k_{ex} \ll \Delta\nu$$



$$k_{ex} \approx \Delta\nu$$

Coalescenza

$$k_{ex} \gg \Delta\nu$$

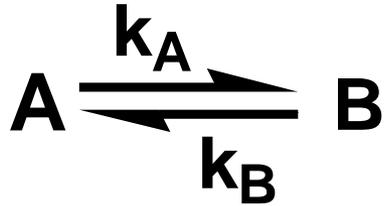
Scambio veloce

Temp. 2

$$\nu_i = p_a \nu_a + p_b \nu_b$$

Lo scambio chimico

Scambio tra due siti che **non** accoppiano con **diversa** popolazione



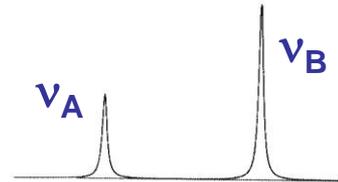
$$p_a = 0.33 \quad p_b = 0.66$$

$$v_i = p_a v_a + p_b v_b$$

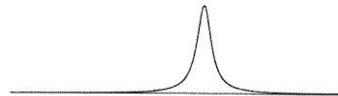
Temperatura di coalescenza

$$\text{Temp. 1} < \text{Temp. 2}$$

Temp. 1



Scambio lento



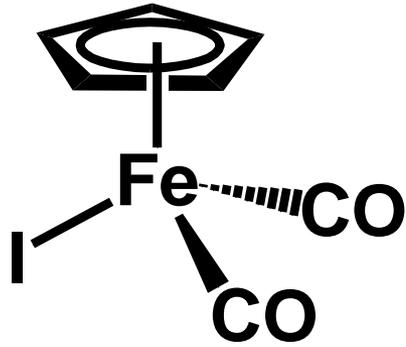
Temp. 2

v_i

Scambio veloce

Alcuni esempi di sistemi in scambio

Scambio per rotazione

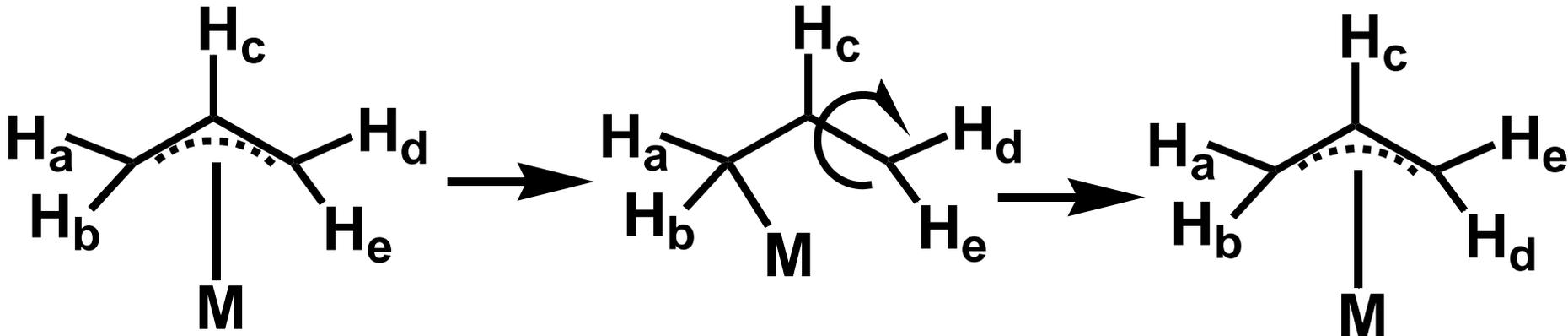


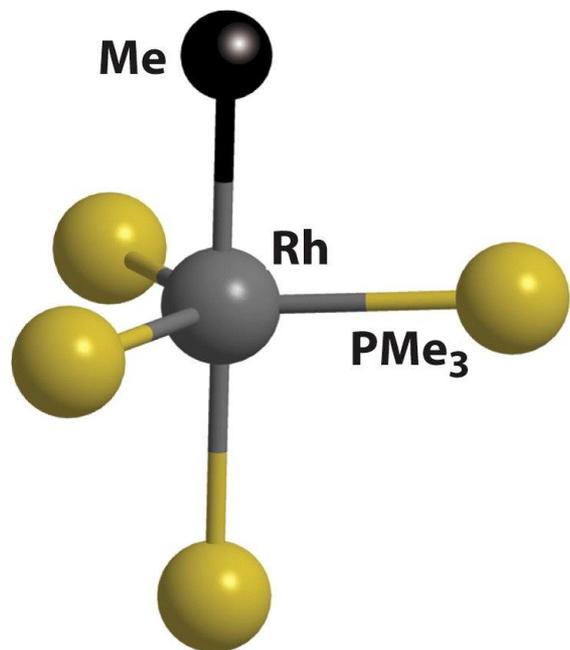
^1H NMR: 1 singoletto a 5.03 ppm

^{13}C NMR: 1 singoletto a 84.2 ppm

1 singoletto a 212.7 ppm

Scambio per cambiamenti nel modo di legame

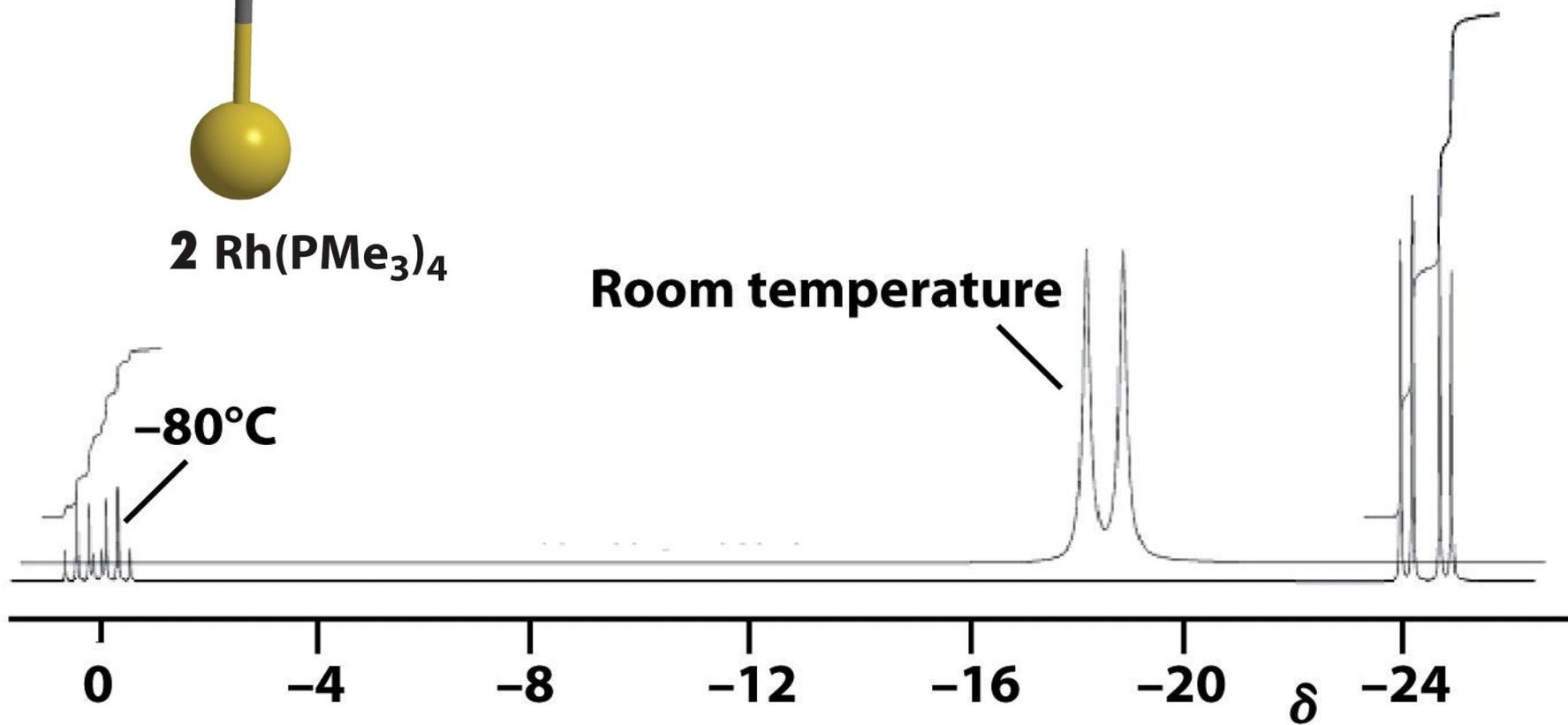




2 Rh(PMe₃)₄

Room temperature

-80°C



Spettroscopia NMR bidimensionale: cenni

Negli spettri **monodimensionali** l'intensità è riportata in funzione della frequenza. Sono ottenuti attraverso la FT rispetto a t_2 dello spettro registrato nel dominio tempo

$$S(t_1, t_2) \longrightarrow S(t_1, \nu_2)$$

Negli spettri **bidimensionali** l'intensità è riportata in funzione di **DUE** frequenze.

Si registrano diversi spettri variando t_1 , per ogni spettro si fa la FT in funzione di t_2

$$S(t_1', t_2) \longrightarrow S(t_1', \nu_2)$$

$$S(t_1'', t_2) \longrightarrow S(t_1'', \nu_2)$$

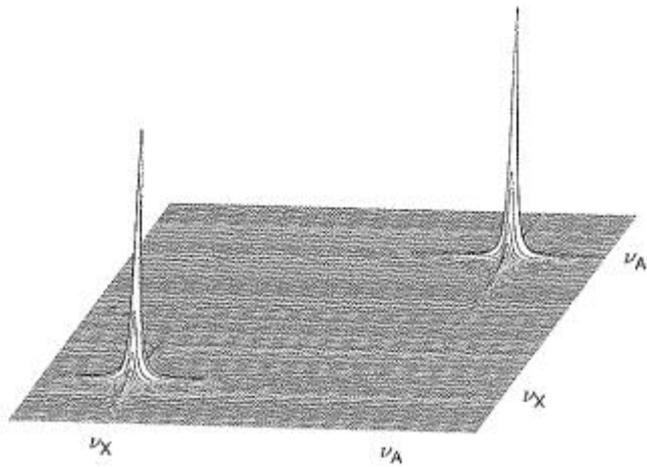
Quindi per ogni ν_2 si fa la FT in funzione di t_1

$$S(t_1, t_2) \longrightarrow S(\nu_1, \nu_2)$$

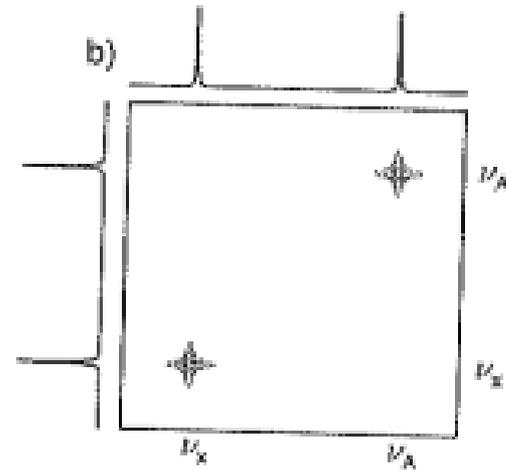
Si ottiene uno spettro bidimensionale in funzione di due frequenze.

Spettroscopia NMR bidimensionale: rappresentazione degli spettri

Spettro bidimensionale
risultante dalla
sequenza COSY per un
campione avente due
nuclei NON accoppiati.



Equivalente rappresentazione
a contorni.



Spettroscopia NMR bidimensionale: cenni

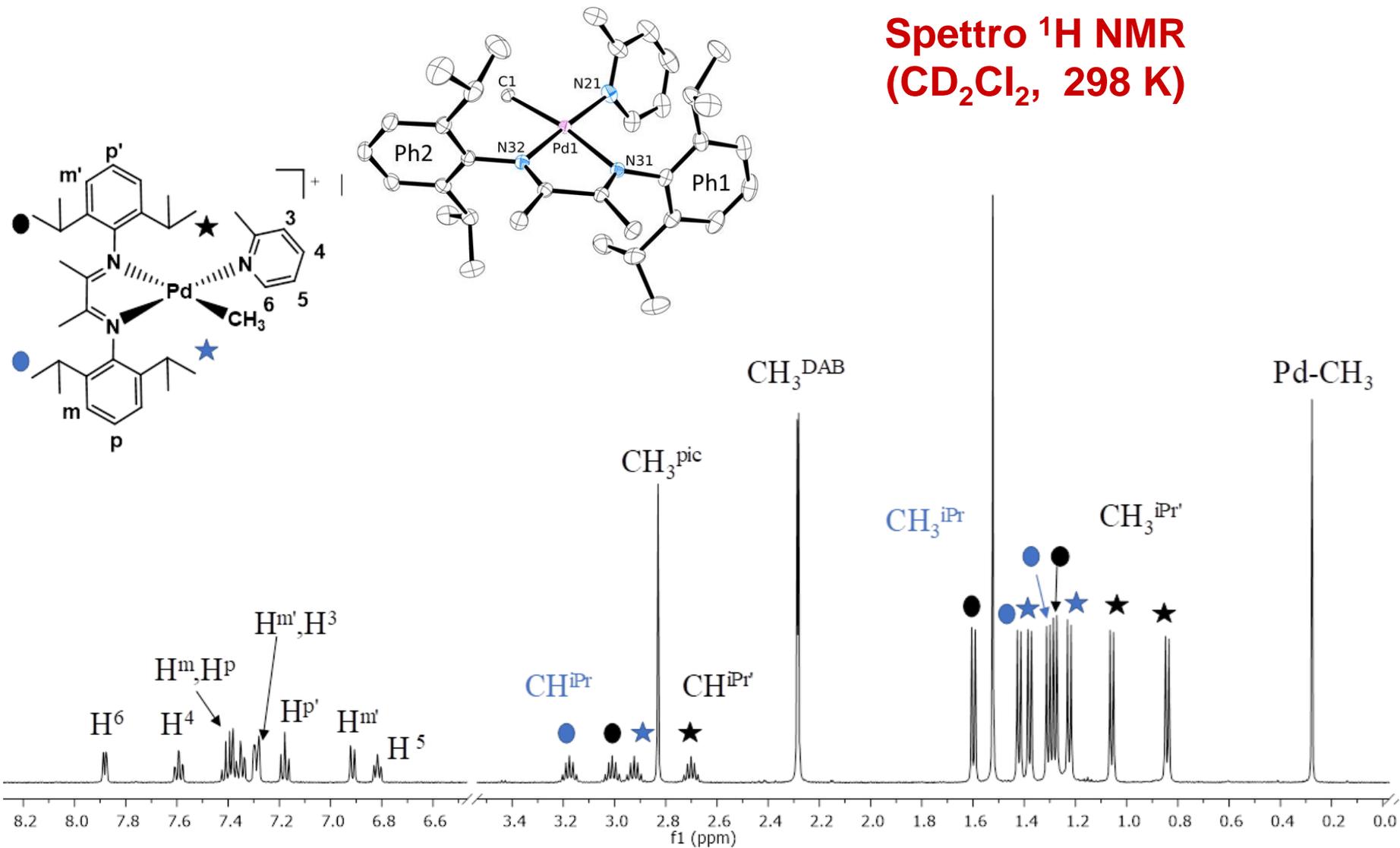
Gli spettri **bidimensionali** possono essere:

Omonucleari: hanno la scala di frequenze dello stesso isotopo sulle due dimensioni;

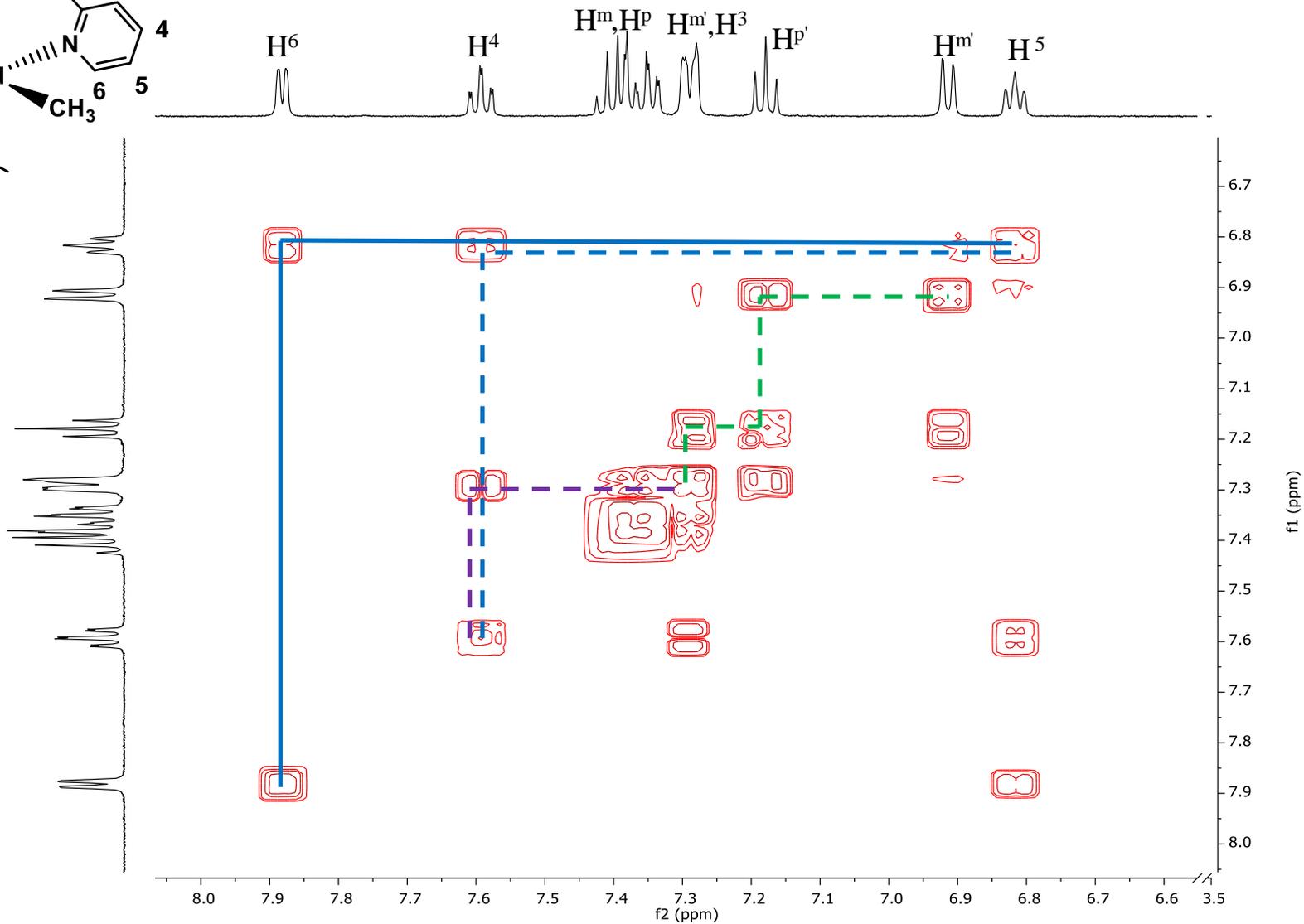
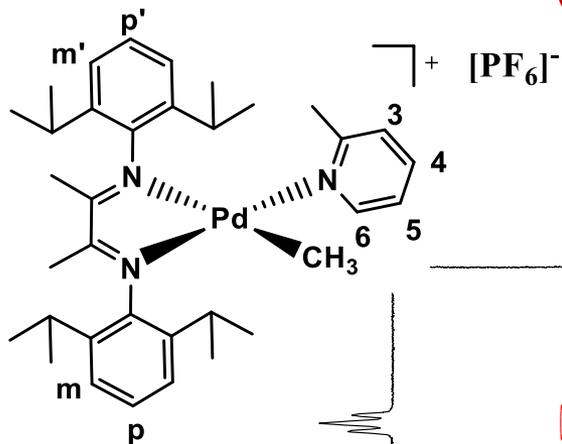
Eteronucleari: hanno la scala di frequenze di un isotopo su una dimensione e di un isotopo diverso sull'altra.

Gli spettri bidimensionali che danno informazioni sui nuclei che accoppiano si chiamano **spettri J correlati** e gli esperimenti NMR relativi si chiamano esperimenti di **COSY** (**CO**rrelated **S**pectroscop**Y**).

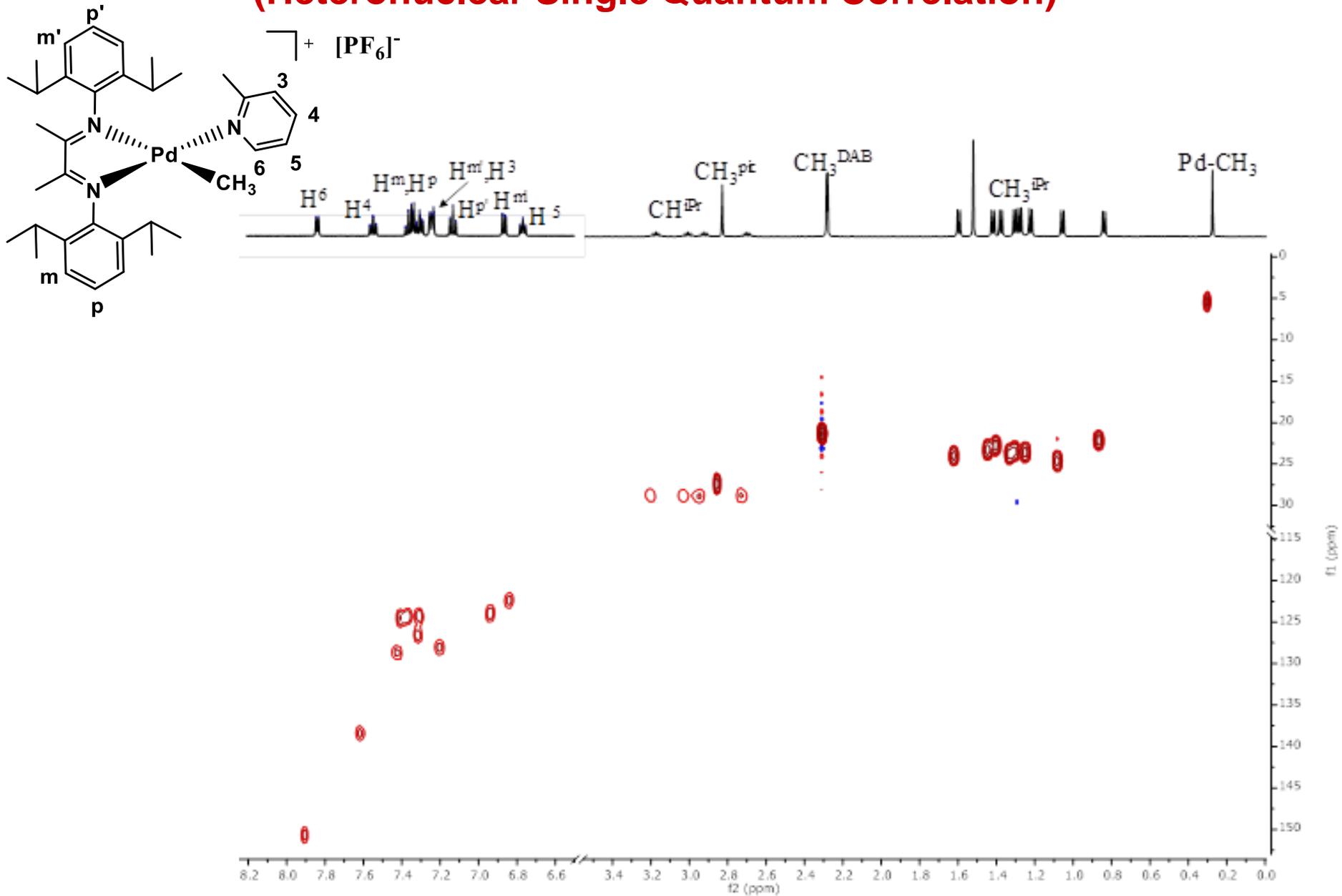
**Spettro ^1H NMR
(CD_2Cl_2 , 298 K)**



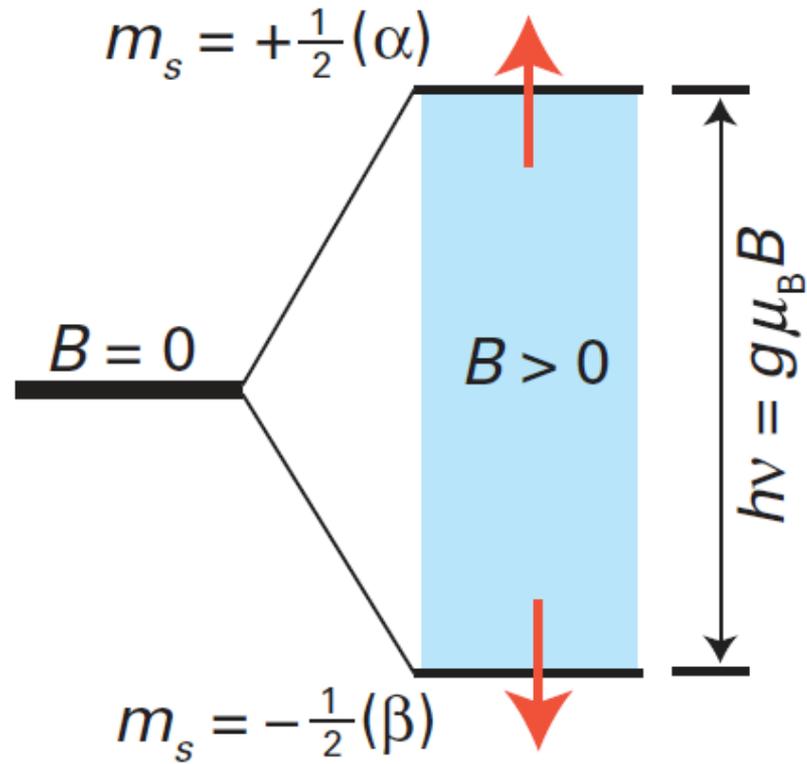
Spettro HH COSY (CORrelation SpectroscopY)



Spettro HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation)

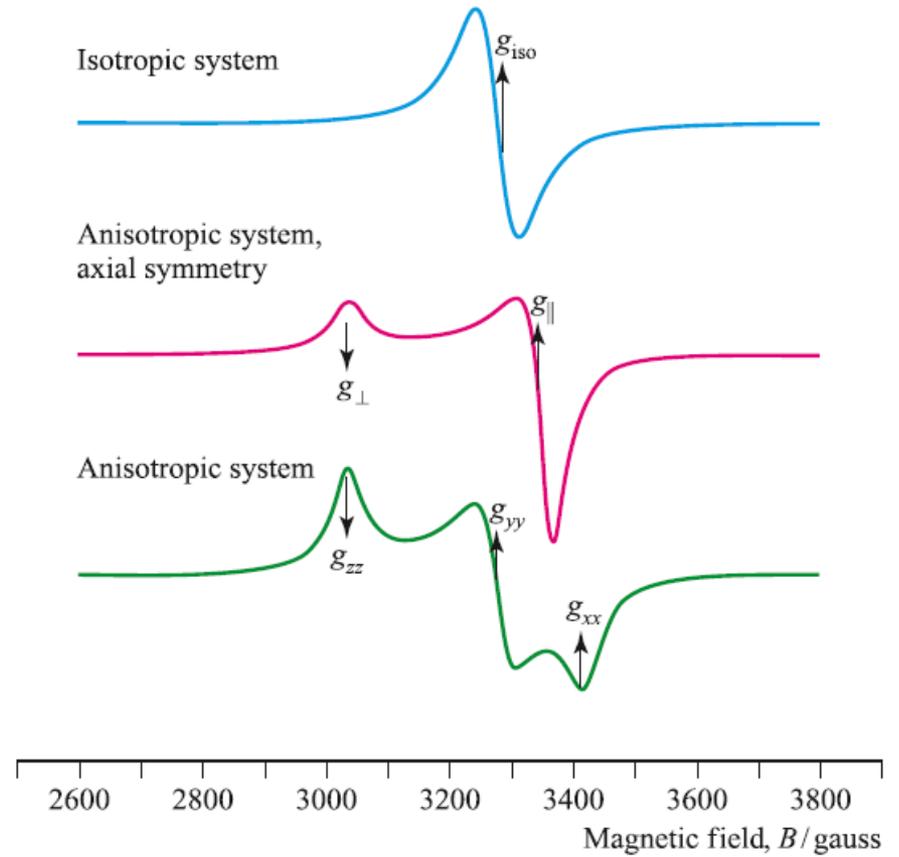
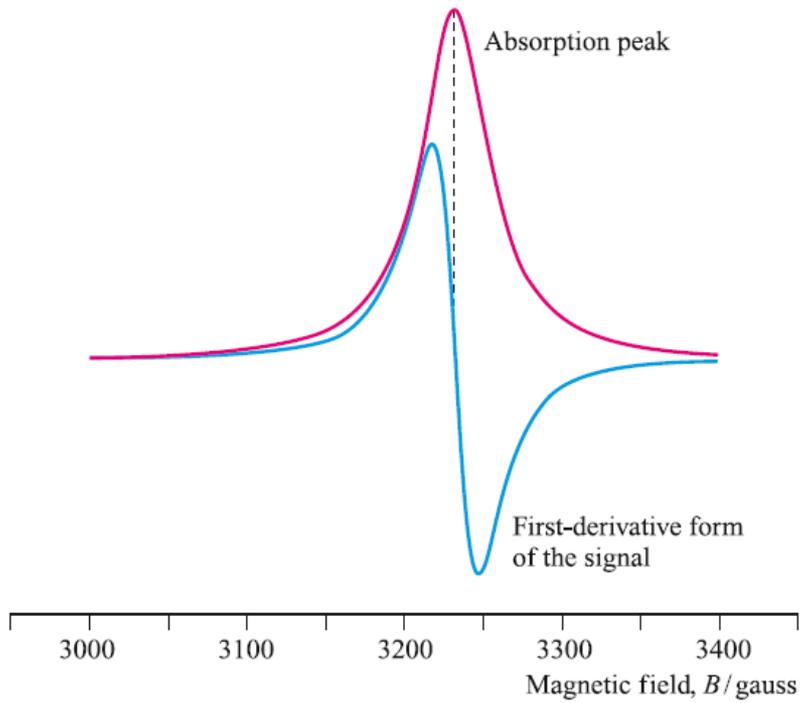


Spettroscopia EPR (Electron Paramagnetic Resonance)



Effetto Zeeman elettronico

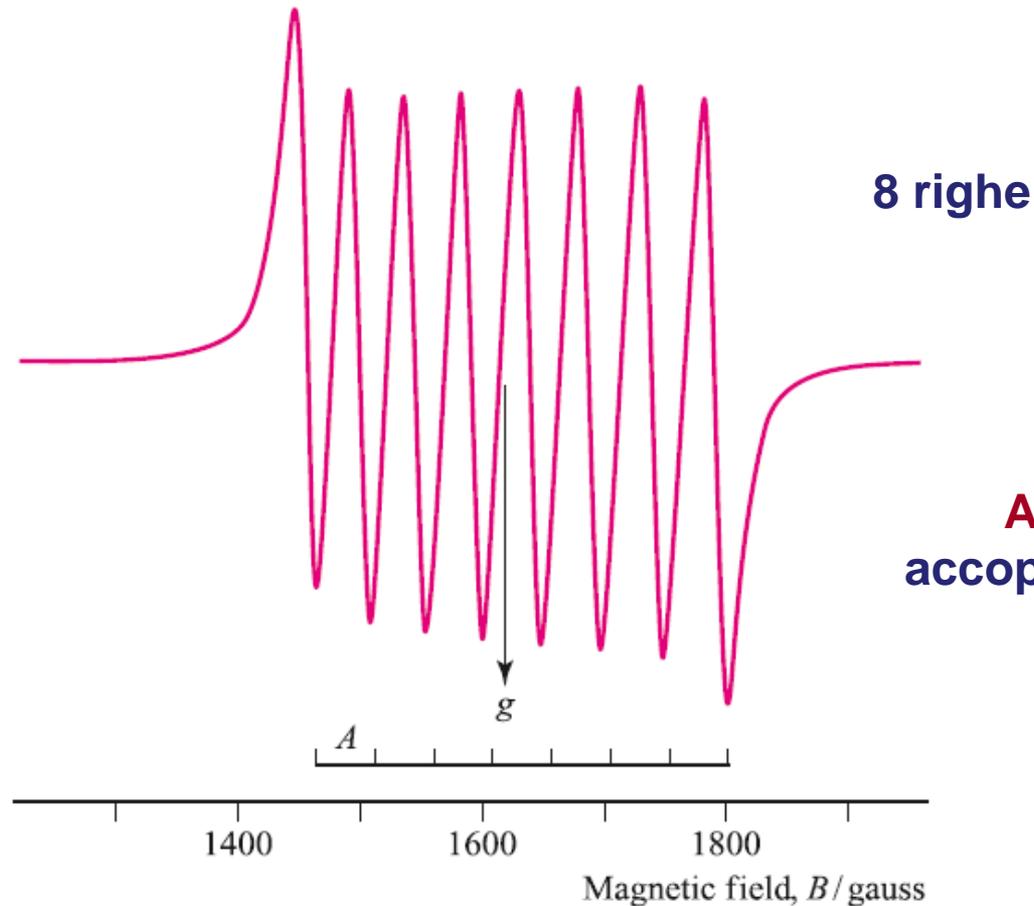
Forma degli spettri EPR



Struttura iperfine degli spettri EPR

Centro Co^{2+} paramagnetico
(un elettrone spaiato)

^{59}Co ($I = 7/2$, abb. nat. = 100%)



A = costante di
accoppiamento iperfine