

Programma del Corso di “ANALISI ORGANICA”, LM in Chimica Analitica.

Docente: Prof. Paolo Mencarelli

NMR monodimensionale:

Richiami di teoria di base: chemical shift, accoppiamento, equivalenza chimica e magnetica, sistemi di spin più comuni, notazione di Pople, non equivalenza chimica di protoni metilenici in molecole chirali e non chirali. Equivalenza chimica e magnetica tra protoni metilenici in molecole a catena aperta conformazionalmente mobili.

Interpretazione di spettri: deconvoluzione di multipletti del primo ordine, attraverso costruzione dell'“inverted splitting tree”, e l'individuazione delle “relazioni speciali” tra le transizioni, tecniche di NOE omonucleare per studi di regio- e stereochimica, reagenti di shift per la determinazione dell'eccesso enantiomerico. NMR di miscele di composti organici: determinazione di rapporti molari.

Effetti attraverso lo spazio. Anisotropia diamagnetica, effetti di deschermaggio e schermaggio del gruppo arilico, del triplo e doppio legame carbonio-carbonio e di gruppi carbonilici. Effetto dell'anisotropia diamagnetica di gruppi arilici e alchilici in molecole conformazionalmente rigide. Effetto dell'anisotropia diamagnetica in interazioni intermolecolari.

Spettrometria del Carbonio 13: Teoria. Equivalenza di spostamento chimico. DEPT. Classi chimiche e spostamenti chimici.

Esercitazioni di interpretazione ^1H e ^{13}C su molecole complesse.

NMR dinamico. NMR timescale. Processi dinamici. Temperatura di coalescenza e costante alla coalescenza. Studio di processi dinamici di molecole organiche: rotazione intorno a legami singoli, inversione di configurazione, fenomeni tautomerici di valenza.

NMR di nuclei diversi dal protone. Accoppiamento con nuclei magneticamente attivi diversi da ^1H e ^{13}C , picchi satellite e loro utilizzo nella determinazione strutturale. Spettroscopia NMR di altri nuclei: ^2H , ^{29}Si , ^{31}P , e ^{19}F .

NMR bidimensionale:

NMR bidimensionale. Struttura di una sequenza 2D. Rappresentazioni grafiche di uno spettro 2D. Spettroscopia 2D di correlazione di chimica shift: COSY e HETCOR. Esercitazioni di interpretazione. Spettroscopia 2D INADEQUATE. Sviluppi della spettroscopia 2D di correlazione. Correlazione inversa: HMQC e HSQC, HMBC. Tecnica TOCSY per l'individuazione dei nuclei di un sistema di spin. Esercitazioni di interpretazione strutturale basate sull'utilizzo incrociato di tutte le tecniche 2D.

Spettrometria di massa a impatto elettronico:

Richiami di teoria di base: strumentazione. Metodi di ionizzazione. Analizzatori di massa. Frammentazioni. Trasposizioni. Previsione dell'entità della frammentazione sulla base della struttura molecolare e della stabilità dei frammenti. Effetto di eteroatomi sul pattern di frammentazione. Effetto "orto".

Spettrometria nell'infrarosso:

Richiami di teoria di base. Interpretazione degli spettri. Assorbimenti caratteristici dei gruppi funzionali delle molecole organiche. Variazione degli assorbimenti di gruppi funzionali in funzione della struttura del composto: effetti di risonanza, induttivi e loro combinazioni.

Determinazione della struttura di composti organici complessi sulla base di spettri ^1H NMR, ^{13}C NMR, EI-MS e IR:

Strategie di risoluzione di problemi strutturali tramite combinazioni di metodi spettroscopici. Analisi e risoluzione di problemi di identificazione strutturale di molecole complesse.

Testi consigliati:

Silverstein, Webster, Kiemle: "Identificazione spettrometrica di composti organici", CEA edizioni.

Field, Sternhell, Kalman: "Organic Structures from Spectra", Wiley ed.