

Obiettivi	ITALIANO	<p>Lo studente deve acquisire solide conoscenze su:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• teoria della Risonanza Magnetica Nucleare in soluzione</li> <li>• parti che compongono lo spettrometro e il loro funzionamento</li> <li>• valori ottimali dei parametri per ottenere spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR</li> <li>• operazioni matematiche correlate alla spettroscopia NMR</li> <li>• Tecniche di ionizzazione e analizzatori nella spettrometria di massa</li> <li>• Analisi di spettri di massa ottenuti con ionizzazione elettronica</li> <li>• Risoluzione di problemi di struttura di molecole organiche utilizzando dati NMR e di spettrometria di massa</li> </ul>
	INGLESE	<p>The student must acquire solid background on:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solution NMR theory</li> <li>• Different parts of a spectrometer and their function</li> <li>• Optimal parameters to obtain <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C NMR spectra</li> <li>• Mathematical operations correlated with NMR spectroscopy</li> <li>• Ionization techniques and analyzers in mass spectrometry</li> <li>• Analysis of mass spectra obtained with electronic ionization</li> <li>• Resolution of problems regarding the structure of organic molecules using data from NMR and mass spectrometry</li> </ul>
Programma	ITALIANO	<p><b>Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare</b></p> <p>Introduzione. Lo spin nucleare e il momento magnetico. Effetto dei campi magnetici esterni. Il moto precessionale. Descrizione quantistica dei livelli energetici e popolazionale. Energia e sensibilità del segnale NMR. Energia e frequenza delle transizioni. Magnetizzazione macroscopica. La eccitazione con impulsi di radiofrequenza. Origine del segnale NMR. Il sistema di riferimento ruotante.</p> <p>Il chemical shift. Frequenza di Larmor. Legge di Lenz. Effetti di schermo e deschermo. Definizione di campo effettivo e costante di schermo. La scala delta e composti di riferimento. Chemical shift e densità elettronica. Effetti di anisotropia: alchini, alcheni, e cicloalcani. Effetto di corrente di anello. Regioni dello spettro: tipi di idrogeni e carboni.</p> <p>Interazioni tra spin: costante dipolare e costante scalare. Origine della costante scalare. Analisi energetico della costante scalare per un sistema a due spin. Tipi di costanti scalari in base al numero di legami. Dipendenza della costante scalare dall'angolo diedro. IL rilassamento: meccanismi e legame con il moto molecolare in soluzione. Rilassamento spin-spin: origine ed effetto sullo spettro. Rilassamento e dimensione molecolare.</p>

Rilassamento spin-lattice: origine ed effetto sullo spettro.

L'andamento vettoriale della magnetizzazione nel sistema ruotante: chemical shift e costante di accoppiamento. La frequenza di riferimento per lo spettro. Frequenze positive e negative nel sistema ruotante. Rilevamento del segnale in quadratura. La trasformata di Fourier. Analisi dell'impulso di eccitazione per trasformata di Fourier. Il segnale digitale: velocità di campionamento. L'esperimento "pulse and collect". Determinazione dell'angolo di  $90^\circ$  per l'impulso. Data processing: aumento della sensibilità o della risoluzione.

Analisi di spettri  $^1\text{H}$ . Numero di segnali. Simmetria in sistemi flessibili. La posizione del segnale di risonanza nello spettro. Intensità del segnale: l'integrale. Accoppiamento spin-spin e molteplicità. Predizione di spettri  $^1\text{H}$ . Determinazione di costanti di accoppiamento. Esempi di applicazione. Effetti di secondo ordine: l'accoppiamento forte.

Spettroscopia di  $^{13}\text{C}$ . L'abbondanza naturale del  $^{13}\text{C}$ . Accoppiamenti  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Chemical shift. Tipi di carboni: spettri disaccoppiati, l'esperimento DEPT. Effetto NOE  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  e l'aumento dell'intensità del segnale. Problemi di analisi strutturale utilizzando dati di  $^{13}\text{C}$  NMR. Il test di protoni attaccati.

### **Spettrometria di Massa**

Introduzione. Il concetto della spettrometria di massa. Lo spettrometro di massa. Tecniche di introduzione del campione. Tecniche di ionizzazione: ionizzazione elettronica, chimica, bombardamento per atomi veloci, elettrospray, MALDI.

Analizzatori di massa. Concetti di risoluzione, trasmissione, limite superiore di massa. Settori magnetici ed elettrici. Quadrupoli. Tempo di volo. Ione-ciclotrone. Analizzatori ibridi. Trappola ionica quadrupolare. Sistemi ibridi. Analisi comparativa dei diversi analizzatori.

Interpretazione di spettri di massa ottenuti con ionizzazione elettronica: l'approccio empirico. Analisi di spettri di alcol e nitrocomposti aromatici. La frammentazione alfa. Teoria della localizzazione della carica. Analisi della stabilità dei prodotti per determinare la frammentazione. Frammentazioni primarie e secondarie. La regola dell'azoto per la determinazione del peso molecolare. Perdite di frammenti con massa pari e dispari. Riarrangiamenti per la perdita di molecole neutre.

Uso di tabelle per individuare frammenti e perdite. Analisi di spettri: strategie e regole. Pattern isotopico. Calcolo dell'intensità relativa dei picchi dovuti agli isotopi. Misura della massa esatta. Applicazioni. Risoluzioni di problemi strutturali con dati di

spettroscopia di massa.

### **Analisi di spettri di NMR e Massa**

Risoluzione di problemi utilizzando dati di <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR e massa.

INGLESE

### **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**

Introduction. Nuclear spin and magnetic moment. External magnetic field effect. Precessional motion. Quantum mechanical description of energy levels of populations. Energy and sensitivity of the NMR signal. Energy and transition frequencies. Macroscopic magnetization. Excitation through radiofrequency pulses. NMR signal origin. The rotating frame.

Chemical shift. Larmor Frequency. Lenz Law. Shielding and deshielding effects. Definition of effective field and shielding constant. The delta scale and the reference compound. Chemical shift and electronic density. Anisotropic effects: alkynes, alkenes, and cyclo-alkenes. Ring current effect. Spectral regions: hydrogen and carbon types.

Spin interactions: dipolar and scalar constants. Origin of the scalar constant. Energetic analysis of the scalar constant for a two-spin system. Types of scalar constants. Scalar constants and dihedral angles. Relaxation: mechanism and connection with molecular motion in solution. Spin-spin relaxation: origin and effect on the spectrum. Relaxation and molecular size. Spin-lattice relaxation: origin and effect on the spectrum.

Vector picture of the magnetization in the rotating frame: chemical shift and coupling constant. Spectral reference frequency. Positive and negative frequencies in the rotating frame. Quadrature detection of the signal. Fourier-transformation. Analysis of the pulse excitation profile using Fourier-transformation. The digital signal: sampling rate. The "pulse and collect" experiment. Calibration of the 90° pulse duration. Data processing: sensitivity or resolution enhancement.

Analysis of <sup>1</sup>H spectra: number of signals. Symmetry in flexible systems. Signal position in the spectrum. Signal intensity: integration. Spin-spin coupling and multiplicity. Prediction of <sup>1</sup>H spectra. Coupling constant measurement. Application examples. Second-order effects: strong coupling.

<sup>13</sup>C spectroscopy. Natural abundance of <sup>13</sup>C. <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H coupling constants. Chemical shift. Carbon types: decoupled spectra, the DEPT experiment. <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C NOE effect and signal enhancement. Structural analysis problems using <sup>13</sup>C NMR data. The number of attached proton test.

### **Mass Spectrometry**

Introduction. The concept of mass spectrometry. The mass spectrometer. Sample introduction techniques. Ionization

		<p>techniques: electron ionization, chemical ionization, fast atom bombardment, secondary ion mass spectrometry, electrospray, matrix assisted laser desorption.</p> <p>Mass Analyzers. Concepts of resolution, transmission and mass upper limit. Magnetic and electric sectors. Quadrupoles. Time of flight detector. Ion-cyclotron. Hybrid analyzers. Quadrupolar ionic trap. Hybrid systems. Comparative analysis of the different analyzers.</p> <p>Interpretation of mass spectra obtained with electronic ionization: the empirical approach. Analysis of spectra from alcohols and aromatic nitrocompounds. The alpha-fragmentation. Theory of charge localization. Analysis of product stability to determine fragmentation. Primary and secondary fragmentation. The nitrogen rule for the molecular weight determination. Loss of fragments with even and odd mass. Rearrangements with loss of a neutral molecule.</p> <p>Use of tables for the detection of fragments and losses. Spectral analysis: strategies and rules. Isotopic pattern. Calculation of the relative intensity of peaks due to isotopes. Exact mass measurement. Applications. Resolution of structural problems with data from mass spectrometry.</p> <p><b>Analysis of NMR and MS spectra</b></p> <p>Resolution of structural problems combining data from <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and MS.</p>
Denominazione	ITALIANO	CHIMICA ORGANICA III
	INGLESE	ORGANIC CHEMISTRY III
Testi adottati	Materiale fornito dal docente	
Valutazione	Prova scritta X	
	Prova orale X	
	Test attitudinale	
	Valutazione progetto	
	Valutazione tirocinio	
	Valutazione in itinere	
Prova pratica		