



Corso di Studi in **Chimica e Tecnologia Farmaceutiche** (DM 270) - a.a. **2017-18**

NOME INSEGNAMENTO **Metodi Fisici in Chimica Organica**

ANNO DI CORSO 2016 SEMESTRE II CFU 8

	Cognome Nome	Ruolo
Docente titolare del corso	Luisi Renzo	Prof. Associato
Docente titolare del corso di laboratorio (A-H)		
Docente titolare del corso di laboratorio (I-Z)		

Canale	e-mail	Telefono	Ubicazione
unico	renzo.luisi@uniba.it	0805442762	3° p. Dip. Farmacia

Programma del corso di insegnamento:

Obiettivo del corso: il corso si propone di fornire agli studenti le basi teoriche e pratiche sulle principali tecniche spettroscopiche (IR, UV, NMR e Massa) al fine di rendere possibile l'interpretazione di spettri e il riconoscimento strutturale dei composti organici.

Programma

Principi generali sulle tecniche di indagine chimica strutturale.

Interazione energia radiante - materia. Lo spettro elettromagnetico, fenomeni di assorbimento e di emissione, stato eccitato e stato fondamentale.

Spettroscopia di emissione e di assorbimento.

Spettroscopia Infrarossa (IR). Concetti teorici fondamentali. Energia e frequenza vibrazionale in molecole biatomiche e poliatomiche. Vibrazioni di stiramento e di piegamento. Classificazioni delle bande di assorbimento. Modello per l'eccitazione vibrazionale del legame. Spettrofotometro IR a doppio raggio. Spettrometro FT-IR. Preparazione dei campioni e registrazione degli spettri IR. Interpretazione degli spettri IR delle principali classi di composti organici.

Spettroscopia Ultravioletta e Visibile (UV-VIS). Transizioni elettroniche e assorbimento nell'UV e visibile. Livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali. Lo spettrofotometro UV-Visibile. Preparazione dei campioni e registrazione degli spettri. Livelli energetici, orbitali molecolari e transizioni elettroniche in alcheni isolati e sostituiti con auxocromi, nel butadiene, nei polieni coniugati, nel gruppo carbonilico. Transizione $n \rightarrow \pi^*$ del gruppo carbonilico. Livelli energetici e transizioni elettroniche $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ nei composti carbonilici α, β insaturi. Orbitali molecolari, livelli energetici e transizioni elettroniche nel benzene. Effetti della presenza di sostituenti. Effetti del pH su composti acidi e basici. Spettri UV di composti aromatici policiclici.

Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR). Proprietà magnetiche dei nuclei atomici. Transizioni di spin nucleare e loro energia. Precessione nucleare e risonanza magnetica nucleare. Popolazione dei livelli energetici. Spettrometro FT-NMR, definizione di impulso. Sistema di riferimento fisso e sistema di riferimento ruotante. Tempi di rilassamento. Lo spostamento chimico. Shielding diamagnetico e costante di schermo. Fattori che provocano la variazione del chemical shift. Anisotropia diamagnetica. Molteplicità del segnale. Origine dello splitting. Accoppiamento geminale e vicinale.

Accoppiamenti "long range": accoppiamenti meta e para in composti aromatici, accoppiamento allilico e omoallilico, accoppiamento virtuale, accoppiamenti a W in composti saturi. Fattori che influenzano la costante

di accoppiamento. Spostamento chimico e accoppiamento di protoni legati all'ossigeno, all'azoto e allo zolfo. Equivalenza chimica e magnetica. Protoni enantiotopici e diastereotopici. Spettri di primo e di secondo ordine. Sistemi AX, AB, AMX, ABX, AA'XX' e AA'BB'.. Disaccoppiamento omonucleare. Fenomeni dinamici. Effetto della chiralità, agenti solvatanti chirali. Correlazioni empiriche per calcolare i chemical shift per gli alcani e per gli alcheni. Risonanza magnetica del ^{13}C . Spettri totalmente accoppiati, completamente disaccoppiati e "off resonance". Inverse Gated decoupling e sequenze per il calcolo del T1. Effetto nucleare Overhauser. Parametri di shift additivi in idrocarburi alifatici lineari e ramificati, negli alcheni e nei composti aromatici. APT, DEPT.

Spettrometria di Massa (MS). Concetti teorici fondamentali. Spettrometro di massa. Sorgente ionica a impatto elettronico. Sistemi di introduzione per campioni solidi, liquidi e gassosi. Analizzatore magnetico e sua equazione fondamentale. Potere risolutivo. Analizzatore quadrupolare e a tempo di volo. Rivelatore e registratore. Picco molecolare, picchi isotopici, picco base, picchi metastabili. Regola dell'azoto. Determinazione della composizione elementare dello ione molecolare. Principali meccanismi di frammentazioni: scissioni semplici omolitiche ed eterolitiche, scissioni con riarrangiamento. Fattori che regolano gli schemi generali di frammentazione. Frammentazioni tipiche di alcani, alcheni, alchini, cicloalcani, cicloalcheni, idrocarburi aromatici, alcoli, fenoli, eteri, tioli, tiofenoli, tioeteri, aldeidi, chetoni, esteri, acidi, anidridi, ammidi, ammine, nitrili, isocianati, nitrocomposti, composti alogenati. Chemical Ionization. Fast Atom Bombardment. Gascromatografo e HPLC accoppiati allo spettrometro di massa. Elettrospray. MALDI-TOF. Esercitazioni in aula sull'interpretazione di spettri IR, UV, NMR e di Massa di composti organici a struttura incognita.

Testi consigliati

R. M. SILVERSTEIN, F. X. WEBSTER- Identificazione Spettroscopica di Composti Organici- Casa Editrice Ambrosiana.

M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH - Metodi Spettroscopici nella Chimica Organica- EdiSES

WHITTAKER D. - Interpretation of Organic Spectra - RSC.

E. PRETSCH, P. BUHLMANN, C. AFFOLTER - Structure Determination of Organic Compounds Table of spectral data - Springer.

D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN E G. S. KRIZ - Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry - Saunders Golden Sunburst Series - Saunders College Publishing - Philadelphia. London - Toronto.

Tipo di esame

Scritto propedeutico alla prova orale