

Problema 1 Structures of Boron Hydrides and NMR Spectroscopy

a) La struttura dello ione BH_4^- è tetraedrica come è prevedibile dalla teoria VSEPR o in base all'ibridazione sp^3 del Boro

b) Lo spin nucleare di ^{11}B è $3/2$. Infatti contiene 5 protoni e 6 neutroni. I 6 protoni si associano in coppie e non contribuiscono allo spin totale. I 5 neutroni si dispongono nei seguenti orbitali nucleari: $1s^2, 1p^2, 1p^1$. Le prime due coppie hanno spin risultante zero, ma l'ultimo protone con spin $1/2$ nell'orbitale $2p_y$ ha un momento magnetico intrinseco $s = 1/2$, e inoltre un momento magnetico orbitalico $l = 1$.

Lo spin nucleare risultante dovuto al protone spaiato nell'orbitale $2p_y$ è $s + l = 1/2 + 1 = 3/2$.

Lo spin nucleare di ^{10}B è 3. Infatti contiene 5 protoni e 5 neutroni. Per tutti e due i gruppi si può ripetere il ragionamento fatto sopra e si ottiene uno spin nucleare $3/2$ per i 5 protoni e $3/2$ per i 5 neutroni. Lo spin nucleare risultante è quindi $3/2 + 3/2 = 3$.

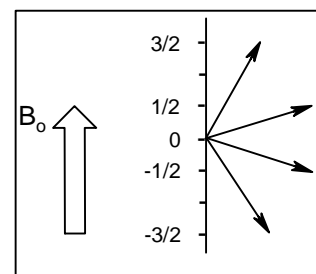
Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del BH_4^- si può interpretare così:

I 4 segnali più intensi sono dovuti al segnale dell'H trasformato in un quadrupletto dal campo magnetico dovuto al nucleo del ^{11}B che ha spin $3/2$.

Infatti un nucleo di spin $3/2$ può disporsi in quattro modi diversi in un campo magnetico applicato B_0 , in modo cioè che la proiezione secondo il campo del suo spin assuma i valori (distanziati di una unità):

$-3/2, -1/2, 0, 1/2, 3/2$

L'allineamento con spin $3/2$ è la situazione di minore energia, ma la differenza di energia tra questi quattro allineamenti di spin è così piccola che i quattro stati energetici sono popolati quasi allo stesso modo.



Il campo magnetico efficace sentito dal protone del $^{11}\text{BH}_4^-$ può assumere quindi quattro valori diversi a seconda dall'allineamento di spin di ^{11}B . Usando unità β si ha:

$B_0 + 3/2 \beta, B_0 + 1/2 \beta, B_0 - 1/2 \beta, B_0 - 3/2 \beta$

e il suo segnale NMR viene trasformato in quattro picchi praticamente identici di area 1:1:1:1.

I 7 segnali di minore intensità sono dovuti al segnale dell'H trasformato in un eptupletto dal campo magnetico dovuto al nucleo del ^{10}B . Infatti un nucleo di spin 3 può disporsi in sette modi in un campo magnetico applicato B_0 .

$-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

Il campo magnetico efficace sentito dal protone del $^{10}\text{BH}_4^-$ può assumere quindi sette valori diversi a seconda dall'allineamento di spin di ^{10}B . Usando unità β si ha:

$B_0 + 3 \beta, B_0 + 2 \beta, B_0 + \beta, B_0, B_0 - \beta, B_0 - 2 \beta, B_0 - 3 \beta$

e il suo segnale NMR viene trasformato in sette picchi praticamente identici.

Il fatto che i segnali dovuti a $^{11}\text{BH}_4^-$ siano molto più intensi di quelli dovuti a $^{10}\text{BH}_4^-$ significa che l'isotopo ^{11}B è il più abbondante.

c) Lo spettro $^{11}\text{B-NMR}$ di $^{11}\text{BH}_4^-$ mostra un quintetto di aree 1:4:6:4:1 perchè anche il segnale del ^{11}B viene diviso in un multipletto dallo stato di spin dei 4 idrogeni legati. Sappiamo che la molteplicità di spin prodotta dagli idrogeni vicini su un atomo adiacente è $m = H_{\text{vicini}} + 1$ cioè $m = 4 + 1 = 5$ Infatti si possono presentare i seguenti 16 casi per i quattro H legati al ^{11}B ($1/2 = +$; $-1/2 = -$)

(++++)	(+++-)	(+---)	(----)	(----)
	(++-+)	(+-+-)	(-+-)	
	(+-++)	(-+-)	(---)	
	(-+++)	(+--)	(---)	
		(-+-)		
		(-++)		

Se il contributo magnetico dello spin di ogni idrogeno è β , il campo magnetico efficace sentito da ^{11}B nei cinque casi è:

$B_0+4\beta$, $B_0+2\beta$, B_0 , $B_0-2\beta$, $B_0-4\beta$,

Poichè i segnali sono additivi, le aree dei quattro picchi sono proporzionali a 1:4:6:4:1

L'area dei quattro picchi era prevedibile anche con la piramide di Tartaglia:

```

      1
     1 1
    1 2 1
   1 3 3 1
  1 4 6 4 1
  
```

d)

Nello spettro ^{11}B -NMR del composto ionico $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]^+ [\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ si osserva il quintupletto del segnale del ^{11}B discusso sopra di area 1:4:6:4:1 e $J = 85$ Hz.

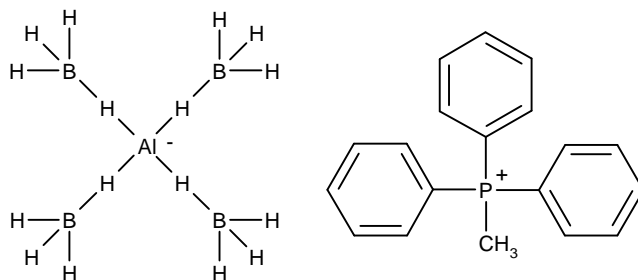
Nello spettro ^1H -NMR si osserva il segnale di multipletto a 7,5 – 8,0 ppm dovuto agli idrogeni dei tre anelli aromatici.

Il doppietto a 2,8 ppm è dovuto agli idrogeni del gruppo metile, il segnale è un doppietto a causa dell'effetto del nucleo del ^{31}P che ha spin 1/2 e quindi si può presentare in due modi (+1/2 o -1/2) e quindi rende un doppietto il segnale del metile.

Il segnale largo a 0,5 ppm è dovuto sia ai 12 idrogeni legati solo al ^{11}B che ai 4 idrogeni legati sia al ^{11}B che ad Al.

Il segnale dei 12 idrogeni legati solo al ^{11}B (spin 3/2) risulta diviso in 4 picchi.

A questo segnale si sovrappone il segnale dei 4 idrogeni legati sia al ^{11}B che ad Al (spin 5/2) che risulta diviso in un quartetto di sestetti (quartetto a causa del ^{11}B , sestetto a causa di Al). Inoltre l'accoppiamento di spin avviene con J diverso e questo rende ancora più complesso e quindi non risolvibile il segnale anche a bassa temperatura.



^{31}P ha spin 1/2 infatti ha 15 protoni e 16 neutroni. I 16 neutroni hanno spin accoppiati e la risultante è zero. I 15 protoni si dispongono così:

orbitale	$1s^2$,	$1p^2$,	$1p^2$,	$1p^2$,	$1d^2$,	$1d^2$,	$1d^2$,	$2s^1$,	$1d^0$,	$1d^0$
spin totale	$0+1/2$	$1+1/2$	$1+1/2$	$1-1/2$	$2+1/2$	$2+1/2$	$2+1/2$	$0+1/2$	$2-1/2$	$2-1/2$

I protoni accoppiati nei vari orbitali si annullano reciprocamente, solo l'ultimo protone contribuisce allo spin totale che quindi è 1/2.

^{27}Al ha spin 5/2 infatti ha 13 protoni e 14 neutroni. I 14 neutroni hanno spin accoppiati e la risultante è zero. I 13 protoni si dispongono così:

orbitale	$1s^2$,	$1p^2$,	$1p^2$,	$1p^2$,	$1d^2$,	$1d^2$,	$1d^1$,	$2s^0$,	$1d^0$,	$1d^0$
spin totale	$0+1/2$	$1+1/2$	$1+1/2$	$1-1/2$	$2+1/2$	$2+1/2$	$2+1/2$	$0+1/2$	$2-1/2$	$2-1/2$

I protoni accoppiati nei vari orbitali si annullano reciprocamente, solo l'ultimo protone contribuisce allo spin totale che quindi è 5/2.

Soluzione proposta da
prof. Mauro Tonellato
ITI Marconi - Padova