

# Testi del Syllabus

Resp. Did.	<b>GOBBO PIERANGELO</b>	<b>Matricola: 037158</b>
Docente	<b>GOBBO PIERANGELO, 4 CFU</b>	
Anno offerta:	<b>2021/2022</b>	
Insegnamento:	<b>102SM - INTRODUZIONE ALLA SPETTROSCOPIA ORGANICA</b>	
Corso di studio:	<b>SM10 - CHIMICA</b>	
Anno regolamento:	<b>2019</b>	
CFU:	<b>4</b>	
Settore:	<b>CHIM/06</b>	
Tipo Attività:	<b>D - A scelta dello studente</b>	
Anno corso:	<b>3</b>	
Periodo:	<b>Secondo Semestre</b>	



## Testi in italiano

### Lingua insegnamento

italiano

### Contenuti (Dipl.Sup.)

Introduzione. Introduzione alla spettroscopia. Interazione sistemi molecolari e radiazione elettromagnetica. Caratterizzazione di un'onda elettromagnetica. Relazioni fondamentali. Lo spettro elettromagnetico. Livelli energetici negli atomi. Livelli energetici nelle molecole. Transizioni elettroniche, vibrazionali, rotazionali, di spin nucleare. Assorbimento ed emissione di energia. Equazione di Planck. Zone spettrali di differenti tipi di transizioni.

Spettroscopia UV-Visibile. Principi generali e strumentazione. Transizioni elettroniche, permesse e proibite. Cromofori e loro valori tipici di assorbimento. Caratteristiche delle bande: lunghezza d'onda, larghezza, intensità. Presenza di gruppi sostituenti. Shift batocromo, ipsocromo, auxocromo. Effetto solvente. Spettri di emissione. Fluorescenza.

Spettroscopia Infrarossa. Principi. Strumentazione in onda continua. FTIR. Preparazione del campione. Campioni gassosi, liquidi, solidi. Spettroscopia in riflessione. DRIFTS. ATR. Modi normali di vibrazione: stretching e bending. Gradi di libertà e vibrazioni. Tipologia delle bande di assorbimento: bande fondamentali, overtone, bande di combinazione. Modello oscillatore armonico e anarmonico. Legge di Hooke. Principali frequenze vibrazionali dei più importanti gruppi funzionali. Alcani, alcheni, alchini, aromatici. Alcoli e fenoli. Effetto del legame idrogeno. Eteri. Ammine. Gruppo carbonilico: aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, esteri, ammidi. Nitrili. Composti solforati. Nitroderivati. Alogenoderivati. Spettroscopia NIR. Principi generali. Campo spettrale. Bande. Misure quantitative. Calibrazione. Strumentazione. Esempi di applicazione nell'analisi quantitativa e nel controllo qualità.

Spettroscopia Raman. Principi. Righe Stokes e anti-Stokes. Polarizzabilità e banda Raman. Strumentazione. Esempi.

Risonanza Magnetica Nucleare. Principi. Strumentazione ad onda continua. Preparazione dei campioni. Solventi deuterati. Riferimento. Trasformata di Fourier. Gli impulsi rf. FID. Parametri fondamentali dell'NMR. Chemical shift: effetti induttivi, ibridazione, anisotropia in sistemi contenenti elettroni. Protoni legati ad eteroatomi: effetto del legame idrogeno (concentrazione e temperatura), di scambio, di quadrupolo. Integrazione. Equivalenza chimica e magnetica.

molteplicità dei segnali. Costante di accoppiamento. Effetto di B0. Valori tipici delle costanti di accoppiamento; geminali, vicinali ed alliliche in sistemi a catena aperta, ciclici, vinilici e aromatici. Spettri del I ordine e del II ordine. Eq. di Karplus. Diagrammi ad albero per l'interpretazione di multipletti complessi. Accoppiamento virtuale. Nuclei omotopici, enantiotopici, diastereotopici. Catene simmetriche. Reagenti di shifts per lo studio di composti chirali. <sup>13</sup>C NMR: valori tipici di chemical shifts e J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H). Spettri <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR delle principali classi di composti organici. Spettroscopia nmr di altri nuclei: F-19, P-31, N-15. Spettrometria di Massa. Principi di spettrometria di massa. Ionizzazione e frammentazione. Scissione omolitica ed eterolitica. Riarrangiamenti e trasposizioni. Stabilità di ioni e radicali. Il picco molecolare ad alta e bassa risoluzione. Picchi isotopici. Ione molecolare e formula molecolare. Principali frammentazioni di gruppi funzionali. Strumentazione.

## Testi di riferimento

R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce "Identificazione Spettrometrica di Composti Organici", CEA, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, III ed., 2016.

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Metodi Spettroscopici nella chimica organica, II Edizione, EdISES, Napoli, 2010.

Skoog, Holler, Crouch, Chimica Analitica Strumentale, II Edizione, EdISES, Napoli, 2009.

Cinzia Chiappe, Felicia D'Andrea, Gerardo Abbandonato, Tecniche spettroscopiche e identificazione di composti organici. Problemi svolti e da svolgere. ETS, 2011.

## Obiettivi formativi

1. Conoscenza e capacità di comprensione: al termine del corso lo studente dovrà aver acquisito le conoscenze di base sulle tecniche spettroscopiche utilizzate correntemente per l'identificazione e per lo studio strutturale e conformazionale di composti organici.

2. Capacità di applicare conoscenza e comprensione: al termine del corso lo studente dovrà essere in grado di applicare le conoscenze acquisite nel punto 1 per il riconoscimento della struttura di sostanze organiche incognite, interpretando gli spettri IR, nmr e di massa.

3. Autonomia di giudizio: al termine del corso lo studente dovrà essere in grado di operare in autonomia, coordinando le informazioni ricavabili dagli spettri, così da ottenere una soluzione univoca. Queste conoscenze potranno essere utilizzate in corsi successivi, nello svolgimento della tesi, in un ambito lavorativo.

4. Abilità comunicative: al termine del corso lo studente dovrà essere in grado di esporre chiaramente e con linguaggio tecnico corretto i risultati e le deduzioni effettuate

5. Capacità di apprendimento: al termine del corso lo studente avrà la capacità di comprendere i vari aspetti dell'applicazione di queste tecniche in campo chimico e biologico (condizioni operative, informazioni ottenibili, aspetti legati alla sicurezza, all'ambiente ed economici) e sarà in grado di approfondire in modo autonomo gli argomenti trattati nel corso, anche tramite la consultazione di testi, di bibliografia specifica.

## Prerequisiti

Lo studente che accede a questo insegnamento deve conoscere la chimica organica, in particolare le principali classi dei composti organici, le principali tipologie delle reazioni organiche. Deve possedere delle nozioni di base di termodinamica e di fisica. Propedeuticità: Chimica Organica.

## Metodi didattici

Lezioni frontali utilizzando anche presentazioni power point. Esercitazioni in aula relative all'interpretazione di spettri IR, <sup>1</sup>H-nmr, <sup>13</sup>C-nmr, MS, prima per singola tipologia, poi con uso combinato di tutte le tecniche. Gli esercizi proposti in aula sono analoghi a quelli proposti in sede d'esame.

## Altre informazioni

Il materiale didattico è a disposizione su Moodle.

Eventuali cambiamenti alle modalità qui descritte, che si rendessero necessari per garantire l'applicazione dei protocolli di sicurezza legati all'emergenza COVID19, saranno comunicati nel sito web di Dipartimento, del Corso di Studio e dell'insegnamento.

## Modalità di verifica dell'apprendimento

L'esame finale prevede una prova scritta e una prova orale.  
La prova scritta (3h) consiste nel riconoscimento della struttura di un composto organico sulla base degli spettri di massa, IR, nmr, in maniera analoga alle esercitazioni svolte in aula.  
Nella prova scritta deve essere individuata la struttura del composto e gli spettri interpretati nel dettaglio, così da dimostrare di essere in grado di operare in modo autonomo e saper decidere qual è la struttura corretta sulla base delle informazioni fornite.  
Per accedere all'orale è indispensabile aver riconosciuto il composto.  
Nella prova orale viene discusso l'elaborato e vengono poste alcune domande sulle tecniche illustrate nel corso e sulle loro peculiarità di applicazione.

## Programma esteso

Introduzione. Introduzione alla spettroscopia. Interazione sistemi molecolari e radiazione elettromagnetica. Caratterizzazione di un'onda elettromagnetica. Relazioni fondamentali. Lo spettro elettromagnetico. Livelli energetici negli atomi. Livelli energetici nelle molecole. Transizioni elettroniche, vibrazionali, rotazionali, di spin nucleare. Assorbimento ed emissione di energia. Equazione di Planck. Zone spettrali di differenti tipi di transizioni.  
Spettroscopia UV-Visibile. Principi generali e strumentazione. Transizioni elettroniche, permesse e proibite. Cromofori e loro valori tipici di assorbimento. Caratteristiche delle bande: lunghezza d'onda, larghezza, intensità. Presenza di gruppi sostituenti. Shift batocromo, ipsocromo, auxocromo. Effetto solvente. Spettri di emissione. Fluorescenza.  
Spettroscopia Infrarossa. Principi. Strumentazione in onda continua. FTIR. Preparazione del campione. Campioni gassosi, liquidi, solidi.  
Spettroscopia in riflessione. DRIFTS. ATR. Modi normali di vibrazione: stretching e bending. Gradi di libertà e vibrazioni. Tipologia delle bande di assorbimento: bande fondamentali, overtone, bande di combinazione. Modello oscillatore armonico e anarmonico. Legge di Hooke. Principali frequenze vibrazionali dei più importanti gruppi funzionali. Alcani, alcheni, alchini, aromatici. Alcoli e fenoli. Effetto del legame idrogeno. Eteri. Ammine. Gruppo carbonilico: aldeidi, chetoni, acidi carbossilici, esteri, ammidi. Nitrili. Composti solforati. Nitroderivati. Alogenoderivati.  
Spettroscopia NIR. Principi generali. Campo spettrale. Bande. Misure quantitative. Calibrazione. Strumentazione. Esempi di applicazione nell'analisi quantitativa e nel controllo qualità.  
Spettroscopia Raman. Principi. Righe Stokes e anti-Stokes. Polarizzabilità e banda Raman. Strumentazione. Esempi.  
Risonanza Magnetica Nucleare. Principi. Strumentazione ad onda continua. Preparazione dei campioni. Solventi deuterati. Riferimento. Trasformata di Fourier. Gli impulsi rf. FID. Parametri fondamentali dell'NMR. Chemical shift: effetti induttivi, ibridazione, anisotropia in sistemi contenenti elettroni. Protoni legati ad eteroatomi: effetto del legame idrogeno (concentrazione e temperatura), di scambio, di quadrupolo. Integrazione. Equivalenza chimica e magnetica. Accoppiamento e molteplicità dei segnali. Costante di accoppiamento. Effetto di B0. Valori tipici delle costanti di accoppiamento; geminali, vicinali ed alliliche in sistemi a catena aperta, ciclici, vinilici e aromatici. Spettri del I ordine e del II ordine. Eq. di Karplus. Diagrammi ad albero per l'interpretazione di multipletti complessi. Accoppiamento virtuale. Nuclei omotopici, enantiotopici, diastereotopici. Catene simmetriche. Reagenti di shifts per lo studio di composti chirali. <sup>13</sup>C NMR: valori tipici di chemical shifts e J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H). Spettri <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR delle principali classi di composti organici. Spettroscopia nmr di altri nuclei: F-<sup>19</sup>, P-<sup>31</sup>, N-<sup>15</sup>.  
Spettrometria di Massa. Principi di spettrometria di massa. Ionizzazione e frammentazione. Scissione omolitica ed eterolitica. Riarrangiamenti e trasposizioni. Stabilità di ioni e radicali. Il picco molecolare ad alta e bassa risoluzione. Picchi isotopici. Ione molecolare e formula molecolare. Principali frammentazioni di gruppi funzionali. Strumentazione.



Testi in inglese

Italian. English if required.

Introduction. Introduction to spectroscopic methods. Interaction between molecular systems and electromagnetic radiation. Characterization of an electromagnetic wave. Fundamental relationships. The electromagnetic spectrum. Energy levels in atoms. Energy levels in molecules. Electronic, vibrational, rotational, nuclear spin transitions. Absorption and emission of energy. Planck's equation. Spectral zones of different types of transitions.

UV-Visible spectroscopy. General principles and instrumentation. Electronic transitions: allowed and forbidden. Chromophores and typical values of absorption Band characteristics: wavelength, width, intensity. Contributions related to the substituent groups. Shift bathochromic, ipsochromic, auxochromic. Solvent effect. Emission spectra. Fluorescence.

Infrared spectroscopy. Principles of the method. Continuous wave instrumentation. FTIR. Sample preparation. Gaseous, liquid, solid samples. Reflection spectroscopy. DRIFTS. ATR.

Normal vibration modes: stretching and bending. Degrees of freedom and vibrations. Type of absorption bands: fundamental bands, overtones, combination bands. Harmonic and anharmonic oscillator model. Hooke's law. Spectral zones. Main vibrational frequencies of the most important functional groups. Alkanes, alkenes, alkynes, aromatics. Alcohols and phenols. Effect of hydrogen bonding. Ethers. Amines. Carbonyl group: aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, amides. Nitriles. Sulfur compounds. Nitroderivatives. Halogen derivatives.

NIR spectroscopy. General principles. Spectral field. Bands. Quantitative measures. Calibration. Instrumentation. Examples of application in quantitative analysis and quality control.

Raman spectroscopy. Principles of the method. Stokes and anti-Stokes lines. Polarization and Raman band. Instrumentation. Application examples.

Nuclear Magnetic Resonance. Principles of the method. Continuous wave instrumentation. Fourier transform. Radiofrequency impulses. FID. Preparation of NMR samples. Deuterated solvents. Reference. Basic parameters of the NMR. Chemical shift: inductive effects, hybridization, anisotropy in systems containing electrons. Protons linked to heteroatoms: effect of hydrogen bond (concentration and temperature), exchange effect; quadrupole effect. Signal integration. Coupling and multiplicity of signals. Chemical and magnetic equivalence. Coupling constant. Effect of B<sub>0</sub>. Typical values of geminal, vicinal and long range coupling constants in open, cyclic, vinyl and aromatic systems. Spectra of the first order and second order. Eq. of Karplus. Tree diagrams for the interpretation of complex multiplets. Virtual coupling. Homotopic, enantiotopic, diastereotopic nuclei. Symmetrical chains. Shifts reagents for the study of chiral compounds. <sup>13</sup>C NMR spectroscopy: typical values of chemical shifts and J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H). <sup>1</sup>H-1 and C-<sup>13</sup>. NMR spectra of the main classes of organic compounds.

NMR spectroscopy of other nuclei: F-<sup>19</sup>, P-<sup>31</sup>, N-<sup>15</sup>.

Mass Spectrometry. General principles of mass spectrometry. Ionization and fragmentation. Mechanisms of homolytic and heterolytic fragmentation. Rearrangements and transpositions. Ion and radical stability. The molecular peak at high and low resolution. Isotopic peaks. Molecular ion and molecular formula. Main fragmentations characteristic of functional groups.

Instrumentation

Interpretation of IR,

R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce "Identificazione Spettrometrica di Composti Organici", CEA, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, III ed., 2016.

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Metodi Spettroscopici nella chimica organica, II Edizione, EdiSES, Napoli, 2010.

Skoog, Holler, Crouch, Chimica Analitica Strumentale, II Edizione, EdiSES, Napoli, 2009.

1. Knowledge and understanding

At the end of the course, the student must have acquired the basic knowledge on the spectroscopic techniques currently used for identification and for the structural and conformational study of organic compounds.

2. Applying knowledge and understanding

At the end of the course, the student must be able to apply the knowledge acquired for the recognition of the structure of unknown organic substances, interpreting the IR, NMR and mass spectra.

3. Making judgements

at the end of the course the student must be able to work autonomously, coordinating the information obtainable from the spectra, so as to obtain a univocal solution. This knowledge can be used in subsequent courses, in the development of the thesis, in a working environment.

4. Communications skills

at the end of the course the student must be able to clearly present the results and the deductions made with the correct technical language.

5. Learning skills

At the end of the course the student will have the ability to understand the various aspects of the application of these techniques in the chemical and biological field (operating conditions, obtainable information, aspects related to safety, environment and economic) and will be able to deepen in autonomously the topics covered in the course, including through the consultation of texts, specific bibliography.

The student who accesses this course must be familiar with organic chemistry, in particular the major classes of organic compounds and the main types of organic reactions. Must possess the basics of thermodynamics and physics. Prerequisites: Organic Chemistry.

Lectures using both power point presentation and black board.

Classroom exercises on the interpretation of IR spectra, H1-NMR, C-13-NMR, MS, first for each type, then with the combined use of all techniques.

These exercises are similar to those proposed in the examination.

All the powerpoint presentations are available (Moodle).

Any changes to the methods described here, which become necessary to ensure the application of the safety protocols related to the COVID19 emergency, will be communicated on the websites of the Department and of the course.

The final exam includes a written test and an oral exam.

The written test (3h) consists in the recognition of the structure of an organic compound on the basis of mass spectra, IR, NMR, in a similar way to the exercises carried out in the classroom.

In this test the structure of the compound must be identified and the spectra interpreted in detail, so as to prove to be able to operate independently and decide which is the correct structure based on the information provided.

It is essential to have recognized the compound to be admitted to the oral exam.

In the oral evaluation the paper is discussed and some questions are asked on the techniques illustrated in the course and on their peculiarities of application.

Introduction. Introduction to spectroscopic methods. Interaction between molecular systems and electromagnetic radiation. Characterization of an electromagnetic wave. Fundamental relationships. The electromagnetic spectrum. Energy levels in atoms. Energy levels in molecules. Electronic, vibrational, rotational, nuclear spin transitions. Absorption and emission of energy. Planck's equation. Spectral zones of different types of transitions.

UV-Visible spectroscopy. General principles and instrumentation. Electronic transitions: allowed and forbidden. Chromophores and typical values of absorption Band characteristics: wavelength, width, intensity. Contributions related to the substituent groups. Shift bathochromic, ipsochromic, auxochromic. Solvent effect. Emission spectra. Fluorescence.

Infrared spectroscopy. Principles of the method. Continuous wave instrumentation. FTIR. Sample preparation. Gaseous, liquid, solid samples. Reflection spectroscopy. DRIFTS. ATR.

Normal vibration modes: stretching and bending. Degrees of freedom and vibrations. Type of absorption bands: fundamental bands, overtones, combination bands. Harmonic and anharmonic oscillator model. Hooke's law. Spectral zones. Main vibrational frequencies of the most important functional groups. Alkanes, alkenes, alkynes, aromatics. Alcohols and phenols. Effect of hydrogen bonding. Ethers. Amines. Carbonyl group: aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, amides. Nitriles. Sulfur compounds. Nitroderivatives. Halogen derivatives.

NIR spectroscopy. General principles. Spectral field. Bands. Quantitative measures. Calibration. Instrumentation. Examples of application in quantitative analysis and quality control.

Raman spectroscopy. Principles of the method. Stokes and anti-Stokes lines. Polarization and Raman band. Instrumentation. Application examples.

Nuclear Magnetic Resonance. Principles of the method. Continuous wave instrumentation. Fourier transform. Radiofrequency impulses. FID. Preparation of NMR samples. Deuterated solvents. Reference. Basic parameters of the NMR. Chemical shift: inductive effects, hybridization, anisotropy in systems containing electrons. Protons linked to heteroatoms: effect of hydrogen bond (concentration and temperature), exchange effect; quadrupole effect. Signal integration. Coupling and multiplicity of signals. Chemical and magnetic equivalence. Coupling constant. Effect of  $B_0$ . Typical values of geminal, vicinal and long range coupling constants in open, cyclic, vinyl and aromatic systems. Spectra of the first order and second order. Eq. of Karplus. Tree diagrams for the interpretation of complex multiplets. Virtual coupling. Homotopic, enantiotopic, diastereotopic nuclei. Symmetrical chains. Shifts reagents for the study of chiral compounds.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy: typical values of chemical shifts and  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ .  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ . NMR spectra of the main classes of organic compounds.

NMR spectroscopy of other nuclei: F-19, P-31, N-15.

Mass Spectrometry. General principles of mass spectrometry. Ionization and fragmentation. Mechanisms of homolytic and heterolytic fragmentation. Rearrangements and transpositions. Ion and radical stability. The molecular peak at high and low resolution. Isotopic peaks. Molecular ion and molecular formula. Main fragmentations characteristic of functional groups.

Instrumentation

Interpretation of IR,