

Spettroscopia IR

Lo spettro elettromagnetico. La radiazione elettromagnetica. Teoria ondulatoria e teoria corpuscolare. Assorbimento della radiazione infrarossa. Momento dipolare. Regole di selezione Teoria elementare della vibrazione di una molecola biatomica. Descrizione classica della vibrazione. Legge di Hooke. Descrizione quantomeccanica della vibrazione. Oscillatore armonico e anarmonico. Vibrazioni molecolari. Tipi di vibrazioni. Gradi di libertà vibrazionali. Vibrazioni attive e inattive. Lo spettro infrarosso: posizione, intensità e forma delle bande. Preparazione del campione e strumentazione. Approssimazione di gruppo. Idrocarburi alifatici, olefinici e aromatici. Eteri e alcoli. Composti carbonilici. Ammine.

Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare.

Basi teoriche del fenomeno della risonanza magnetica nucleare.

Il momento angolare di spin nucleare, il momento magnetico nucleare. Nuclei in un campo magnetico. Transizioni di spin nucleare e loro energia. Precessione nucleare e risonanza magnetica nucleare. Popolazione dei livelli energetici. Eccitazione a pulsii. Lo Spettrometro in trasformata di Fourier. Processi di rilassamento longitudinale e trasversale della magnetizzazione. La costante di schermo. Contributi alla costante di schermo. Il chemical shift. Lo standard di riferimento.

Risonanza magnetica nucleare del protone (¹H NMR).

Fattori che influenzano lo spostamento chimico: Effetto induttivo, Presenza di Cariche, Effetti mesomerici, Effetto di van der Waals, Effetti di anisotropia di legame (di legami singoli, doppi e tripli), Effetti della corrente di anello.

Spostamento chimico di protoni legati ad eteroatomi: effetto del legame idrogeno e dello scambio.

Regole di addittività per la stima del chemical shift.

Struttura fine dei segnali: accoppiamento spin-spin e molteplicità del segnale. Accoppiamento geminale, vicinale e long range. Fattori che influenzano la costante di accoppiamento.

Equivalenza chimica: protoni omotopici, enantiotopici e diastereotopici. Equivalenza per rapido interscambio. Equivalenza magnetica.

Accoppiamento con protoni legati ad eteronuclei. Accoppiamento eteronucleare.

Sistemi di spin, notazione. Sistemi del primo e del secondo ordine. Analisi degli spettri di sistemi a due spin (AX e AB), a tre spin (A₂X, A₂B, AMX, ABX, ABC) e a quattro spin (A₂X₂, A₂B₂, AA'XX', AA'BB').

Doppia risonanza: disaccoppiamento omonucleare ed effetto NOE.

Interpretazione degli spettri HNMR di sostanze organiche.

Risonanza magnetica nucleare del ¹³C.

Introduzione. Sensibilità del ¹³C.

Disaccoppiamento dal protone ed effetto NOE. Caratteristiche dello spettro ¹³C-NMR. Fattori che influenzano l'intensità dei picchi.

Lo spostamento chimico ed i fattori che lo influenzano. Regole di addittività.

DEPT.

Analisi ¹³C quantitativa.

Interpretazione degli spettri CNMR di sostanze organiche.

Cenni di NMR dinamico.

Cenni di spettroscopia bidimensionale.

Cenni di Spettroscopia Ultravioletta e Visibile.

Spettrometria di Massa

Definizione e cenni storici; Strumentazione: sistemi di introduzione del campione: sistema di introduzione diretta (DIS: Direct Inlet System), accoppiamento gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS) e HPLC-MS; la sorgente ionica: sorgente a ionizzazione elettronica (EI. Electron Impact), sorgente a ionizzazione chimica (CI. Chemical Ionization), sorgente a ionizzazione per desorbimento con atomi veloci (FAB: Fast Atom Bombardment Ionization), sorgente a ionizzazione per desorbimento laser assistito da matrice (MALDI: Matrix Assisted Laser Desorption), e per elettrospray (ESI: Electrospray Ionization); l'analizzatore: analizzatore magnetico, analizzatore quadrupolare (Quadrupolo e Trappola Ionica), analizzatore a tempo di volo (TOF: Time of Flight); il rivelatore; il sistema di vuoto; il registratore; risoluzione di uno spettrometro di massa; rappresentazione di uno spettro di massa; lo ione molecolare, ioni isotopici. Calcolo della composizione elementare attraverso i picchi isotopici. Massa nominale e massa esatta. Calcolo della composizione elementare attraverso la massa esatta. Ioni di frammentazione, ioni di riarrangiamento, ioni a carica multipla, ioni metastabili, ioni negativi, ioni di interazione ione-molecola; identificazione dello ione molecolare: perdite logiche, regola dell'azoto, grado di insaturazione;

interpretazione dello spettro di massa; classificazione delle reazioni di decomposizione: dissociazione di un legame sigma, rottura alfa, rottura induttiva, decomposizione di strutture cicliche, trasposizioni indotte dal radicale, effetto orto, trasposizione indotte dalla carica, trasposizioni strutturali; studio dei frammenti ionici; frammentazioni e riarrangiamenti caratteristici delle principali classi di composti organici: idrocarburi, alcoli, fenoli, eteri, acetali, tioalcoli e tioeteri, ammine, aldeidi e chetoni, esteri, acidi e anidridi, ammidi, lattami, nitrili, isocianati, isotiocianati, alogeno derivati, nitroderivati, composti eterociclici; interpretazione di uno spettro di Massa. Cenni di spettrometria di massa tandem.

Problemi riassuntivi consistenti nell'individuare strutture di sostanze organiche sulla base dei corrispondenti dati spettroscopici IR, NMR e Massa.

Prenotazione Esami La prenotazione per sostenere l'esame va inoltrata **ESCLUSIVAMENTE** per posta elettronica ad ENTRAMBI i seguenti indirizzi e-mail:

michelabegala@yahoo.it
francimocci@tiscali.it

entro il terzo giorno precedente la data della prova scritta.

Nel messaggio di prenotazione lo studente dovrà indicare:

Nome e cognome - Numero di matricola

L'esame di Metodi Fisici in Chimica Organica consiste, a partire dalla sessione ordinaria estiva dell'AA 2007/08, di due prove:

Prova scritta e Colloquio orale.

Prova scritta

La prova scritta, costituita da un esercizio (identificazione della struttura di una molecola organica sulla base dell'interpretazione dei relativi spettri IR, Massa ed NMR), è di durata limitata (tipicamente 2 ore), e non è in generale consentito l'uso di alcun testo. È necessario portare tavole di correlazione, tabelle, una calcolatrice tascabile, un righello e una penna, mentre carta, fogli per bruttacopia etc. sono forniti in sede d'esame.

La validità della prova scritta, se superata positivamente, si estende dall'appello della sessione relativa, fino all'appello precedente dell'anno successivo.

Esempio 1: lo scritto è superato al 2° appello di Giugno, l'orale può essere sostenuto fino al 1° appello di giugno dell'anno dopo; esempio 2: lo scritto è superato al 1° appello di Settembre, l'orale può essere sostenuto fino all'ultimo appello di luglio dell'anno dopo.

Le prove scritte superate in uno dei due appelli previsti per studenti fuori corso, usualmente in Novembre/Dicembre ed Aprile, saranno ritenute valide fino alla sessione precedente dell'anno successivo (rispettivamente Settembre e Gennaio/Febbraio);

Se lo studente non sostiene la prova orale entro quel termine, anche la prova scritta decade e dev'essere ripetuta

Colloquio orale

Per il colloquio orale sono ammessi solo gli studenti che abbiano superato con esito "positivo" la prova scritta (obbligatoria l'iscrizione).

Non è possibile sostenere l'esame di Metodi Fisici in Chimica Organica senza aver superato l'esame di Chimica Fisica