

LABORATORIO DI CHIMICA INORGANICA

Barbara Milani

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

Lezioni Teoriche

Da Ven. 31/10

Laboratorio

Lun. 14.00 – 18.00

Mart. 14.00 – 18.00

Da lunedì 10/11

6 o 7 esperienze

**CERTIFICATO DEL
CORSO SULLA
SICUREZZA**

SICUREZZA IN LABORATORIO

Indossare sempre gli occhiali di sicurezza 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!

Nuova organizzazione: esperienze divise per laboratorio.

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

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

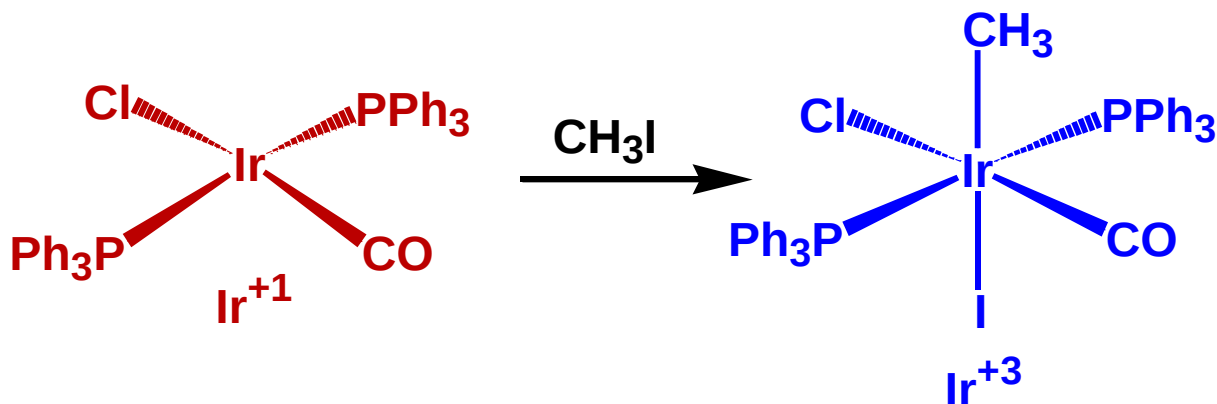
o **COMPLESSI** sono atomi o ioni metallici circondati da **leganti**.

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

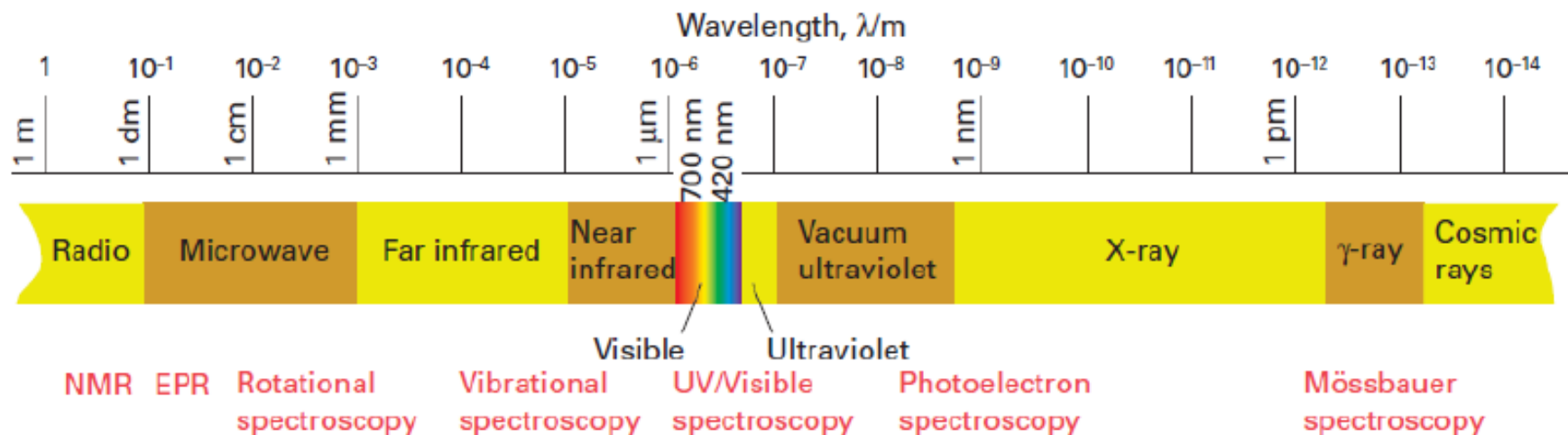
Soluzione

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



Tecniche calorimetriche (TGA, DSC..)

Tecniche elettrochimiche (Voltammetria ciclica)

Spettrometria di massa

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

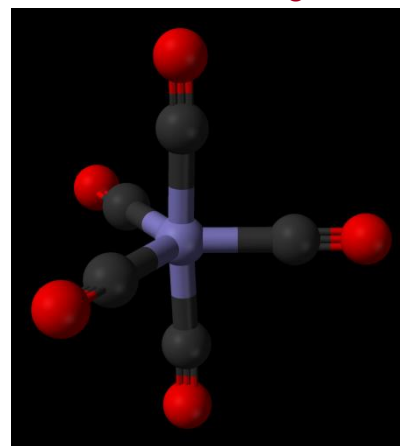
La scala dei tempi

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 diffrattometria 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

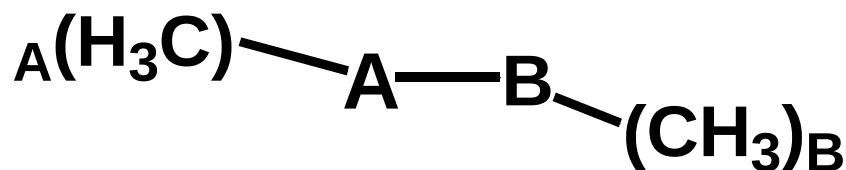
I nuclei che hanno tempi di rilassamento brevi danno segnali larghi all'NMR: **nuclei con momento di quadrupolo.**

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 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.



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

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

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 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.

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.

La spettroscopia NMR: richiami di concetti base

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

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

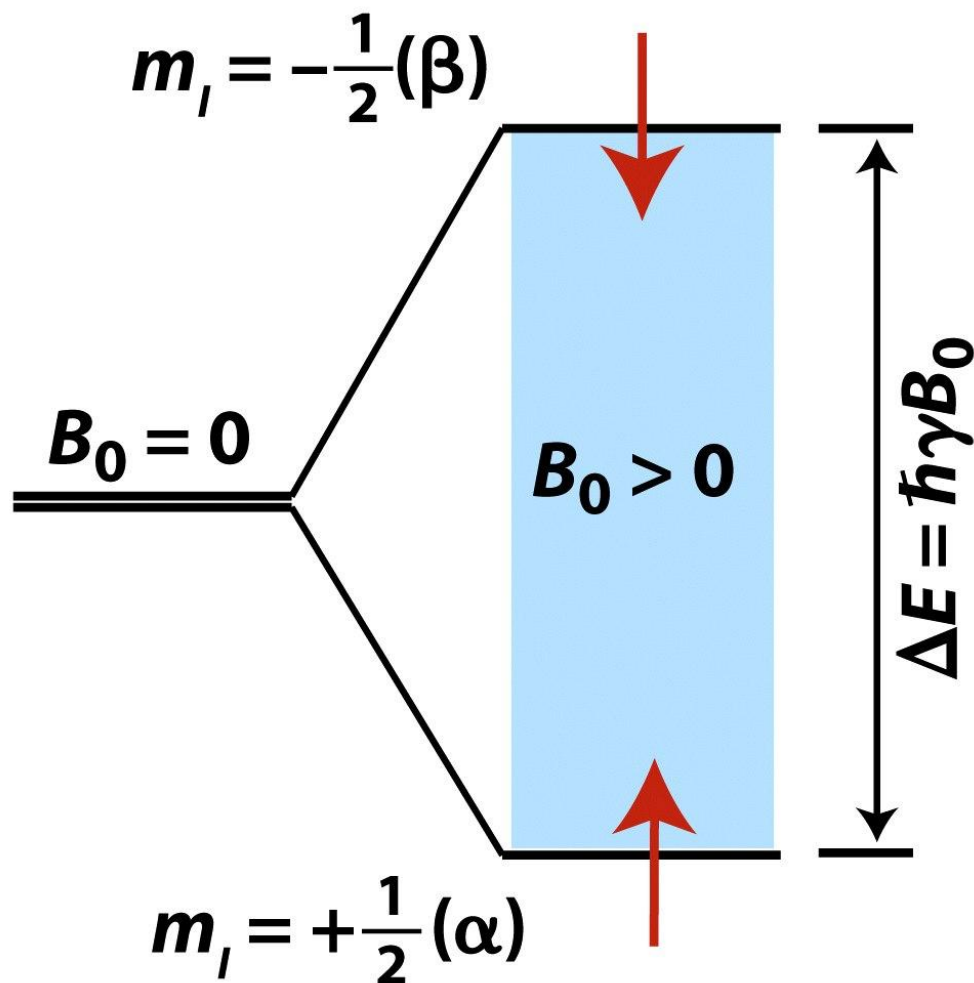
γ è il rapporto giromagnetico o magnetogirico che è una costante tipica per ogni isotopo ed è correlato al numero di protoni e alla massa del nucleo ed è dato dal rapporto tra il momento magnetico totale di spin nucleare e il momento angolare totale di spin nucleare.

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 .

Figure 6-7

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

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
² 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.

Quali informazioni si ricavano da uno spettro?

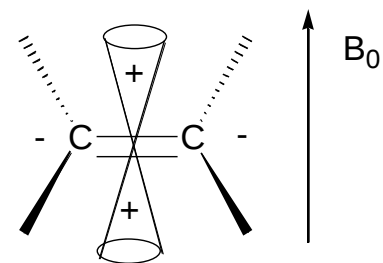
Chemical shift: fenomeno per cui nuclei dello stesso tipo posti in intorni chimici diversi, risentendo di intorni elettronici diversi, risuonano a frequenze diverse.

Campo magnetico effettivo

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

σ è la costante di schermo

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



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.

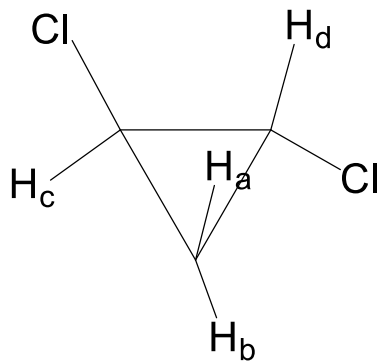
Nuclei chimicamente e/o magneticamente equivalenti.

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

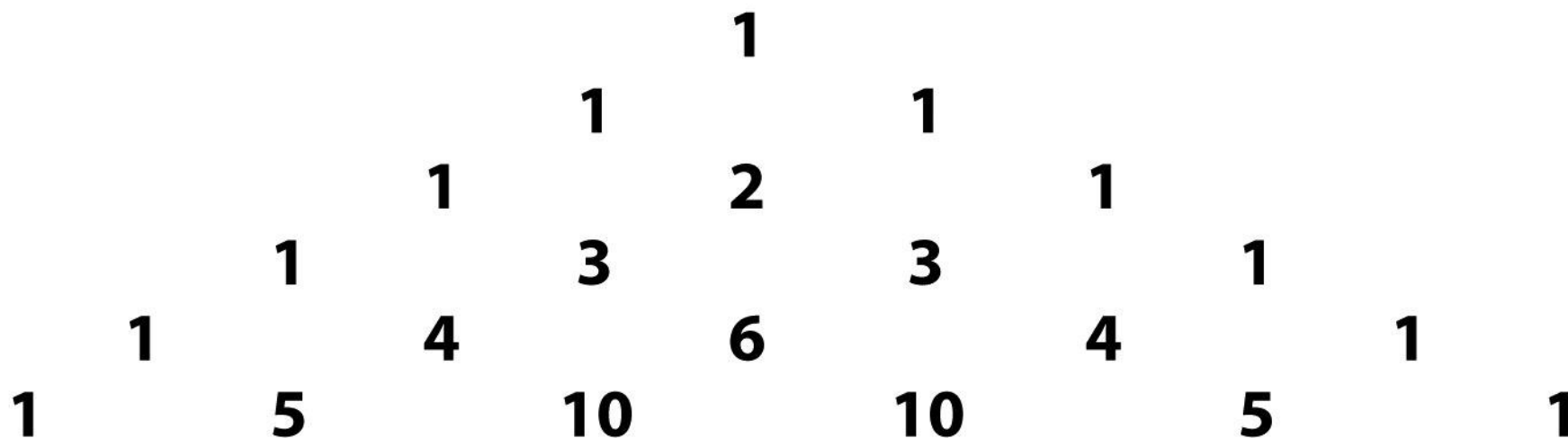
$^4J, ^5J$ long range

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

Spettro ^{19}F NMR di ClF_3

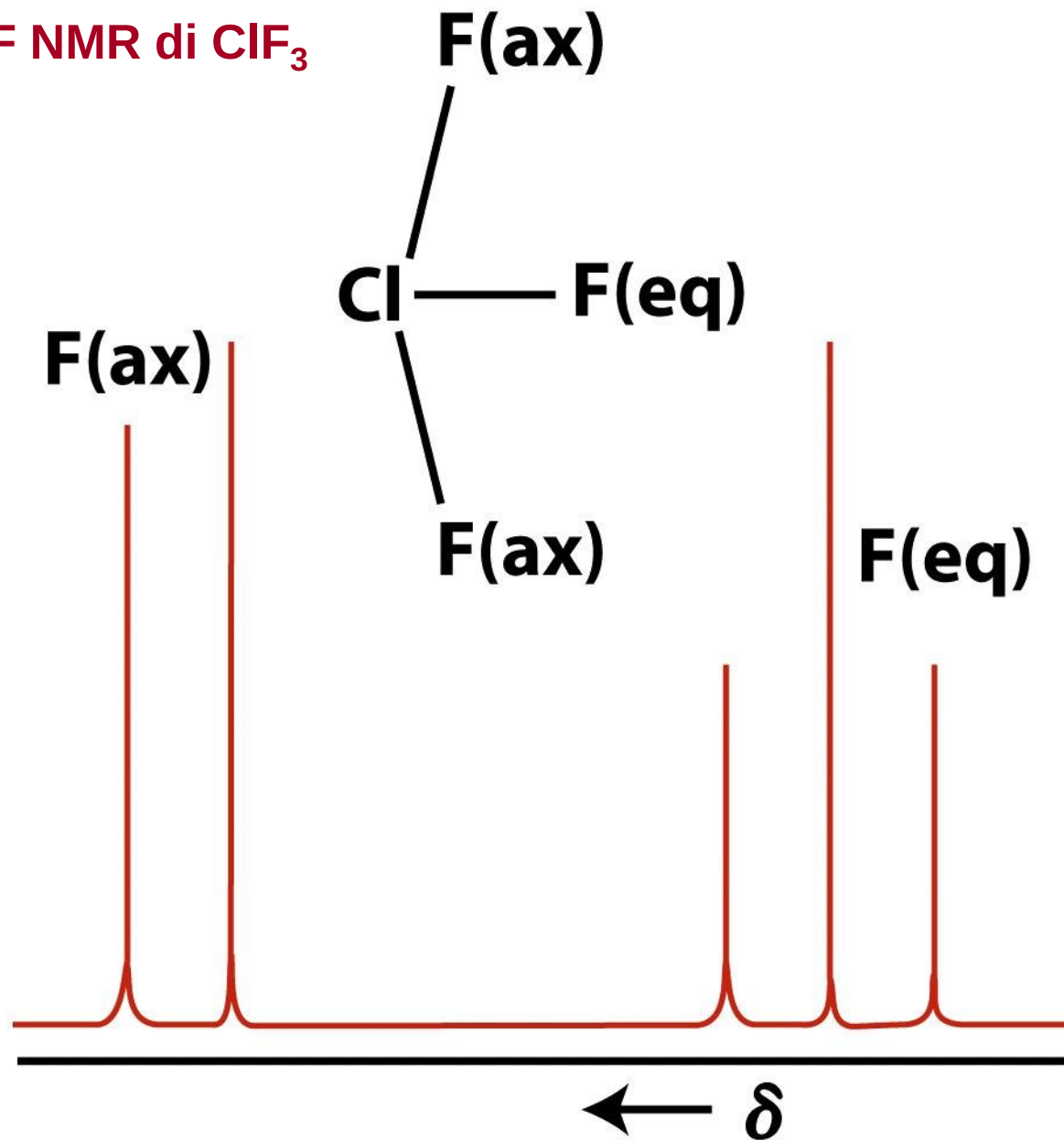


Figure 6-10

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?**

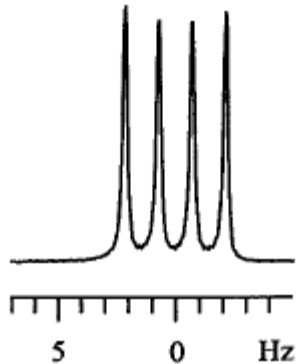
Vale sempre la regola $2nI + 1$

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

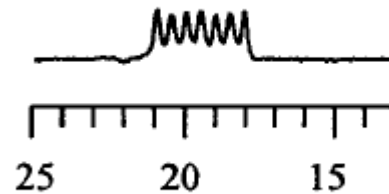
Qual è il valore di **I** per il **B**?

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%

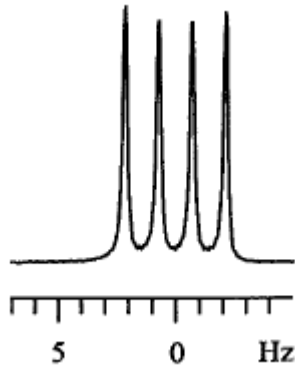


Spettro ^{19}F NMR di BF_4^-
con ^{10}B che ha
 $I = 3$ e abb. nat. = 19.6



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%

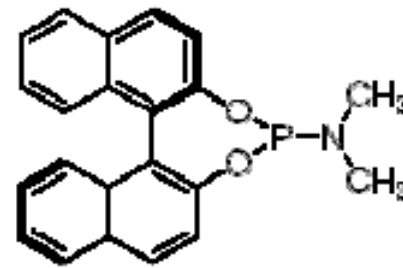


Intensità relative per
accoppiamento con nuclei
con $I = 3/2$

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

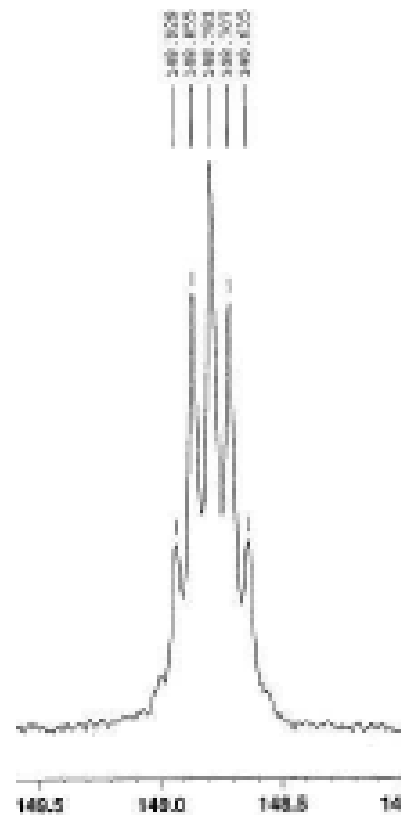
Spettri ^{31}P NMR

^1H NMR:
zona dei metili



(R)-Monophos

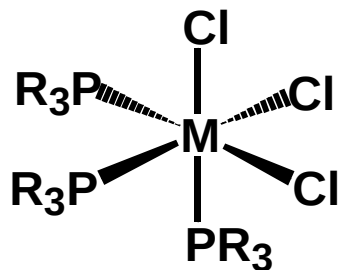
^{31}P NMR



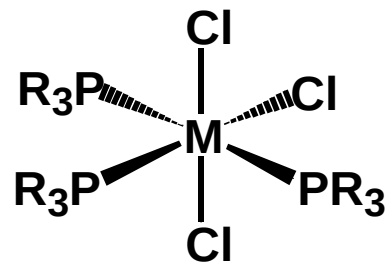
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR



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

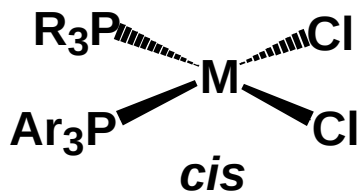


fac

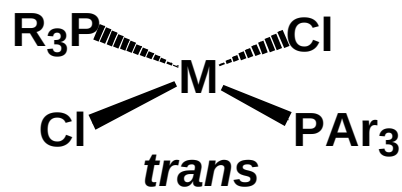


mer

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

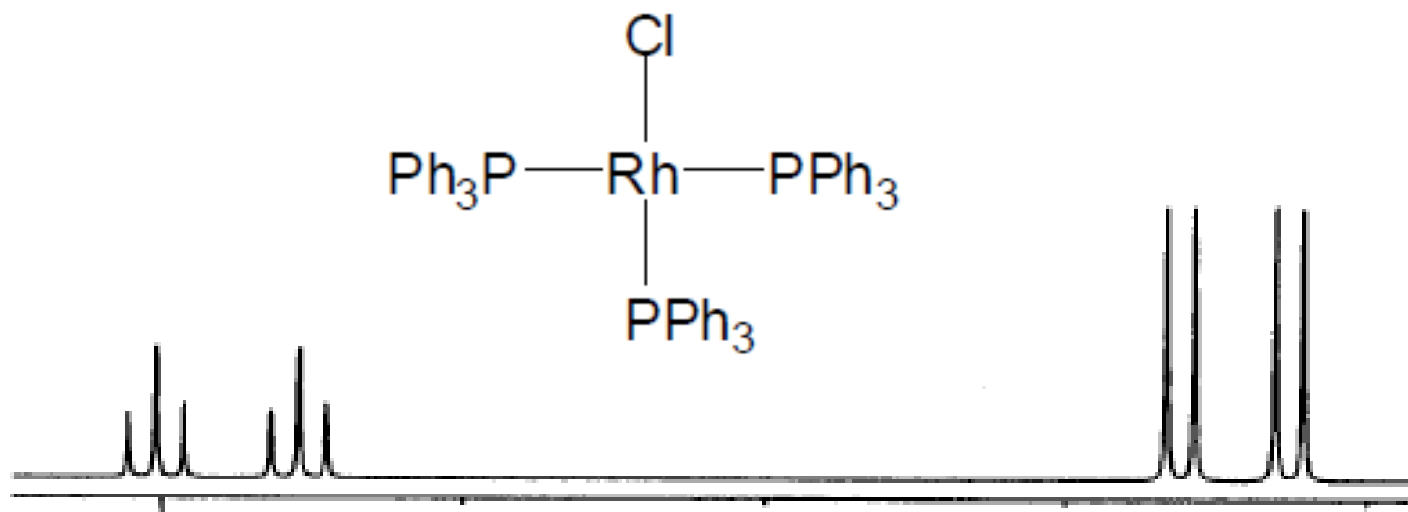


cis

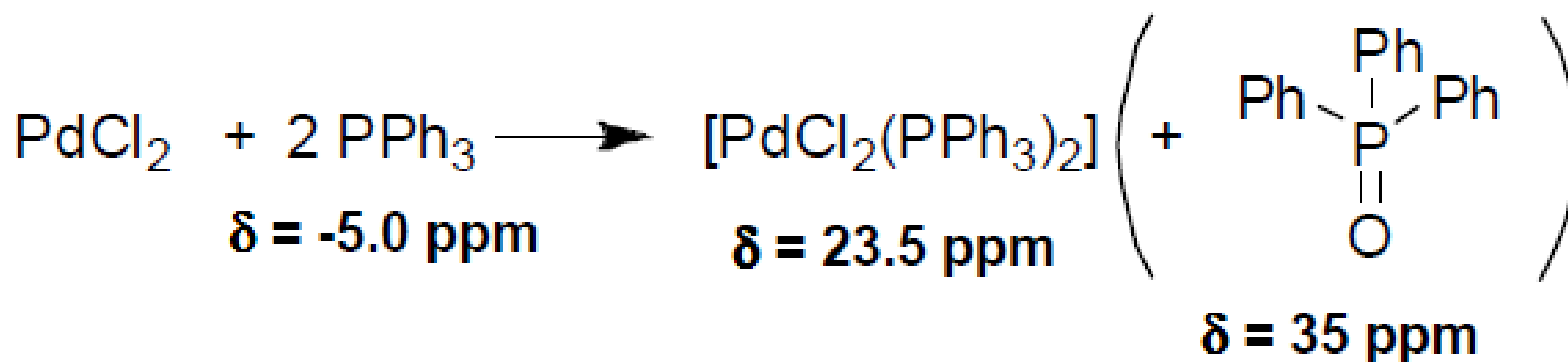


trans

Spettro ^{31}P NMR del complesso di Wilkinson

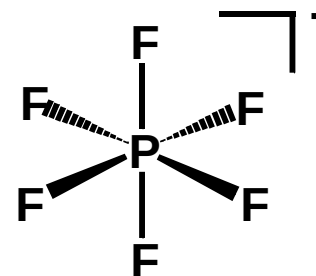
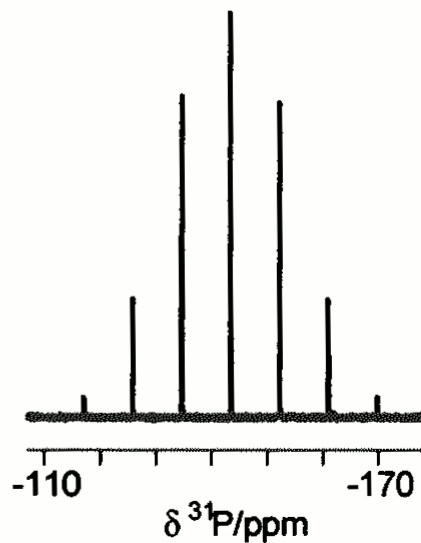
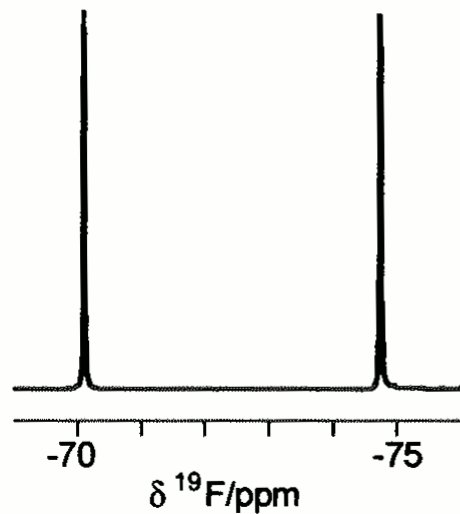


**Effetto della coordinazione di un legante al metallo sugli
spettri ^{31}P NMR**



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

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



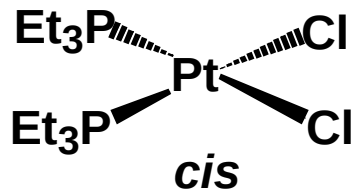
Nuclei con $I = \frac{1}{2}$ spin diluiti

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

^{15}N : abb. nat. 0.37 % $\gamma = -2.712 \cdot 10^{-7} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sens. rel. 3.9×10^{-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. 1.0×10^{-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. 3.4×10^{-3}



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

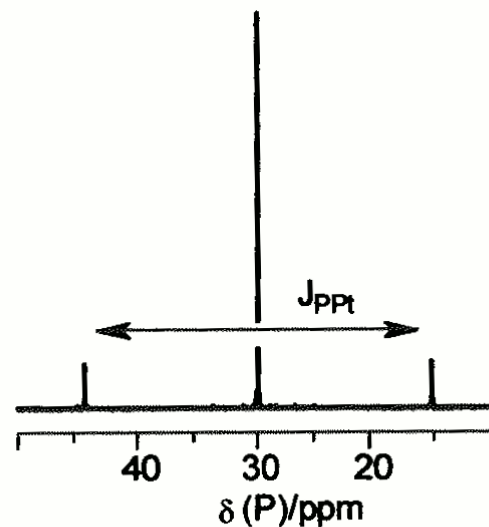
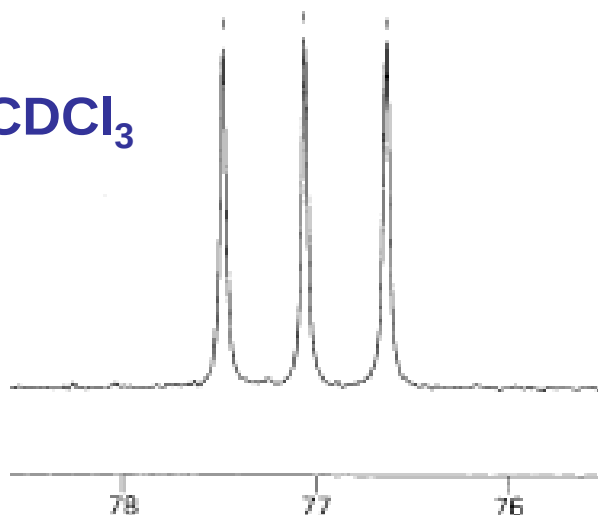


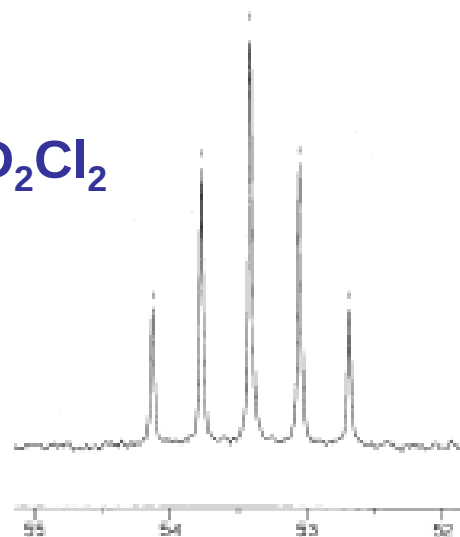
Fig 3.23 The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of *cis*-[Pt(PEt₃)₂Cl₂].

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	-4.6279	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 Bi	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 ^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

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

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

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