

Linee guida proposte dalla Commissione didattica congiunta GIRM-GIDRM

riguardanti i contenuti relativi alla Risonanza Magnetica Nucleare all'interno dei vari insegnamenti presenti nei corsi di Laurea, Laurea a ciclo unico e Laurea Magistrale

Componenti della Commissione:

Daniel Oscar Cicero

Brigida D'Abrosca

Vito Gallo

Marco Geppi

Stefano Mammi

Adele Mucci

Mario Piccioli

Antonio Randazzo

Università di Roma Tor Vergata

Università della Campania Luigi Vanvitelli

Politecnico di Bari

Università di Pisa

Università di Padova

Università di Modena e Reggio Emilia

Università di Firenze

Università di Napoli Federico II

2024-2025

Corsi 1-2 CFU in Lauree triennali in Chimica/Chimica Industriale

Contenuti minimi

Chimica Organica

1 CFU

Obiettivo principale: usare ^1H per identificare/eseguire un controllo di sintesi su semplici molecole organiche

Cenni di principi e aspetti strumentali. Integrali. Spostamento chimico, simmetria, diastereotopia; uso delle tabelle per prevedere i δ . Costanti di accoppiamento e sistemi di spin del primo (con analisi della molteplicità) e del secondo ordine (AB, AA'BB' e AA'BB'C caratteristiche visive) con esempi. esercizi su ^1H di semplici molecole organiche

2 CFU

Aggiungere: schema dell'esperimento pulse-and-acquire, introduzione al ^{13}C e esercizi ^1H e ^{13}C .

Chimica Fisica

1 CFU

Obiettivo principale: comprensione del fenomeno NMR, anche in relazione alle altre spettroscopie

lo spin nucleare, l'interazione e i livelli Zeeman, sensibilità in relazione a Boltzmann e alle leggi di Einstein. Sistema di riferimento ruotante e effetto degli impulsi RF. Rilassamento spin-spin e spin-reticolo. Relazione tra FID e spettro.

2 CFU

Aggiungere: confronto approfondito tra modello vettoriale e quantomeccanico. Maggior dettaglio sulle interazioni interne e cenni alla loro anisotropia e alla teoria delle perturbazioni. Le sequenze di impulsi, con esempi Inversion-Recovery e Hahn Echo. Descrizione componenti strumentali e tecniche acquisizione e processazione e auspicata visita in laboratorio.

Ingegneria

(nel corso di chimica generale)

1 CFU

Obiettivo principale: comprensione del fenomeno NMR

Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare Nuclei attivi all'NMR – Numero quantico di spin – rapporto giromagnetico – Stati di spin in un campo magnetico – Fenomeno della risonanza magnetica nucleare – Strumentazione: spettrometro a trasformata di Fourier. FT-NMR. Impulsi di radio frequenza. Impulsi modulati

Lauree triennali in Chimica/Chimica Industriale

insegnamenti in ambito Chimico Organico 4 CFU

Obiettivo principale: comprensione del fenomeno NMR, anche in relazione alle altre spettroscopie. Parametri NMR Strutturali per la ricostruzione dello scheletro molecolare dalle correlazioni ^1H e ^{13}C .

Introduzione. Lo spin nucleare e il momento magnetico. Effetto dei campi magnetici esterni. Il moto precessionale. Descrizione quantistica dei livelli energetici e popolazionali. 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.

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.

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. Rilassamento spin-lattice: origine ed effetto sullo spettro.

Analisi 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° per l'impulso.

Data processing: aumento della sensibilità o della risoluzione.

Analisi di spettri ^1H . 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 ^1H . Determinazione di costanti di accoppiamento. Esempi di applicazione. Effetti di secondo ordine: l'accoppiamento forte.

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

Lauree triennali in Chimica/Chimica Industriale

Insegnamenti in ambito Chimico Fisico 4 CFU

Obiettivo principale: comprensione del fenomeno NMR. Utilizzo dell'NMR per monitorare la cinetica di reazione. Parametri NMR Strutturali per la ricostruzione dello scheletro molecolare dalle correlazioni H e C.

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.

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.

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. Rilassamento spin-lattice: origine ed effetto sullo spettro.

Analisi 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° per l'impulso. **Spettroscopia di ^{13}C .** La sensibilità del ^{13}C : abbondanza naturale e rapporto giromagnetico. Accoppiamenti ^{13}C - ^1H . Chemical shift. Tipi di carboni: spettri disaccoppiati, l'esperimento DEPT. Effetto NOE ^1H - ^{13}C e l'aumento dell'intensità del segnale.

Introduzione alla descrizione quantomeccanica del NMR: L'esperimento Stern-Gerlach e il concetto di spin. Le conseguenze di una rotazione che non esiste. Introduzione alla descrizione dell'NMR nello spazio di Hilbert e di Liouville.

Lauree a ciclo unico in Chimica e Tecnologie Farmaceutiche

insegnamenti di Caratterizzazione strutturale di composti organici 5 CFU

Obiettivo principale: comprensione del fenomeno NMR, anche in relazione alle altre spettroscopie. Paramenti NMR Strutturali per la ricostruzione dello scheletro molecolare dalle correlazioni H,H e H,C.

Introduzione. Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare Nuclei attivi all’NMR – Numero quantico di spin – rapporto giromagnetico – Stati di spin in un campo magnetico – Fenomeno della risonanza magnetica nucleare – Strumentazione: spettrometro a trasformata di Fourier. FT-NMR. Impulsi di radio frequenza. Impulsi modulati **¹H-NMR** – Chemical shift. Anisotropia diamagnetica. Accoppiamento spin-spin, Semplici sistemi di spin. Analisi della molteplicità. Costante di accoppiamento: equazione di Karplus-Conroy. Equivalenza per chemical shift ed equivalenza magnetica. Sistemi di spin del primo ordine e non del primo ordine. Rilassamento trasversale e longitudinale. Disaccoppiamento. Effetto nucleare Overhauser. Intensità del segnale e integrazione. Protoni su eteroatomi.

¹³C-NMR – Costante di accoppiamento. Spettro ¹³C-NMR disaccoppiato. DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

Spettroscopia 2D NMR – Significato di 2D NMR. Modi di rappresentare lo spettro. Interpretazione degli spettri bidimensionali. Principali esperimenti bidimensionali: COSY, NOESY, ROESY, TOCSY, HMQC/HSQC, HMBC.

Lauree Magistrali in Scienze Chimiche/Chimica Industriale

Contenuti minimi auspicabili per corsi avanzati

Caratterizzazione strutturale liquido (3-4 CFU)

Obiettivo principale: trasferire la logica di ricostruzione dello scheletro molecolare dalle correlazioni H,H e H,C .

1H e ^{13}C : basi della tecnica, chemical shift, costanti di accoppiamento, tempi di rilassamento e effetto Overhauser. Tecniche bidimensionali omo- (COSY, TOCSY, NOESY, ROESY) ed etero-correlate (HSQC, HMQC, HMBC). esercizi su spettri NMR.

Materiali liquido/solido 3CFU

Obiettivo principale: comprensione delle differenze tra NMR liquidi e solidi. Informazioni strutturali e dinamiche ottenibili via NMR sui materiali e principali tecniche SSNMR.

Relazione spin-magnetismo. Le interazioni esterne e interne: Hamiltoniani "completi" e soluzioni dell'eq. di Schroedinger. Teoria delle perturbazioni. Gli spettri di polveri e la loro relazione con gli spettri in fase liquida. MAS, HPD e CP. Analisi FID statici low-field in risonanza. Interazione quadrupolare in NMR, NQR e Mossbauer. Tecniche per lo studio della dinamica molecolare (tempi di rilassamento, scambio, forme di riga).

Biomolecole in liquido e metabolomica (3+2CFU)

Obiettivo principale: caratterizzazione strutturale e dinamica di biomolecole; studi funzionali

Estensione del concetto 2D a 3D e, in generale, nD. Proteine marcate isotopicamente.

Assegnazione di tutti i nuclei mediante esperimenti 3D. Vincoli NMR: distanze internucleari, costanti di accoppiamento e costanti dipolari residue. Calcolo delle strutture 3D. Esplorazione della dinamica. Interazione proteina/ligando.

Analisi di miscele complesse tramite NMR: metabolomica e foodomica. Cenni a qNMR.

Analisi mediante «profiling» a «fingerprinting». Introduzione all'analisi multivariata. Tools per l'analisi dei pathways biochimici coinvolti nei profili metabolici.

Laurea Magistrale in Biotecnologie

Corso di Structural analysis of Biomolecules 5 CFU

Obiettivo principale: caratterizzazione strutturale e dinamica di biomolecole; studi funzionali

Introduzione. Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare Nuclei attivi all'NMR – Numero quantico di spin – rapporto giromagnetico – Stati di spin in un campo magnetico – Fenomeno della risonanza magnetica nucleare – Strumentazione: spettrometro a trasformata di Fourier. FT-NMR. Impulsi di radio frequenza. Impulsi modulati

¹H-NMR – Chemical shift. Anisotropia diamagnetica. Accoppiamento spin-spin, Semplici sistemi di spin. Analisi della molteplicità. Costante di accoppiamento: equazione di Karplus-Conroy. Equivalenza per chemical shift ed equivalenza magnetica. Sistemi di spin del primo ordine e non del primo ordine. Rilassamento trasversale e longitudinale. Disaccoppiamento. Effetto nucleare Overhauser. Intensità del segnale e integrazione. Protoni su eteroatomi.

¹³C-NMR – Costante di accoppiamento. Spettro ¹³C-NMR disaccoppiato. DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)

Spettroscopia 2D NMR – Significato di 2D NMR. Modi di rappresentare lo spettro. Interpretazione degli spettri bidimensionali. Principali esperimenti bidimensionali: COSY, NOESY, ROESY, TOCSY, HMQC/HSQC, HMBC.

NMR in Biologia Strutturale – Gli aminoacidi, i sistemi di spin, topologia di una catena polipeptidica. Assegnamento sequenziale via NOESY/COSY. Arricchimento isotopico ed assegnamento sequenziale tramite esperimenti di risonanza tripla. Uso dei chemical shift per analisi di struttura secondaria. Strutture in soluzione. Interazione tra biomolecole e tra biomolecola e piccola molecola organica.

Laurea Magistrale in Biologia

Corso di Chimica Bioorganica 3 CFU

Obiettivo principale: comprensione del fenomeno NMR, anche in relazione alle altre spettroscopie. Paramenti NMR Strutturali per la ricostruzione dello scheletro molecolare dalle correlazioni 1H e ^{13}C .

Introduzione. Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare Nuclei attivi all’NMR – Numero quantico di spin – rapporto giromagnetico – Stati di spin in un campo magnetico – Fenomeno della risonanza magnetica nucleare –

Strumentazione: spettrometro a trasformata di Fourier. FT-NMR. Impulsi di radio frequenza. Impulsi modulati **1H -NMR** – Chemical shift. Anisotropia diamagnetica. Accoppiamento spin-spin, Semplici sistemi di spin. Analisi della molteplicità. Costante di accoppiamento: equazione di Karplus-Conroy. Equivalenza per chemical shift ed equivalenza magnetica. Sistemi di spin del primo ordine e non del primo ordine. Rilassamento trasversale e longitudinale. Disaccoppiamento. Effetto nucleare Overhauser. Intensità del segnale e integrazione. Protoni su eteroatomi.

^{13}C -NMR – Costante di accoppiamento. Spettro ^{13}C -NMR disaccoppiato. DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)