

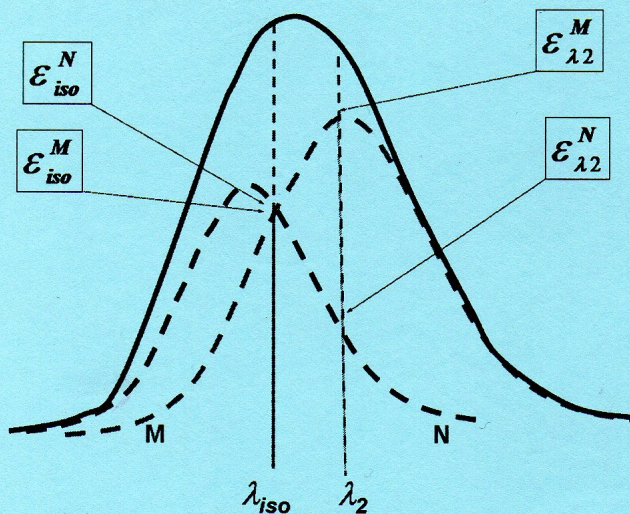
Г2я73

С714

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



## СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И БИОХИМИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И БИОХИМИИ**

**Учебно-методическое пособие к семинарским и лабораторным занятиям  
(для студентов дневной и заочной форм обучения)**

Печатается по решению  
ученого совета химического  
факультета ДонНУ  
протокол № 2 от 21 октября 2011 г.

Донецк ДонНУ 2012

Спектральные методы исследования в органической химии и биохимии: учебно-методическое пособие к семинарским и лабораторным занятиям (для студентов химического, биологического факультетов дневной и заочной форм обучения)/сост. А.Н. Шендрик, В.В. Космынин, О.В. Баранова – Донецк: ДонНУ. – 2012. – 119 с.

Содержит описание лабораторных работ по разделам УФ- и ИК-спектроскопии курса «Инструментальные методы исследования в биохимии», комплект заданий по ЯМР-, масс-спектроскопии, а также 20 вариантов комплексных контрольных заданий для аудиторной и самостоятельной работы.

Предназначено для студентов химического, биологического факультетов дневного и заочного отделения.

**Составители:** А.Н. Шендрик, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой биохимии ДонНУ  
В.В. Космынин, канд. хим. наук, доц. кафедры органической и физколлоидной химии БелГУ  
О.В. Баранова, канд. хим. наук, доц. кафедры биохимии ДонНУ

**Отв. за выпуск** А.Н. Шендрик, д-р хим. наук, проф.

© Шендрик А.Н., 2012

© Космынин В.В., 2012

© Баранова О.В., 2012

© ДонНУ, 2012

В настоящее время при изучении органической и биологической химии широко используются данные физико-химических методов исследования. Среди физических методов, применяемых химиками, важное значение имеют методы УФ-, ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопии, позволяющие получить представление о молекулярной структуре вещества.

При подготовке специалистов-биохимиков в университете одной из важных задач является обучение проведению научных исследований. Уровень исследований и ценность получаемых результатов непосредственно связаны с правильностью выбора и применения комплекса современных физических методов, которые могут помочь при решении поставленных задач.

Преподавание дисциплины «Инструментальные методы исследования в биохимии» ставит следующие цели:

- дать студенту понимание принципиальных основ практических возможностей и ограничений важнейших для биохимиков физических методов исследования;
- ознакомить с аппаратным оснащением и условиями проведения эксперимента;
- научить интерпретировать и квалифицированно оценивать результаты эксперимента.

Основная направленность практикума «Инструментальные методы исследования в биохимии» – формирование первичных практических профессиональных умений и навыков работы на физических приборах

Предлагаемый практикум содержит лабораторные работы по УФ- и ИК-спектроскопии.

# ОПИСАНИЕ И МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

## Лабораторная работа 1

### Проверка шкалы оптической плотности спектрофотометра.

#### Определение основных характеристик электронных полос поглощения

Шкалу оптической плотности спектрофотометра проверяют, используя растворы соединений высокой чистоты известной концентрации, поглощение которых определено. В качестве стандартных растворов обычно используются растворы хромата калия, сульфата кобальта-аммония и сульфата меди.

Основными характеристиками электронных полос поглощения являются:

- волновое число в максимуме полосы поглощения,  $\nu_{\max}$ ;
- коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения,  $\epsilon_{\max}$ ;
- полуширина полосы поглощения,  $\Delta\nu_{1/2}$ ;
- интегральная интенсивность полосы поглощения,  $A$ ;
- сила осциллятора электронного перехода,  $f$ ;
- матричный элемент дипольного момента перехода,  $M$ .

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется некоторым интервалом значений энергии, зависящим главным образом от колебательного квантового числа молекулы и молекулярных взаимодействий. Поэтому каждому электронному переходу в спектре соответствует широкий участок поглощения. Распределение интенсивности излучения в пределах этого участка характеризует форму полосы поглощения. Пары простых молекул имеют полосы с выраженной колебательной структурой, состоящие из ряда отдельных узких полос. При переходе к растворам и при усложнении строения молекул колебательная структура постепенно сглаживается, и полосы сложных молекул, являясь сплошными, имеют обычно вид гауссовых или дисперсионных кривых.

Для характеристики полосы поглощения используют такой параметр как  $\lambda_{\max}$  или  $\nu_{\max}$ , то есть положение максимума полосы в шкале длин волн, волновых чисел или частот.

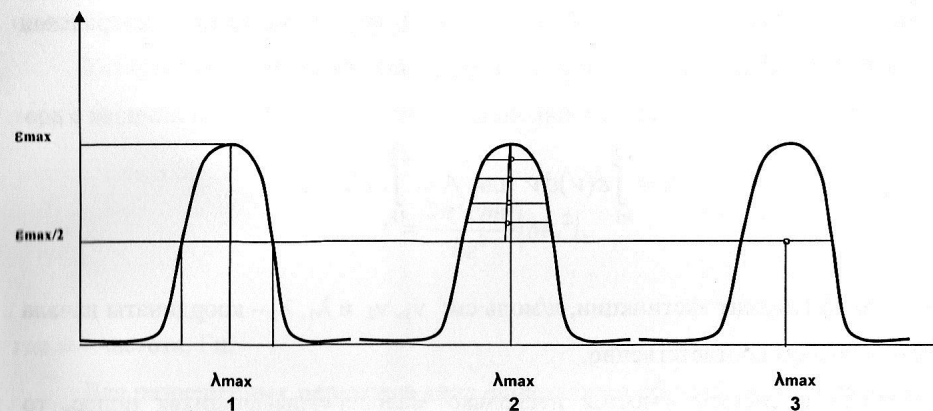


Рисунок 1 – Основные характеристики спектральной полосы:

1, 2, 3 – способы определения положения максимума полосы

Длину волны максимума полосы определить легко, если полосы поглощения узкие. Если же полоса широкая с неотчетливо выраженным максимумом, то положение последнего принято определять несколькими способами.

Наиболее распространенным является следующий способ: проводят касательную к спектральной полосе, параллельно оси абсцисс. Точка касания дает  $\lambda_{\max}$  или  $\nu_{\max}$  (рис. 1, пример 1). Второй способ: проводят несколько прямых, параллельных оси абсцисс, пересекающихся с контуром полосы, и отрезок каждой из них внутри полосы делят пополам. Через середины отрезков проводят плавную линию до пересечения с контуром спектральной кривой. Положение максимума определяется точкой пересечения (рис. 1, пример 2). Иногда для определения  $\lambda_{\max}$  используют абсциссу середины отрезка, проведенного параллельно оси при интенсивности, равной половине максимальной (рис. 1, пример 3). Последний способ приемлем для анализа симметричных полос поглощения.

Наряду с положением в спектре важной характеристикой полосы является ее интенсивность, которая определяется вероятностью соответствующего перехода. В прикладной спектроскопии в качестве меры вероятности перехода используется максимальное значение коэффициента экстинкции в пределах полосы поглощения. Однако более строгой мерой является интегральная интенсивность  $A$ :

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu \text{ или } A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) d\lambda,$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции, л/моль·см;  $\nu_1, \nu_2$  и  $\lambda_1, \lambda_2$  – координаты начала и конца полосы соответственно.

Если в спектре имеется несколько малоперекрывающихся полос, то обычно в качестве пределов интегрирования выбирают длины волн максимального поглощения между полосами. В случае сильного перекрывания применяют специальные методы разделения полос.

Вероятность перехода часто характеризуется силой осциллятора:

$$f = \frac{3mc}{\pi e^2 N_A} \cdot 10^3 \ln 10 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) \theta(n) d\nu = 1.3 \cdot 10^{-8} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) \theta(n) d\nu,$$

где  $e, m$  – заряд и масса электрона соответственно;  $c$  – скорость света;  $N_A$  – число Авогадро;  $\nu$  – волновое число;  $\theta(n)$  – поправка на неспецифическое влияние растворителя, для разбавленных растворов, ее можно оценить по формуле:

$$\theta(n) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2},$$

где  $n$  – показатель преломления растворителя.

Сила осциллятора представляет собой отношение вероятности перехода в реальной молекуле к вероятности, соответствующей модели классического затухающего осциллятора данной частоты, и может быть выражена как отношение усредненной величины осциллирующего заряда в молекуле к заряду одного электрона.

Квантовомеханическая теория дает возможность связать силу осциллятора с величиной матричного элемента дипольного момента перехода  $M_{ij}$ :

$$f = \frac{8\pi^2 cm\nu}{he^2} |M_{ij}|^2,$$

где  $\nu$  – частота, Гц.

Для разрешенных переходов сила осциллятора обычно лежит в интервале от сотых долей до нескольких единиц. Для запрещенных ее значение  $< 10^{-3}$ .

#### Оборудование

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр КФК-3, две кварцевые кюветы толщиной 1 см.

#### Реактивы

1. Раствор хромата калия (0,04 г  $K_2CrO_4$  в 1 л 0,05 н. раствора KOH).
2. Раствор сульфата меди (20,0 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в 1 л 1%-ного раствора серной кислоты)
3. Раствор сульфата кобальта-аммония (14,481 г  $CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  в 1 л 1%-ного раствора серной кислоты).

#### Порядок выполнения работы

1. Записать спектр поглощения одного из стандартных растворов (методику приготовления и их спектры см. в приложении) относительно дистиллированной воды: сульфат меди в интервале 400–750 нм, хромат калия в интервале 215–500 нм, сульфат кобальта-аммония в интервале 250–750 нм. Последовательные измерения выполнить с дискретностью 5 нм. Сравнить измеренную

оптическую плотность раствора с литературными данными. При правильной работе прибора полосы поглощения должны совпадать в пределах 1–2 %.

2. Представить измеренные спектры в координатах  $\varepsilon$ - $\lambda$  и  $\varepsilon$ - $\nu$ .
3. Определить значение  $\nu_{\max}$ ,  $\lambda_{\max}$  для полос в спектрах тремя способами (см. рис. 1):
  - а) проведением касательной параллельно оси абсцисс;
  - б) проведением плавной линии через середины отрезков внутри полосы;
  - в) по середине отрезка, параллельно оси абсцисс, при интенсивности, равной половине максимальной.
4. Определить значение коэффициентов экстинкции  $\varepsilon_{\max}$  для всех полос в спектрах.
5. Определить полуширину полос поглощения  $\Delta\nu_{1/2} = \nu_1 - \nu_2$ , где  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  – волновые числа, соответствующие точкам кривой поглощения с коэффициентом экстинкции  $\varepsilon_{\max}/2$
6. Определить интегральную интенсивность полос поглощения с гауссовым контуром по формуле:

$$A = \int \varepsilon(\nu) d\nu = 1,07 \varepsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}$$

7. Рассчитать силу осциллятора электронного перехода:

$$f = 1,3 \cdot 10^{-8} \theta(n) A,$$

где  $\theta(n) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ ,  $n$  – показатель преломления растворителя.

8. Рассчитать матричный элемент дипольного момента перехода:

$$M = 0,83 \cdot 10^{-15} \sqrt{\frac{f}{\nu_{\max}}}$$

## Лабораторная работа 2

### Определение концентрации вещества в растворе

В основе количественного анализа по спектрам поглощения лежит закон Ламберта – Бугера – Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l},$$

где  $I_0$ ,  $I$  – интенсивность падающего и прошедшего через исследуемый раствор излучения (света) соответственно;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции, л/моль·см;  $c$  – концентрация раствора, моль/л;  $l$  – толщина слоя, см.

В практической работе удобнее пользоваться логарифмической формой записи закона Ламберта – Бугера – Бера:

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon c l,$$

где  $D$  – оптическая плотность.

Известны случаи, когда закон Ламберта – Бугера – Бера не соблюдается. В связи с этим, прежде чем приступить к количественному анализу по спектрам поглощения, следует убедиться, что в конкретном случае исследуемой системы закон выполняется.

Если для данного вещества соблюдается закон Ламберта – Бугера – Бера, то его концентрацию в растворе можно найти из значения оптической плотности раствора по формуле:

$$c = D/\varepsilon l$$

В случае однокомпонентных растворов рекомендуется использовать значения  $D$  и  $\epsilon$ , соответствующие длине волны максимума наиболее интенсивной полосы в спектре поглощения растворенного вещества. Тем самым сводятся к минимуму ошибки, возникающие при измерении  $D$  за счет погрешности в определении длины волны. Кроме того, при расчете концентрации вещества часто приходится использовать значения молярных коэффициентов экстинкции, заимствованные из литературных источников. Большинство из них также измерено в максимуме полосы поглощения.

### Оборудование

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр КФК-3, кварцевые кюветы толщиной 1 см.

### Реактивы

Растворы *n*-нитрофенола, *n*-нитроанилина, *n*-нитробензойной кислоты, *n*-бромфенола.

### Порядок выполнения работы

1. Приготовить раствор органического соединения, концентрацию см. в таблице.
2. Записать спектр раствора органического соединения с известной концентрацией в координатах оптическая плотность – длина волны. Интервал длин волн см. в таблице. Последовательные измерения сделать с дискретностью 5 нм.

Таблица

Вещество	Концентрация	Диапазон длин волн, нм
<i>n</i> -нитрофенол	$5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в 0,1 н. КОН	340–460
<i>n</i> -нитрофенол	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 0,1 н. HCl	250–380
<i>n</i> -нитроанилин	$5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в 0,5 н. КОН	320–440
<i>n</i> -нитробензойная кислота	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 0,5 н. КОН	220–350
<i>n</i> -бромфенол	$3 \cdot 10^{-4}$ моль/л в 0,5 н. КОН	240–370

3. Определить значения  $\lambda_{\max}$  и  $\epsilon_{\max}$ .

4. Разбавить исходный раствор органического соединения (соотношение в мл исходного раствора и растворителя 4:1, 3:2, 2:3, 1:4).

5. Измерить оптические плотности  $D$  всех растворов при длине волны  $\lambda_{\max}$ .

6. Построить график зависимости оптической плотности  $D$  от концентрации органического соединения с (моль/л).

7. Полученную зависимость обчислить по уравнению прямой, определить из углового коэффициента величину молярного коэффициента экстинкции  $\epsilon_{\max}$  (сравнить с величиной, полученной в п. 3).

8. Определить оптическую плотность исследуемого раствора органического соединения с неизвестной концентрацией при длине волны  $\lambda_{\max}$ .

9. Используя измеренную ранее величину  $\epsilon_{\max}$ , рассчитать неизвестную искомую концентрацию раствора органического соединения.

### Лабораторная работа 3

#### Количественный анализ двухкомпонентных систем

В основе количественного определения состава многокомпонентной смеси фотометрическим методом лежит правило аддитивности: оптическая плотность раствора на длине волны  $\lambda$ , содержащего  $n$  не взаимодействующих между собой компонентов, определяется суммой оптических плотностей всех компонентов при этой длине волны.

При условии выполнения закона Ламберта – Бугера – Бера и известных коэффициентах экстинкции для каждого вещества в отдельности измеряемая оптическая плотность смеси при любой длине волны ( $D_\lambda$ ) может быть найдена по уравнению:

$$D_\lambda = (\epsilon_1^{\lambda 1} c_1 + \epsilon_2^{\lambda 2} c_2 + \dots) \cdot l$$

Если в смеси содержится  $n$  компонентов, то измерения оптической плотности должны быть проведены при  $n$  различных длинах волн и соответственно

должна быть решена система из  $n$  уравнений. Этот метод особенно широко применяется для анализа двухкомпонентных систем. Две длины волны выбирают таким образом, чтобы при одной из них интенсивности поглощения соединений сильно различались, а при другой оба вещества имели бы достаточную на участках спектральных кривых с малым наклоном (обычно в точках, близких к максимумам и минимумам полос), поскольку, когда небольшие изменения длины волны сопровождаются большими изменениями оптической плотности, точность определений значительно снижается.

### Оборудование

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр КФК-3, кварцевые кюветы толщиной 1 см.

### Реактивы

Растворы *n*-нитрофенола, *n*-нитроанилина, *n*-бромфенола, тирозина, триптофана.

### Порядок выполнения работы

1. Записать спектры растворов индивидуальных веществ с известной концентрацией в координатах  $D - \lambda$ , интервалы длин волн и концентрации см. в таблице. Последовательные измерения сделать с дискретностью 5 нм.

Таблица

Концентрации растворов индивидуальных веществ, $M$	Диапазон длин волн
смесь ( <i>n</i> -бромфенол + <i>n</i> -нитрофенол)	
<i>n</i> -бромфенол, $3 \cdot 10^{-4}$ в 0,1 н. НСl <i>n</i> -нитрофенол, $1 \cdot 10^{-4}$ в 0,1 н. НСl	240-380 нм
смесь ( <i>p</i> -нитроанилин + <i>p</i> -нитрофенол)	
<i>p</i> -нитроанилин, $5 \cdot 10^{-5}$ в 0,1 н. КОН <i>p</i> -нитрофенол, $5 \cdot 10^{-5}$ в 0,1 н. КОН	320-460 нм
смесь (тирозин + триптофан)	
тирозин, $3 \cdot 10^{-4}$ в 0,1 н. НСl триптофан, $1,5 \cdot 10^{-4}$ в 0,1 н. НСl	230-320 нм

2. Рассчитать значения  $\epsilon$  и представить измеренные спектры в координатах  $\epsilon - \lambda$ .

3. Сравнивая между собой спектры индивидуальных соединений, выбрать две рабочие длины волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

4. Для длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определить значение коэффициентов экстинкции индивидуальных соединений ( $\epsilon_1^{\lambda_1}$ ,  $\epsilon_1^{\lambda_2}$ ,  $\epsilon_2^{\lambda_1}$ ,  $\epsilon_2^{\lambda_2}$ ).

5. Измерить оптические плотности анализируемой двухкомпонентной системы при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

6. Используя значения молярных коэффициентов экстинкции индивидуальных веществ на длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , записать систему алгебраических уравнений:

$$D_{\lambda_1} = (\epsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \epsilon_2^{\lambda_1} c_2) \cdot l$$

$$D_{\lambda_2} = (\epsilon_1^{\lambda_2} c_1 + \epsilon_2^{\lambda_2} c_2) \cdot l$$

7. Рассчитать концентрации индивидуальных веществ в анализируемой двухкомпонентной системе.

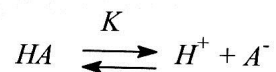
### Лабораторная работа 4

#### Спектрофотометрическое определение $pK_a$ кислот и оснований

Определение константы диссоциации представляет собой один из важнейших способов выяснения структуры органических молекул. Спектрофотометрическое определение этих величин основано на изменениях спектра поглощения в зависимости от рН среды, что обусловлено наличием в системе двух форм: ионизированной и молекулярной. В УФ-спектре органических соединений, обладающих кислотными или основными свойствами, будет наблюдаться, как минимум, две полосы поглощения, то есть такую систему можно рассматривать как двухкомпонентную смесь. При различных значениях рН соотношение между этими формами различно, то есть состав двухкомпонентной системы здесь определяется значением рН среды.



В случае кислоты НА ее диссоциация может быть записана в виде уравнения:



Для константы равновесия, в соответствии с законом действия масс, будем иметь следующее уравнение:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Беря отрицательные логарифмы от обеих частей, имеем:

$$-\lg K_a = -\lg[H^+] - \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH + \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Учитывая, что оптическая плотность является величиной аддитивной и при данной длине волны является суммой оптических плотностей молекулярной и ионной форм вещества ( $D = D_{HA} + D_{A^-}$ ), вместо выражения  $\frac{[HA]}{[A^-]}$

можно записать отношение  $\frac{D_A - D}{D - D_{HA}}$ , где  $D$  – оптическая плотность равновесной смеси;  $D_A$ ,  $D_{HA}$  – оптические плотности ионной и молекулярных форм при данной длине волны соответственно.

Окончательно получим:

$$pK_a = pH + \lg \frac{D_A - D}{D - D_{HA}} \quad \text{или} \quad pH = pK_a - \lg \frac{D_A - D}{D - D_{HA}}$$

Для определения величины  $pK_a$  спектрофотометрическим методом необходимо проделать следующие операции: записать индивидуальные спектры двух кислотно-основных форм; выбрать аналитическую длину волны; приготовить растворы органического соединения в подходящем буфере и измерить их оптическую плотность и рН. По вышеприведенному уравнению рассчитать значение  $pK_a$ .

*Запись спектров двух кислотно-основных форм.* Для получения спектров обеих кислотно-основных форм вещества снимают его спектры в 0,01 н. и 0,1 н. растворах HCl, а затем 0,01 н. и 0,1 н. растворах KOH, то есть при рН = 1, 2, и рН = 12, 13 соответственно. Если  $pK_a$  вещества находится в пределах 4–10, то спектры, относящиеся к рН 1–2, практически совпадают между собой и их можно отнести к молекулярной форме НА. Соответственно, практически совпадающие спектры, записанные при рН 12–13, будут относиться к форме А. Если оптические плотности, полученные в сильнощелочных или сильнокислых растворах, различаются более, чем на 1%, то это означает, что  $pK_a$  вещества выходит за пределы 4–10 и при рН 1–2 (или 12–13) в растворе еще присутствуют две формы; тогда следует перейти к более кислым или более щелочным растворам. Наконец, совпадение спектров, снятых при рН 1 и 13, свидетельствует о том, что исследуемое вещество либо не проявляет кислотно-основных свойств, либо спектры обеих кислотно-основных форм совпадают в этом интервале рН.

*Выбор аналитической длины волны по спектрам кислотно-основных форм.* Для данной спектрофотометрической задачи оптимальной аналитической длиной волны  $\lambda_{анал}$  будет та, при которой максимально различаются молярные коэффициенты экстинкции обеих кислотно-основных форм. Если имеется несколько равноценных с этой точки зрения длин волн, предпочтение следует отдать той из них, которая расположена в области  $\lambda_{макс}$  одной из форм. Все дальнейшие измерения можно проводить уже только при одной выбранной  $\lambda_{анал}$ . Оптические плотности полученных выше растворов обеих кислотно-основных форм при  $\lambda_{анал}$  ( $D_A$  и  $D_{HA}$ ) используют в дальнейших расчетах.

**Определение  $pK_a$ .** Готовят не менее 6–8 буферных растворов со значениями pH, равномерно распределенными в интервале не менее  $pK_a \pm 0,6$ , но не более  $pK_a \pm 1$ . Определив оптические плотности этих растворов при  $\lambda_{анал}$  вычисляют  $pK_a$  по уравнению прямой зависимости pH от величин  $lg \frac{D_A - D}{D - D_{HA}}$ , используя метод наименьших квадратов.

#### Оборудование

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр КФК-3, кварцевые кюветы толщиной 1 см.

#### Реактивы

Растворы *n*-нитрофенола, *n*-нитроанилина, тирозина, *n*-бромфенола.

#### Порядок выполнения работы

1. Приготовить раствор органического соединения, концентрацию см. в таблице 1.
2. Записать спектры приготовленных растворов в растворе кислоты и щелочи в координатах  $D - \lambda$ , интервалы длин волн см. в табл. 1. Последовательные измерения сделать с дискретностью 5 нм.

Таблица 1

Вещество	Концентрация, М	Растворитель	Диапазон длин волн, нм
тирозин	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,1 н. HCl; 0,1 н. KOH	250–330
<i>n</i> -нитрофенол	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,1 н. HCl; 0,1 н. KOH	330–440
<i>n</i> -нитроанилин	$5,0 \cdot 10^{-5}$	5 н. HCl; 0,5 н. KOH	320–440
<i>n</i> -бромфенол	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,1 н. HCl; 0,1 н. KOH	240–370

3. Сравнивая спектры в кислой и щелочной средах, выбрать аналитическую длину волны  $\lambda_{анал}$  и рассчитать величины коэффициентов экстинкции обеих кислотно-основных форм  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  при выбранной длине волны  $\lambda_{анал}$ .

4. Приготовить растворы по табл. 2.

Количество сливаемых растворов, мл			
тирозин, $7 \cdot 10^{-4}$ н.	Раствор А <sup>1</sup>	Раствор В <sup>2</sup>	
	10	7,95	2,05
	10	7,35	2,65
	10	6,80	3,20
	10	6,25	3,75
	10	5,90	4,10
	10	5,60	4,40
	10	5,40	4,60
	10	5,25	4,75
<i>n</i> -нитроанилин, $1 \cdot 10^{-4}$ н.	Раствор HCl		
		нормальность	количество, мл
	10	0,67	10
	10	0,45	10
	10	0,28	10
	10	0,17	10
	10	0,11	10
	10	0,07	10
10	0,04	10	
<i>n</i> -бромфенол, $1 \cdot 10^{-4}$ н.	Раствор А <sup>1</sup>	Раствор В <sup>2</sup>	
	10	8,90	1,10
	10	8,50	1,50
	10	7,95	2,05
	10	6,80	3,20
	10	6,25	3,75
	10	5,90	4,10
	10	5,60	4,40
Количество сливаемых растворов, мл			
<i>n</i> -нитрофенол, $1 \cdot 10^{-4}$ н.	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 0,2 М	NaOH, 0,2 н.	H <sub>2</sub> O
	5	1,3	3,7
	5	1,8	3,2
	5	2,4	2,6
	5	3,0	2,0
	5	3,5	1,5
	5	4,0	1,0
	5	4,3	0,7
	5	4,5	0,5
	5	4,7	0,3

<sup>1</sup> Глицериновый буферный раствор (1,5 н. глицерин в 0,1 н. хлориде натрия)

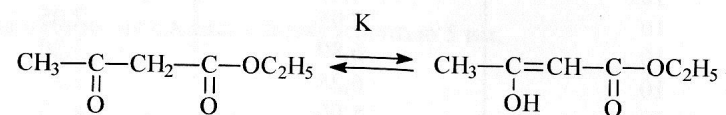
<sup>2</sup> 0,2 н. раствор гидроксида натрия

- Измерить величины pH приготовленных растворов.
- Измерить оптические плотности  $D$  приготовленных растворов при длине волны  $\lambda_{\text{анал}}$ .
- Построить график зависимости pH от величин  $\lg \frac{D_A - D}{D - D_{HA}}$ .
- Рассчитать величину  $pK_a$  и сравнить полученные значения с литературными данными.

### Лабораторная работа 5

#### Определение константы равновесия кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира в растворах

Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира представляет собой динамическое равновесие между кетонной и енольной формами:



Равновесие в растворе может смещаться в ту или иную сторону в зависимости от природы растворителя, температуры раствора и других факторов.

Кетонная форма ацетоуксусного эфира имеет слабую полосу поглощения в области 270 нм ( $\epsilon = 40$  л/моль·см). Енольная форма имеет интенсивную полосу поглощения около 245 нм ( $\epsilon = 15000$  л/моль·см) и более слабую в области 310 нм ( $\epsilon = 1000$  л/моль·см). Таким образом, данная система может быть проанализирована методом спектрофотометрии как двухкомпонентная или при 245 нм – как однокомпонентная.

#### Оборудование

Спектрофотометр СФ-26, кварцевые кюветы толщиной 1 см.

### Реактивы

Ацетоуксусный эфир, этанол, бутанол-1, пропанол-2, гексан, хлороформ, ацетон, серный эфир, ацетонитрил.

#### Порядок выполнения работы

- Записать спектр поглощения раствора ацетоуксусного эфира в органических растворителях и дистиллированной воде в диапазоне 220–350 нм, подобрав оптимальную концентрацию при толщине слоя 1 см.
- Определить содержание енольной формы эфира ( $C_{\text{ен}}$ ) по оптической плотности в максимуме полосы при 245 нм, используя известную величину  $\epsilon_{\text{макс}} = 15\,000$  л/моль·см.
- Определить константы кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира для различных растворителей по формуле:

$$K = \frac{C - C_{\text{ен}}}{C_{\text{ен}}},$$

где  $C$  – молярная концентрация ацетоуксусного эфира в растворе.

- Построить график зависимости константы кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира от полярности растворителя в координатах  $\lg K - \lg \epsilon$  (где  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная растворителя) и сделать вывод о влиянии полярности среды на константу кето-енольной таутомерии ацетоуксусного эфира.

### Лабораторная работа 6

#### Определение константы скорости реакции йодирования анилина

Йодирование анилина протекает в фосфатном буфере с образованием п-иоданилина.

Реакция имеет второй порядок, поэтому

$$-\frac{dC_i}{dt} = kC_A C_i,$$

где  $-\frac{dC_i}{dt}$  – скорость реакции, моль/(л·с);  $C_A$  – концентрация анилина, моль/л;

$C_i$  – концентрация йода, моль/л;  $k$  – константа скорости реакции второго порядка, л/(моль·с).

Максимум полосы поглощения  $I_2$  – 525 нм. Анилин в этой области спектра не поглощает. Это позволяет следить за кинетикой реакции по расходованию  $I_2$ , измеряя оптическую плотность реакционной смеси при 525 нм ( $D_{525}$ ). Она связана с концентрацией  $I_2$  линейным законом Ламберта – Бера, что позволяет рассчитывать константу скорости непосредственно из текущих значений оптической плотности:

$$\frac{1}{D_{525}} = \frac{1}{D_{525}^0} + k \frac{C_A^0}{D_{525}^0} t,$$

где  $D_{525(0)}$ ,  $D_{525(t)}$  – оптические плотности реакционной смеси при  $\lambda = 525$  нм в начальный момент реакции ( $t = 0$ ) и в момент времени –  $t$ , с;  $C_{A(0)}$  – начальная (исходная) концентрация анилина.

#### **Оборудование**

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр КФК-3, кварцевые кюветы толщиной 1 см.

#### **Реактивы**

Водные растворы анилина, йодида калия, гидроксида калия, дигидрофосфата калия.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Приготовить растворы исходных веществ:

- 0,016 М раствор анилина в воде;
- 0,48 М раствор КИ в воде;
- 0,32 М раствор КОН в воде;
- 0,4 М раствор  $KH_2PO_4$  в воде;
- 0,016 М раствор  $I_2$  в 0,48 М водном растворе КИ.

2. Приготовить раствор сравнения: смешать в стаканчике по 1 мл растворов а – г, хорошо перемешать и заполнить кювету сравнения.

3. Приготовить реакционную смесь: смешать в стаканчике по 1 мл растворов а, в, г, хорошо перемешать, добавить 1 мл раствора д и зафиксировать это время как начальный момент реакции ( $t(0)$ ). Перемешать реакционную смесь, заполнить кювету для образца и измерять величину  $D_{525}$  через каждые 5 мин, пока ее значение не уменьшится примерно в два раза. Отсчет времени ведется от момента введения раствора йода в смесь ( $t(0)$ ).

4. Построить график зависимости  $1/D_{525}$  от  $t$  и вычислить значение  $k$ .

#### **Лабораторная работа 7**

#### **Определение константы равновесия комплексов с переносом заряда**

Существует большая группа комплексов, образованных за счет слабых донорно-акцепторных взаимодействий. К ним относятся, в частности, и комплексы с переносом заряда (КПЗ). Согласно теории Малликена, КПЗ есть «резонансный гибрид» двух структур: без связи (ДА) и донорно-акцепторной ( $D^+A^-$ ). Основное электронное состояние представлено в основном структурой без связи, а электронно-возбужденное – донорно-акцепторной. Переход КПЗ из основного в возбужденное состояние сопровождается переносом заряда от донора к акцептору. Образование КПЗ проявляется в электронном спектре

появлением новой полосы поглощения, отсутствующей в спектрах поглощения донора (Д) и акцептора (А).

Х. Бенеси и Дж. Гильдебранд предложили способ спектрофотометрического исследования КПЗ состава 1:1. Он сводится к следующему:

а) при условии  $[D]_0 \gg [A]_0$ , где  $[D]_0$  и  $[A]_0$  – исходные концентрации донора и акцептора, константа равновесия процесса  $D+A \leftrightarrow DA$  определяется соотношением:

$$K = \frac{[DA]}{[D]_0([A]_0 - [DA])}, \quad (1)$$

где  $[DA]$  – равновесная концентрация КПЗ;

б) равновесную концентрацию КПЗ ( $[DA]$ ) определяют спектроскопически, пользуясь законом Ламберта – Бера:

$$[DA] = \frac{D_{DA}^\lambda}{\varepsilon_{DA}^\lambda l} \quad (2)$$

в) подстановка (2) в уравнение (1) приводит к линейной функции вида:

$$\frac{[A]_0 l}{D_{DA}^\lambda} = \frac{1}{\varepsilon_{DA}^\lambda} + \frac{1}{K \varepsilon_{DA}^\lambda} \frac{1}{[D]_0}, \quad (3)$$

которая позволяет определить величину константы равновесия образования КПЗ.

Для нахождения  $K$  необходимо, соблюдая условие (а), приготовить серию растворов с КПЗ с различным содержанием в них Д и А. Измерить значения  $D_{DA}^\lambda$ , построить график зависимости в координатах уравнения (3) и рассчитать из углового наклона полученной прямой величину  $K$ .

### Оборудование

Спектрофотометр СФ-26 или фотоэлектроколориметр КФК-3, кварцевые кюветы толщиной 1 см.

### Реактивы

Бензол, четыреххлористый углерод, йод.

### Порядок выполнения работы

1. Приготовить 5 растворов бензола в четыреххлористом углероде с концентрациями 0,5; 0,8; 1; 1,2; 1,5 М.

2. Приготовить раствор йода в  $CCl_4$  с концентрацией  $8 \cdot 10^{-4}$  М.

3. Записать спектр поглощения бензола с концентрацией 0,8 М в области 275–400 нм.

4. Разбавить раствор из п. 2 в 2 раза четыреххлористым углеродом и записать спектр поглощения йода в области 275–400 нм.

5. Смешать в стаканчиках по 2 мл всех растворов бензола серии (1) с 2 мл раствора йода (2).

6. Записать спектр поглощения смеси раствора бензола (с концентрацией 1,0 М) и йода в области 275–400 нм, определить максимум полосы поглощения КПЗ.

7. Измерить оптические плотности оставшихся 4-х смесей серии (5) в максимуме полосы поглощения КПЗ.

8. Рассчитать коэффициенты экстинкции для бензола ( $\varepsilon_B^\lambda$ ) и йода ( $\varepsilon_I^\lambda$ ) при длине волны  $\lambda$  в максимуме полосы поглощения КПЗ.

9. Рассчитать из наблюдаемой в максимуме полосы поглощения КПЗ ( $D_{DA}^\lambda$ ) значение оптической плотности для равновесной концентрации комплексов, введя поправки на поглощения бензола и йода по формуле:

$$D_{DA}^\lambda = D^\lambda - (\varepsilon_B^\lambda C_B + \varepsilon_I^\lambda C_I) \quad (4)$$

10. Подставить в уравнение (3) вместо  $[D]_0$  значение концентраций бензола  $C_B$ , а вместо  $[A]_0$  – значение концентрации йода  $C_I$  и на основании

рассчитанных по (4) величин  $D_{\text{ДА}}^{\lambda}$  построить график зависимости (3) в координатах:

$$\frac{C_I l}{D_{\text{ДА}}^{\lambda}} - f\left(\frac{1}{C_{\text{Б}}}\right) \quad (5)$$

11. Рассчитать из углового наклона полученной прямой величину константы равновесия образования КПЗ.

### **Лабораторная работа 8**

#### **Определение константы кето-енольной таутомерии методом ИК-спектроскопии**

Валентное колебание карбонильной группы в кетонах является высокохарактеристичным и наблюдается в области  $1700 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в енольной форме кетонов частота колебаний по связи  $\text{C}=\text{O}$  оказывается меньше, то есть поглощение проявляется в более длинноволновой области.

Если предположить, что коэффициенты поглощения кетонной и енольной форм для каждой полосы одинаковы, то отношение содержания их в смеси будет определяться отношением интенсивностей полос поглощения.

#### **Оборудование**

Спектрофотометр «Spectrum» IR-75, две разборные кюветы со стеклами из бромида калия.

#### **Реактивы**

Ацетоуксусный эфир, четыреххлористый углерод, гексан.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Приготовить растворы ацетоуксусного эфира (АУЭ) в четыреххлористом углероде, концентрации см. в табл.

2. Записать ИК-спектры каждого раствора в диапазоне  $1540\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$  относительно чистого растворителя.

3. Идентифицировать полосы поглощения, относящиеся к кетонной и енольной формам ацетоуксусного эфира.

4. По спектру определить относительные интенсивности енольной ( $A_{\text{е}}$ ) и кетонной ( $A_{\text{к}}$ ) форм АУЭ, данные занести в таблицу. Построить зависимость  $A_{\text{е}}$  и  $A_{\text{к}}$  от концентрации. Отношение угловых коэффициентов полученных прямых равно соотношению содержаний обеих форм в разбавленных растворах в  $\text{CCl}_4$ , то есть константе кето-енольной таутомерии.

Таблица

Концентрация АУЭ, об %	$A_{\text{к}}$	$A_{\text{е}}$
0,5		
1		
1,5		
2,0		
2,5		

### **Лабораторная работа 9**

#### **Определение типа замещения в бензольном ядре**

ИК-спектры производных бензола содержат, как правило, большое число полос, обусловленных колебаниями различных типов. В частности, в области  $2000\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  проявляются от 2 до 6 полос, являющихся обертонами и составными частотами внеплоскостных деформационных колебаний  $\text{C-H}$  группы бензольного кольца. Количество этих полос и их положение определяется в основном числом и расположением заместителей в кольце.

В работе предлагается записать ИК-спектры некоторых производных бензола и определить тип замещения по характеристическому поглощению в области  $2000\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ .

## Оборудование

Спектрофотометр «Specord» IR-75, две разборные кюветы со стеклами из бромида калия.

## Реактивы

Четыреххлористый углерод, исследуемые вещества (*o*-, *m*-, *p*-ксилолы и другие замещенные бензолы), гексан.

## Порядок выполнения работы

1. Записать спектр исследуемого вещества в диапазоне  $2000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ .
2. Сравнить записанный спектр со стандартными спектрами и определить тип замещения в бензольном кольце.

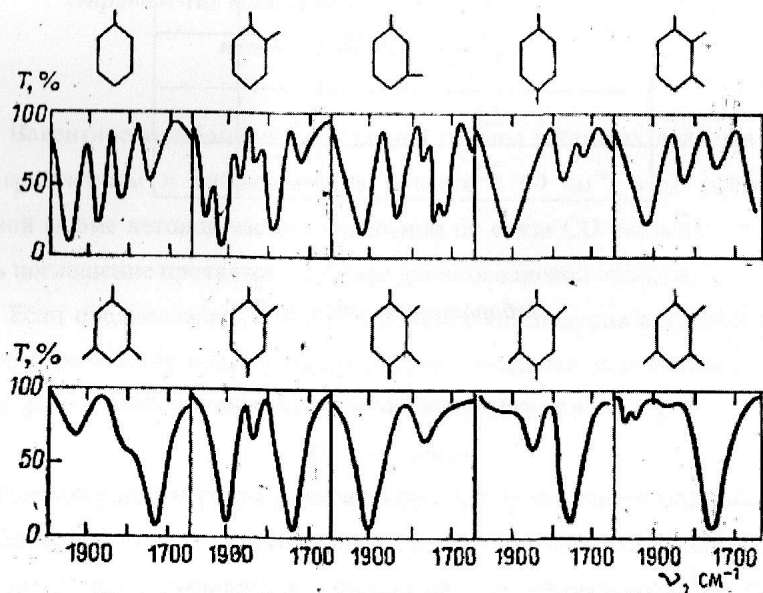


Рисунок – Поглощение замещенных бензолов в области  $2000\text{--}660\text{ см}^{-1}$

## ЗАДАЧИ ПО ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

1.1 Будет ли спектр системы AX спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 60\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 3,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 4,4\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 10\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.2 Будет ли спектр системы  $A_6X$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 80\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 1,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 5,0\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 30\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.3 Будет ли спектр системы  $AX_6$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 60\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 2,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 3,0\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 15\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.4 Будет ли спектр системы  $A_3X_2$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 100\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 5,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 8,5\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 25\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.5 Будет ли спектр системы  $A_2X_3$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 100\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 5,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 7,1\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 20\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.6 Будет ли спектр системы  $AX_2$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 40\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 4,3\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 7,3\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 30\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.7 Будет ли спектр системы  $A_2X_3$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 100\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 5,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 7,1\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 30\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

1.8 Будет ли спектр системы  $A_3X_2$  спектром первого порядка при следующих условиях:  $\nu_0 = 100\text{ МГц}$ ,  $\delta_A = 6,0\text{ м.д.}$ ,  $\delta_X = 7,1\text{ м.д.}$ ,  $j_{AX} = 20\text{ Гц}$ . Ответ подтвердить расчетами.

2. Нарисовать на миллиметровой бумаге спектры спиновых систем типа  $A_nM_mX_k$ . Принять  $\nu_0 = 60\text{ МГц}$ ,  $1\text{ мм} = 1\text{ Гц}$ , интегральная интенсивность сигнала одного протона равна 32 мм.

№ n/n	Спиновая система	Химический сдвиг, δ, м.д.	Константа спин-спинового взаимодействия, j, Гц
1	2	3	4
2.1	A = 3 M = 3 X = 1	A = 1 M = 3 X = 4	AM = 5 MX = 3 AX = 1
2.2	A = 2 M = 2 X = 2	A = 1 M = 2 X = 4	AM = 3 MX = 2 AX = 6
2.3	A = 1 M = 3 X = 2	A = 2 M = 3 X = 4	AM = 2 MX = 4 AX = 5
2.4	A = 3 M = 1 X = 2	A = 1 M = 2 X = 4	AM = 3 MX = 4 AX = 5
2.5	A = 1 M = 3 X = 1	A = 2 M = 1 X = 3	AM = 4 MX = 3 AX = 1
2.6	A = 2 M = 1 X = 3	A = 4 M = 3 X = 1	AM = 3 MX = 5 AX = 7
2.7	A = 1 M = 3 X = 2	A = 1 M = 2 X = 3	AM = 3 MX = 2 AX = 5
2.8	A = 2 M = 3 X = 1	A = 1 M = 3 X = 4	AM = 2 MX = 4 AX = 6
2.9	A = 1 M = 3 X = 1	A = 2 M = 3 X = 4	AM = 3 MX = 5 AX = 1
2.10	A = 2 M = 1 X = 1	A = 1 M = 3 X = 4	AM = 5 MX = 1 AX = 3
2.11	A = 3 M = 2 X = 1	A = 2 M = 3 X = 1	AM = 3 MX = 4 AX = 5

1	2	3	4
2.12	A = 1 M = 3 X = 1	A = 1 M = 4 X = 2	AM = 2 MX = 3 AX = 5
2.13	A = 1 M = 2 X = 2	A = 1 M = 2 X = 3	AM = 3 MX = 4 AX = 6
2.14	A = 3 M = 1 X = 2	A = 2 M = 3 X = 1	AM = 2 MX = 5 AX = 1
2.15	A = 1 M = 1 X = 3	A = 3 M = 1 X = 2	AM = 1 MX = 2 AX = 3

3. Приведите расчет химических сдвигов, мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах соответствующего органического соединения. Нарисуйте спектр ЯМР в масштабе: 1 мм = 1 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо) – 1, 2, 4.

3.1	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2$
3.2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_3\text{CONH}$
3.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
3.4	$\text{CH}_3\text{OCOCHNBrCHClOCOC}_2\text{H}_5$
3.5	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
3.6	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
3.7	
3.8	



4.1 Какому изомеру соединения  $C_4H_6O$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
1,4	дублет	6,0
2,4	дублет	2,0
4,1	синглет	2,0
4,5	квартет	2,0

4.2 Какому изомеру соединения  $C_8H_{11}NO$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
1,3	триплет	0,75
3,3	синглет	0,5
3,9	квартет	0,5
6,7	мультиплет	1,0

4.3 Какому изомеру соединения  $C_4H_{13}O_2N$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
2,0	синглет	4,5
2,2	синглет	9,0
2,5	триплет	3,0
4,1	триплет	3,0

4.4 Какому изомеру соединения  $C_4H_8O_2$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
1,4	дублет	6,0
2,2	синглет	6,0
3,7	синглет	2,0
4,3	квартет	2,0

4.5 Какому изомеру соединения  $C_4H_7N$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
1,3	дублет	3,0
2,7	мультиплет	0,5

4.6 Какому изомеру соединения  $C_3H_7O_2N$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
1,0	триплет	7,5
2,1	секстет	5,0
4,4	триплет	5,0

4.7 Какому изомеру соединения  $C_4H_7ON$  соответствует спектр ЯМР, имеющий следующие сигналы:

Химический сдвиг	Мультиплетность	Относительная интенсивность
2,6	триплет	2,0
3,4	синглет	3,0
3,6	синглет	2,0

## ЗАДАЧИ ПО МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ

1. Предложите молекулярную формулу органического соединения, которое в области первичного молекулярного иона имеет приведенный ниже масс-спектр (показаны массовое число и интенсивность пика в скобках). Предложите структурную формулу любого реального органического соединения, удовлетворяющую этой молекулярной формуле.

1.1	<i>M</i> 183 (12,08) <i>M</i> +1 184 (0,55) <i>M</i> +2 185 (12,40)
1.2	<i>M</i> 139 (16,40) <i>M</i> +1 140 (0,76) <i>M</i> +2 141 (6,24)
1.3	<i>M</i> 204 (26,80) <i>M</i> +1 205 (2,79) <i>M</i> +2 206 (10,02)
1.4	<i>M</i> 183 (6,25) <i>M</i> +1 184 (0,44) <i>M</i> +2 185 (4,11) <i>M</i> +3 186 (0,29) <i>M</i> +4 187 (0,66)
1.5	<i>M</i> 171 (7,85) <i>M</i> +1 172 (0,42) <i>M</i> +2 173 (3,26)
1.6	<i>M</i> 198 (16,67) <i>M</i> +1 199 (1,59) <i>M</i> +2 200 (6,27)

1.7	<i>M</i> 227 (15,00) <i>M</i> +1 228 (1,01) <i>M</i> +2 229 (19,5) <i>M</i> +3 230 (1,31) <i>M</i> +4 231 (4,79)
1.8	<i>M</i> 215 (18,90) <i>M</i> +1 216 (1,48) <i>M</i> +2 217 (13,25) <i>M</i> +3 218 (0,94) <i>M</i> +4 219 (2,00)
1.9	<i>M</i> 201 (13,50) <i>M</i> +1 202 (1,31) <i>M</i> +2 203 (1,28)
1.10	<i>M</i> 207 (7,60) <i>M</i> +1 208 (0,60) <i>M</i> +2 209 (2,87) <i>M</i> +3 210 (0,20)
1.11	<i>M</i> 201 (13,50) <i>M</i> +1 202 (1,31) <i>M</i> +2 203 (1,28)
1.12	<i>M</i> 100 (100) <i>M</i> +1 101 (7,85) <i>M</i> +2 102 (0,3)
1.13	<i>M</i> 113 (28,6) <i>M</i> +1 114 (2,02) <i>M</i> +2 115 (0,12)

2. Предложите молекулярную и структурную формулы для органического соединения, если в его масс-спектре низкого разрешения содержатся пики (в скобках указаны массовое число и интенсивность пика), приведенные в таблице. Предложите формулы всех фрагментарных ионов.

№	Массовое число и интенсивность пика в скобках	Количество мультиплетов (синглетов) в спектре ПМП
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
2.1	59 (100); 87 (60); 102 (28.5); 103 (1.92); 104 (0.11)	4
2.2	43 (70); 57 (6); 58 (100); 85 (90); 100 (14); 101 (0.94); 102 (0.055)	4
2.3	29 (7); 43 (8); 57 (70); 71 (80); 72 (100); 100 (23.5); 101 (1.58); 102 (0.09)	4
2.4	29 (7); 57 (12); 73 (65); 87 (100); 102 (18.7); 103 (1.26); 104 (0.073)	6
2.5	31 (100); 57 (25); 87 (40); 102 (14.3); 103 (0.97); 104 (0.056)	4
2.6	29 (4); 43 (5); 57 (80); 71 (100); 85 (6); 100 (12); 101 (0.81); 102 (0.047)	4
2.7	57 (82); 85 (100); 100 (15); 101 (1.18); 102 (0.05)	4
2.8	43 (33); 57 (40); 85 (100); 100 (22.5); 101 (1.77); 102 (0.067)	3
2.9	45 (100); 57 (30); 87 (80); 102 (23); 103 (1.55); 104 (0.09)	4
2.10	29 (100); 57 (13); 85 (30); 100 (9.2); 101 (0.62); 102 (0.036)	3

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
2.11	29 (6); 57 (10); 87 (100); 102 (13.5); 103 (0.91); 104 (0.053)	3
2.12	43 (70); 57 (5); 58 (100); 85 (90); 100 (16.7); 101 (1.12); 102 (0.065)	5
2.13	43 (12); 73 (60); 87 (100); 102 (9.6); 103 (0.65); 104 (0.038)	5
2.14	73 (100); 87 (60); 102 (11.50); 103 (0.78); 104 (0.05)	4
2.15	29 (9); 57 (100); 72 (30); 85 (60); 99 (7); 114 (10.00); 115 (0.78); 116 (0.05)	5
2.16	29 (7); 57 (100); 85 (70); 99 (7); 114 (17.80); 115 (1.39); 116 (0.08)	3

3. Для заданных дипептидов напишите реакции модификации перед проведением масс-спектрометрического анализа; рассчитайте массовые числа молекулярного и фрагментарных ионов (включая пики M+1 и M+2) в масс-спектре низкого разрешения.

№ n/n	Дипептид
3.1	триптофанилглицин
3.2	лизилаланин
3.3	глутамилизолейцин
3.4	фенилаланилвалин
3.5	аргинилизолейцин
3.6	лизиларгинин

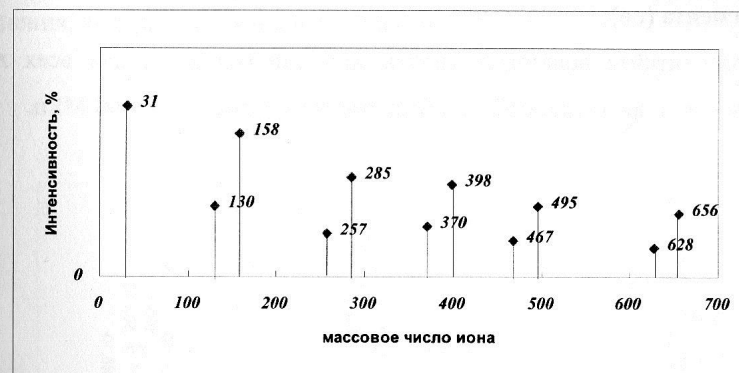
3.7	аланиласпарагиновая кислота
3.8	лизиллейцин
3.9	аргинилвалин
3.10	фенилаланиларгинин
3.11	глутамиллейцин
3.12	глицилтриптофан
3.13	аланиллизин
3.14	изолейцилглутаминовая кислота
3.15	валилфенилаланин
3.16	изолейциларгинин
3.17	аргиниллизин
3.18	аспартилаланин
3.19	лейциллизин
3.20	валиларгинин
3.21	аргинилфенилаланин
3.22	аспартилвалин
3.23	лейцилглутаминовая кислота

## КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### ВАРИАНТ 1

**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $C_2H_5OH$ ,  $HCl$ ,  $O_2$ .

**Задача 3.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Сер-Лей-Вал-Про-Фен.

**Задача 4.** Для спиновой системы  $A_3M_1X_2$  определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Представьте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1мм = 2 Гц, интегральная интен-

сивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1$  м.д.,  $\delta_B = 2$  м.д.,  $\delta_X = 3$  м.д.;  $j_{AM} = 2$  Гц,  $j_{AX} = 4$  Гц,  $j_{MX} = 3$  Гц.

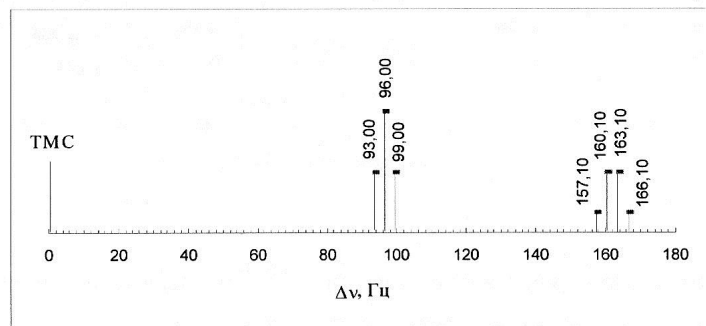
**Задача 5.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;

б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;

в) обоснуйте и предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);

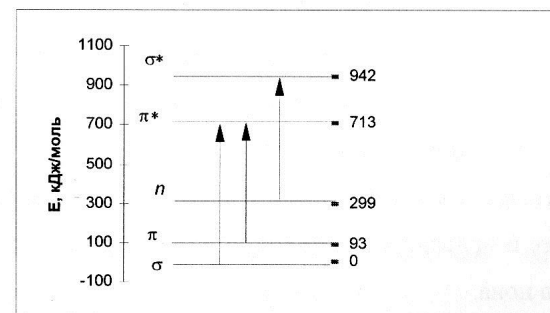
г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра после повышения рабочей частоты спектрометра до 100 МГц.



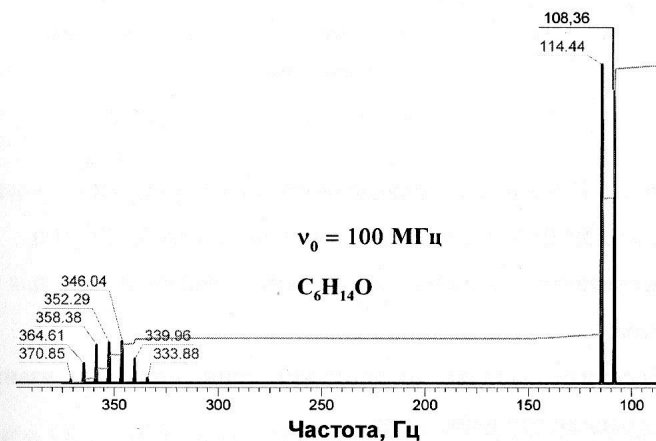
**Задача 6**

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме (см. рис. ниже) электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.

2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзороного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

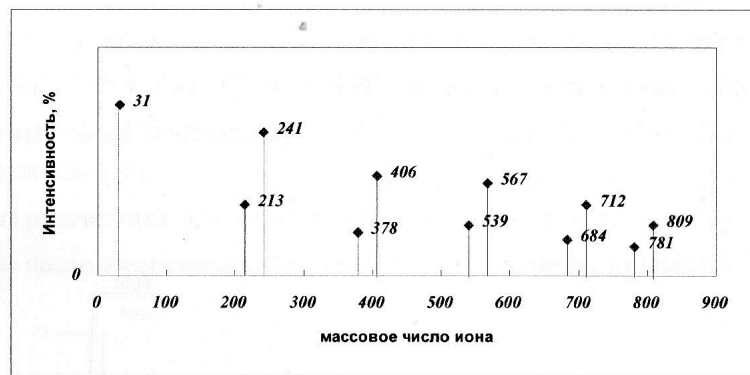


**Задача 8.** Какие изменения могут наблюдаться в электронном спектре поглощения водного раствора белка при его нагревании? Ответ мотивируйте.

## ВАРИАНТ 2

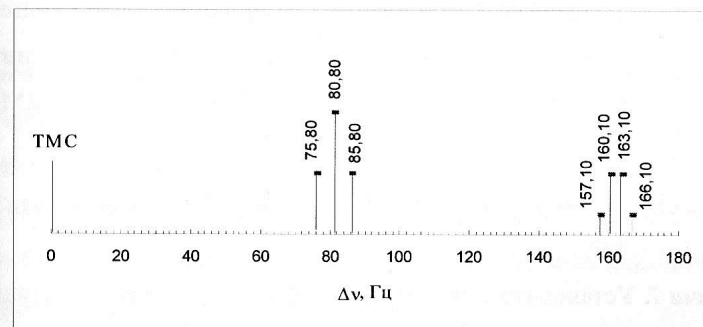
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



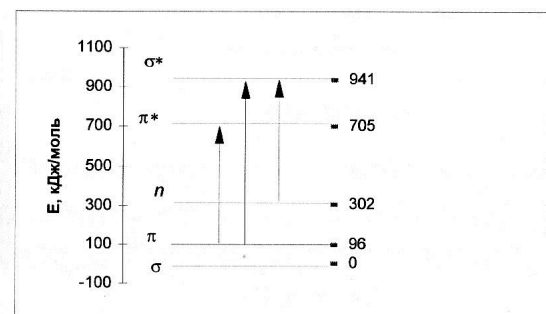
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 100 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента(ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе к рабочей частоте спектрометра 200 МГц.



### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $C_2H_5COOH$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ .

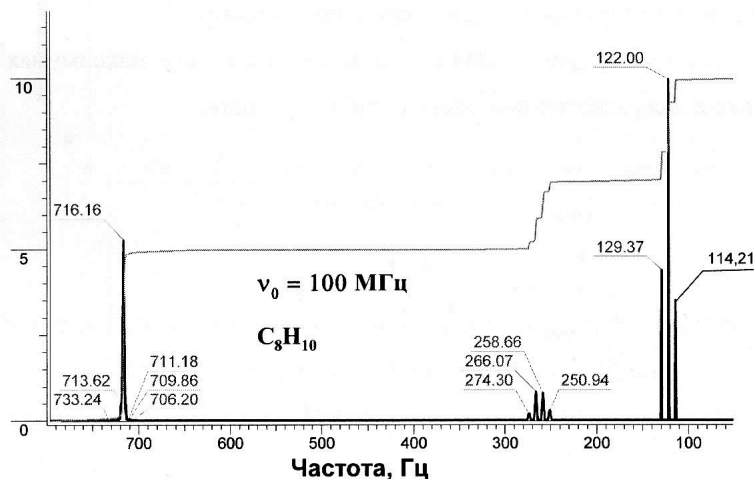
**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Лиз-Гис-Фен-Мет-Про.

**Задача 6.** Для спиновой системы  $A_3M_2X_1$  графическим способом рассчитайте мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1мм = 2 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1,5$  м.д.,  $\delta_B = 2,3$  м.д.,  $\delta_X = 4,3$  м.д.;  $J_{AM} = 2$  Гц.,  $J_{AX} = 3$  Гц.,  $J_{MX} = 4$  Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

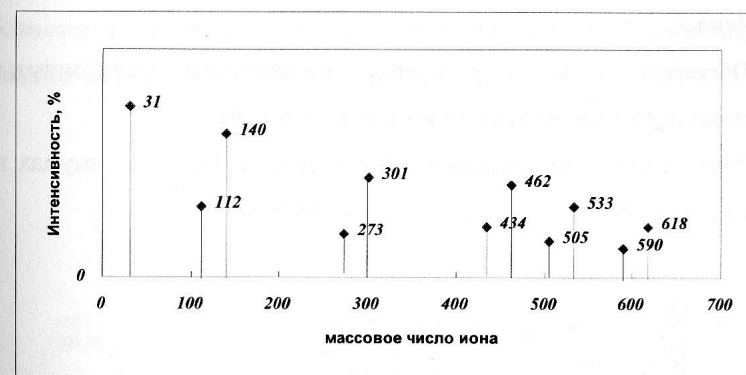


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 1.

### ВАРИАНТ 3

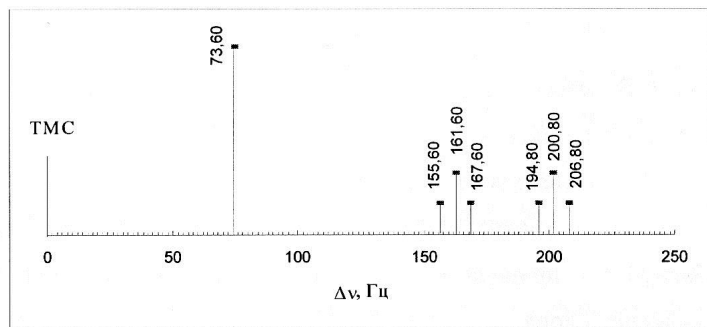
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



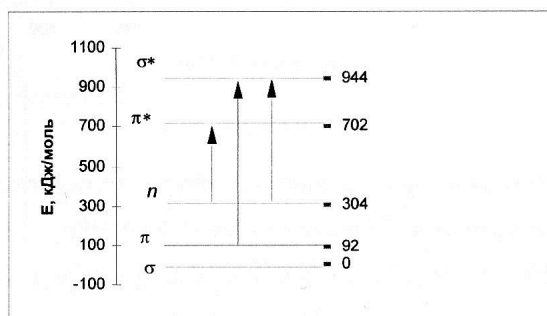
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 300 МГц.



### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными;
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

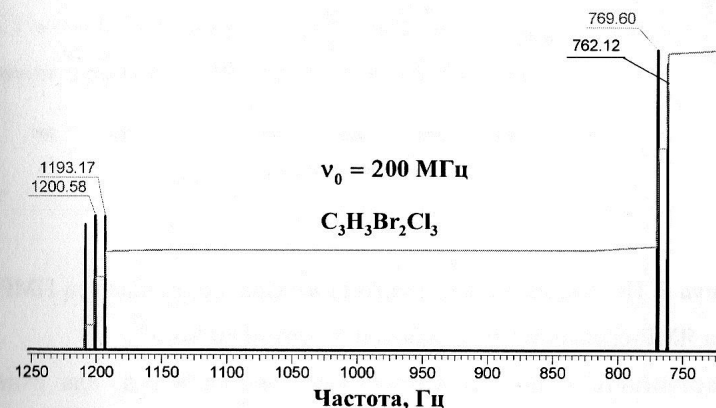
**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Про-Фен-Фен-Гли-Ала.

**Задача 6.** Для спиновой системы  $\text{A}_2\text{M}_3\text{X}_1$  графическим способом рассчитайте мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1 мм = 2 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1$  м.д.,  $\delta_B = 3$  м.д.,  $\delta_X = 5$  м.д.;  $j_{AM} = 3$  Гц.,  $j_{AX} = 2$  Гц.,  $j_{MX} = 4$  Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.



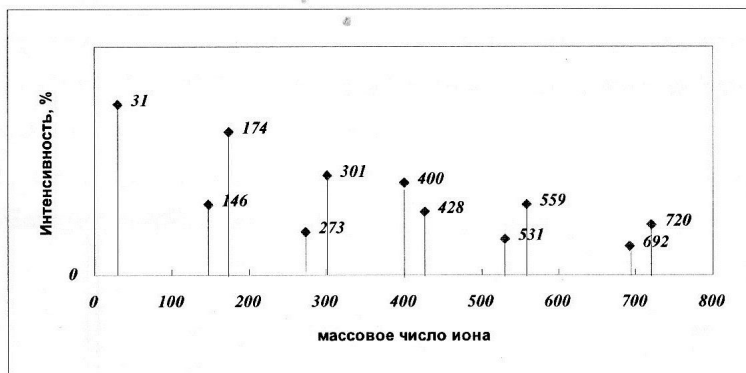
**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 2.



### ВАРИАНТ № 4

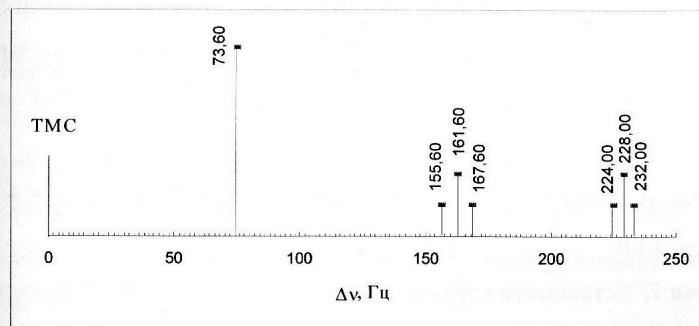
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных:

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона



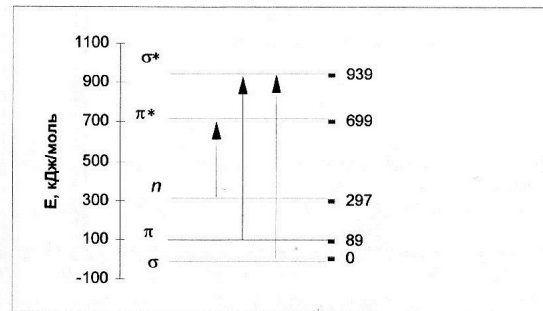
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 400 МГц.



### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии: N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

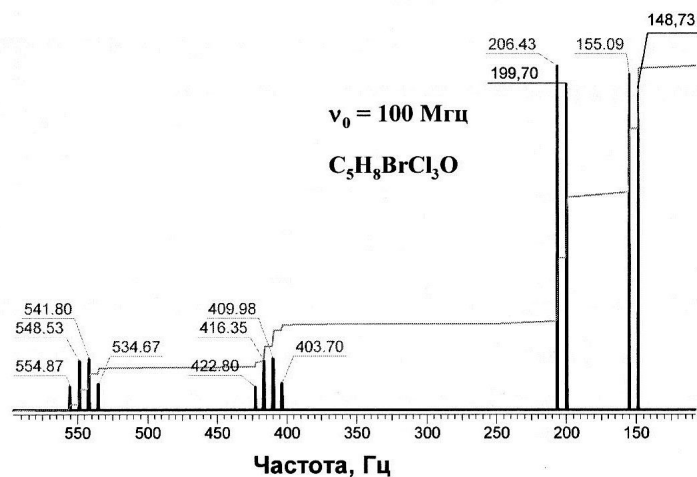
**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Цис-Лей-Лей-Цис-Фен.

**Задача 6.** Для спиновой системы A<sub>1</sub>M<sub>3</sub>X<sub>3</sub> графическим способом рассчитайте мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1 мм = 2 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1$  м.д.,  $\delta_B = 2,8$  м.д.,  $\delta_X = 3,5$  м.д.;  $j_{AM} = 4$  Гц.,  $j_{AX} = 5$  Гц.,  $j_{MX} = 3$  Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

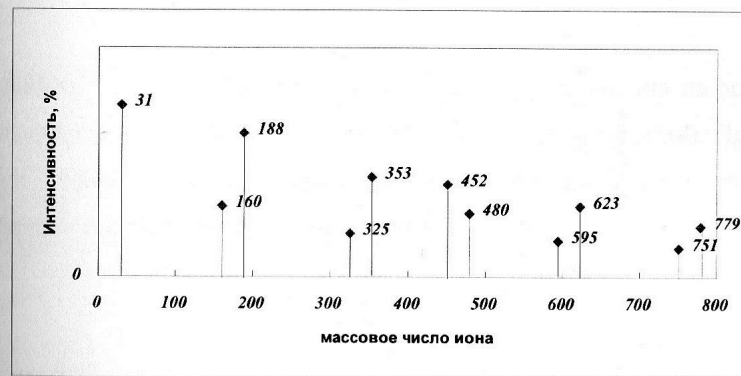


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 2.

## ВАРИАНТ 5

**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных:

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $F_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5Cl$ .

**Задача 3.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Мет-Гис-Лей-Асп-Асп.

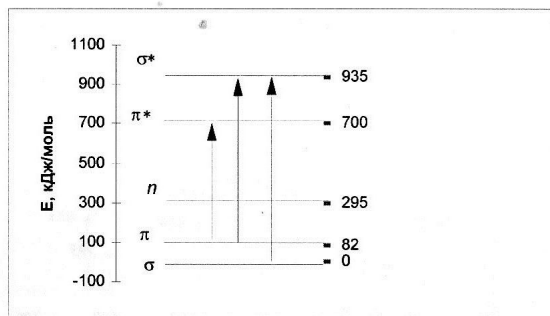
**Задача 4.** Для спиновой системы  $A_1M_1X_2$  графическим способом рассчитайте мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1 мм = 2 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1,2$  м.д.,  $\delta_B = 2,2$  м.д.,  $\delta_X = 5,3$  м.д.;  $j_{AM} = 2$  Гц.,  
 $j_{AX} = 4$  Гц.,  $j_{MX} = 5$  Гц.

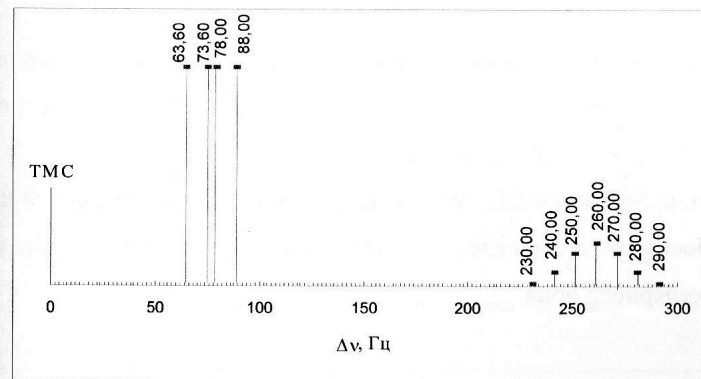
**Задача 5**

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.

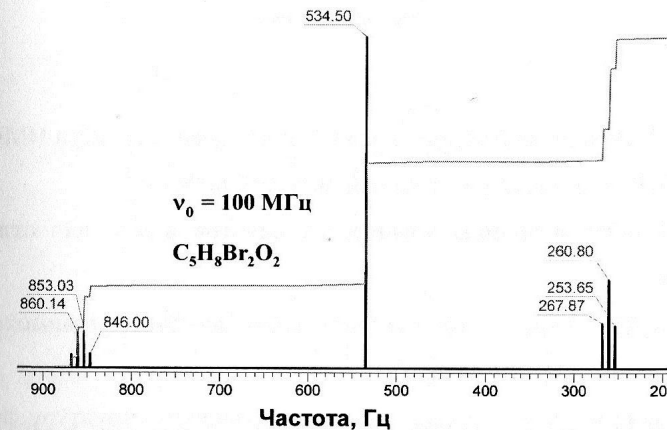


**Задача 6.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 500 МГц.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

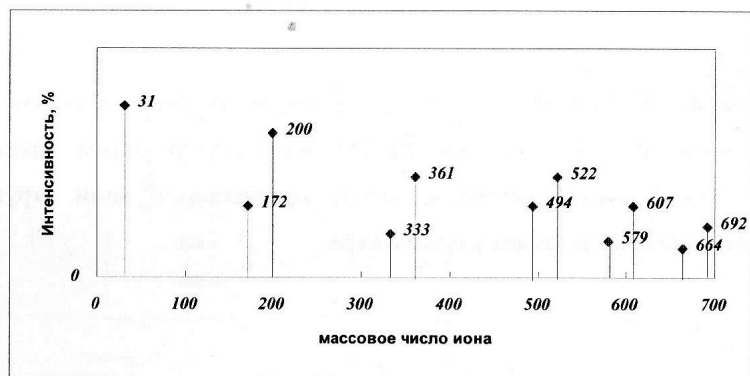


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен  $3/2$ .

## ВАРИАНТ 6

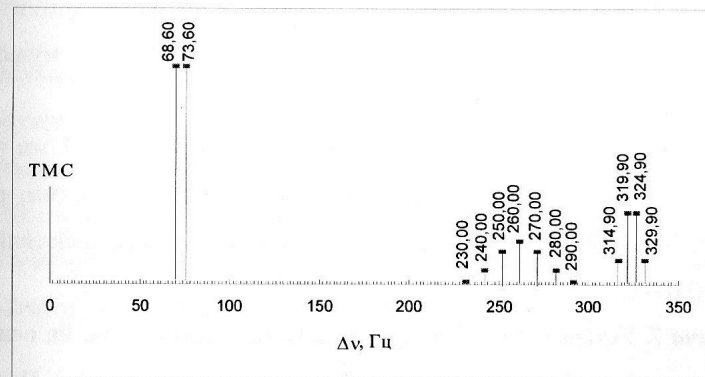
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона



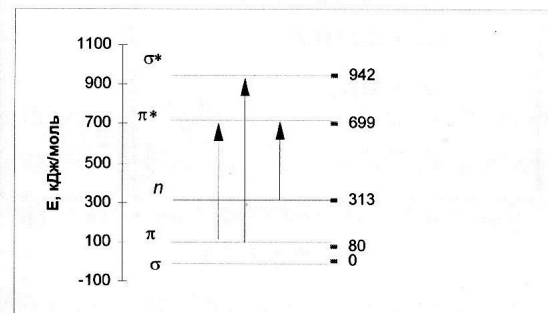
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 600 МГц.



### Задача 3

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



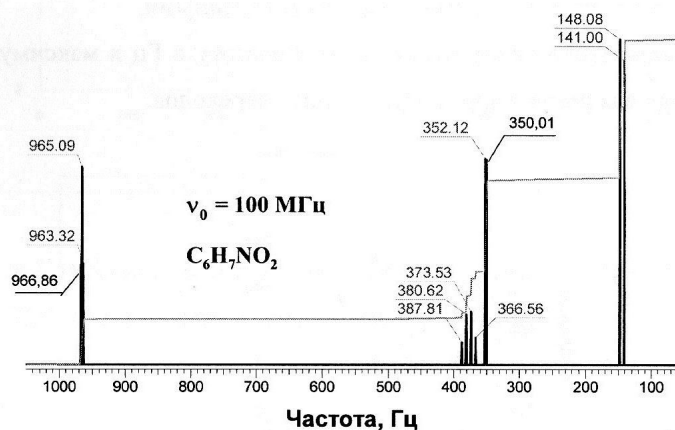
**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии: HF, CH<sub>3</sub>I, Br<sub>2</sub>.

**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Глу-Фен-Фен-Ала-Ала.

**Задача 6.** Для соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCHClCH}_3$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплеттах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота прибора – 80 МГц, константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 1, 5 Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

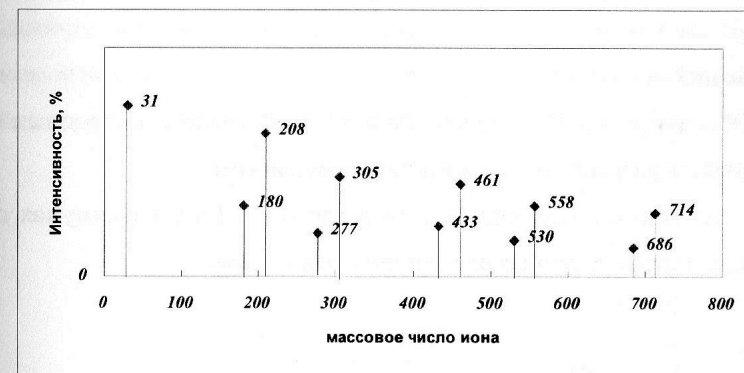


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 3.

## ВАРИАНТ 7

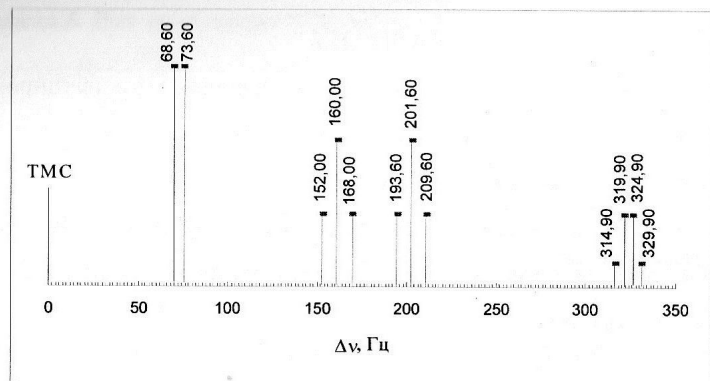
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона



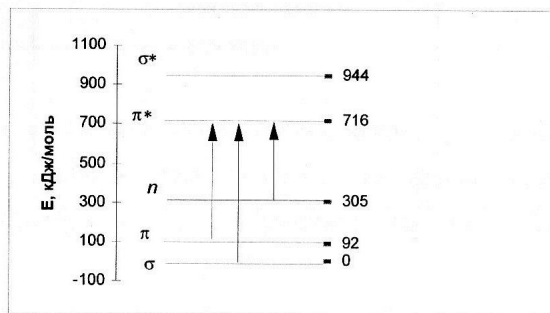
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 750 МГц.



### Задача 3

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



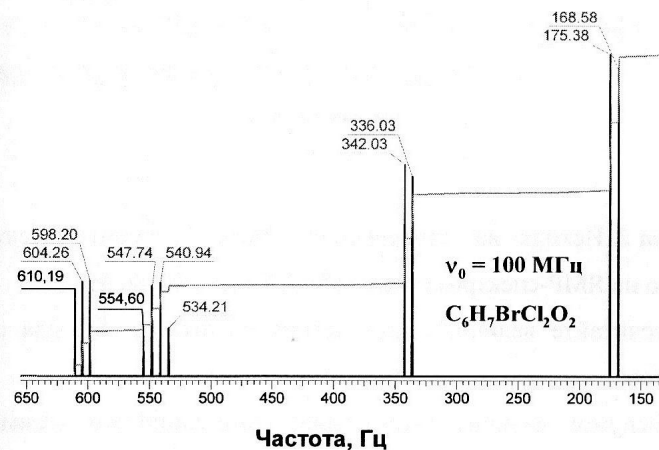
**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Br}_2$ .

**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Гис-Про-Асп-Про-Асп.

**Задача 6.** Для соединения  $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CHCl}_2)\text{OCONHBrCH}_3$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2, 4, 7 Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

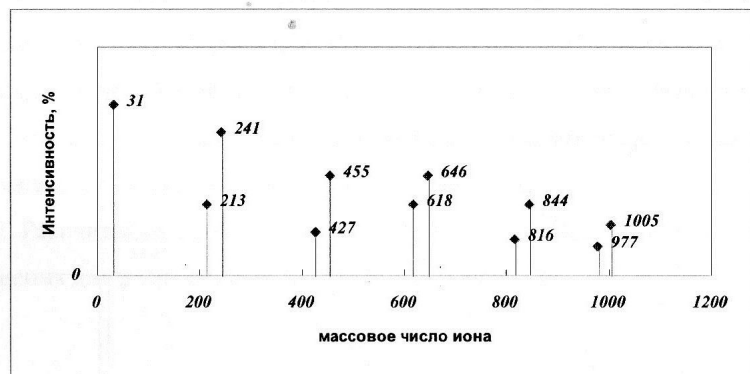


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 3.

## ВАРИАНТ 8

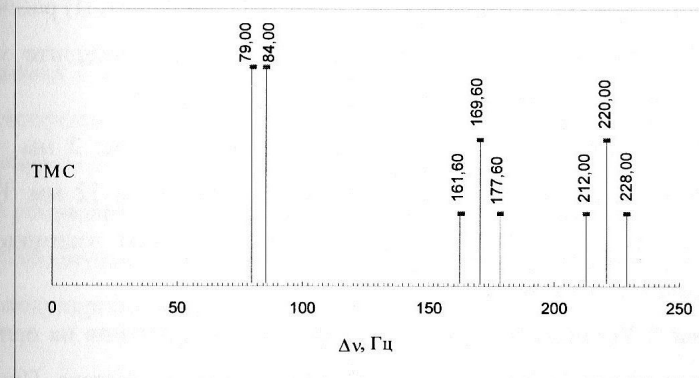
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



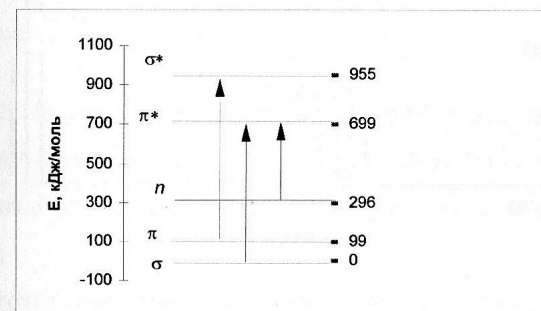
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 120 МГц.



### Задача 3

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



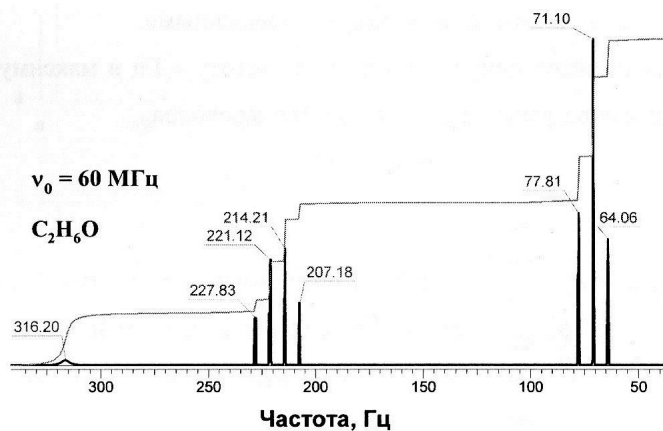
**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Br}_2$ .

**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Лиз-Три-Тир-Лиз-Фен.

**Задача 6.** Для соединения  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OSOCNICH}_3$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2, 6 Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

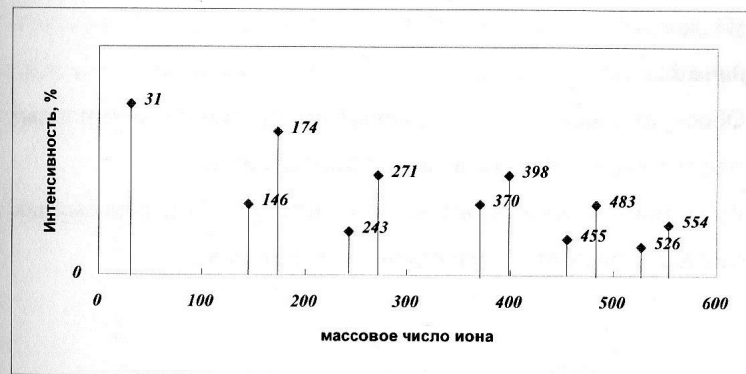


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 1/2.

## ВАРИАНТ 9

**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

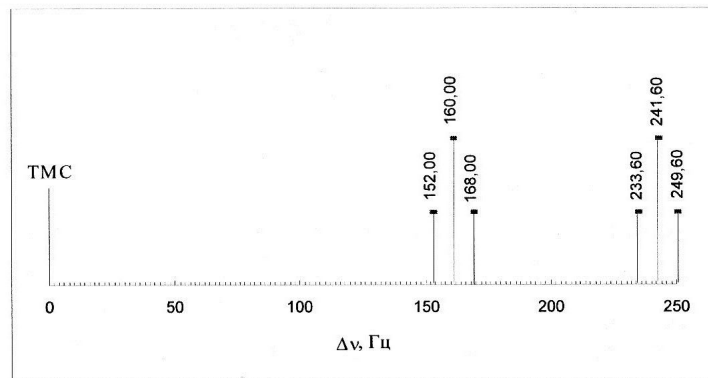
- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

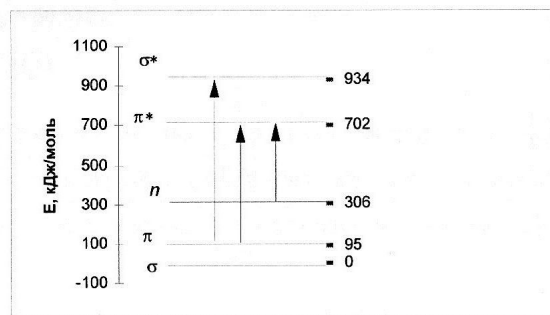
- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 200 МГц.





### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



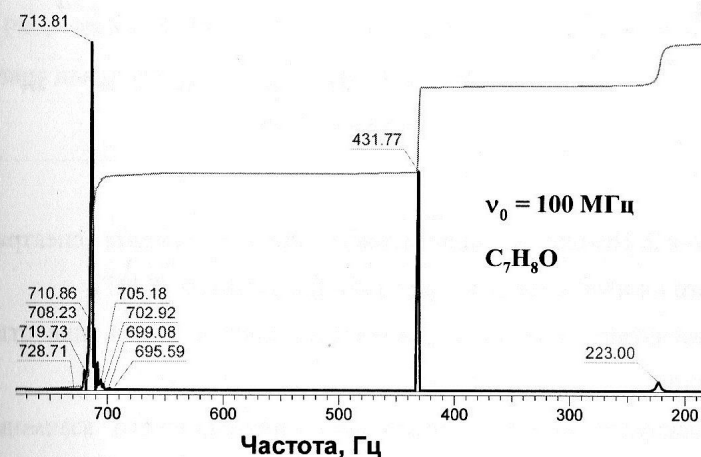
**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $O_2$ ,  $C_2H_5COOCH_3$ ,  $C_2H_3Cl$ .

**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Цис-Про-Лей-Ала-Гли.

**Задача 6.** Для соединения  $HOOCCH_2CH(CH_2Cl)COOCH(CH_3)_2$  (I) считайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 1, 2, 3 Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

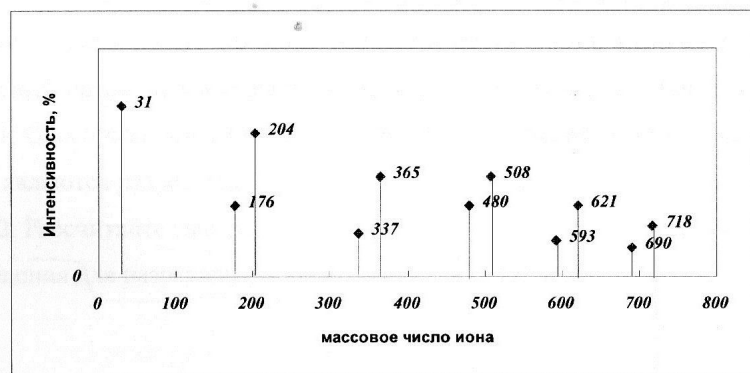


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 1/2.

## ВАРИАНТ 10

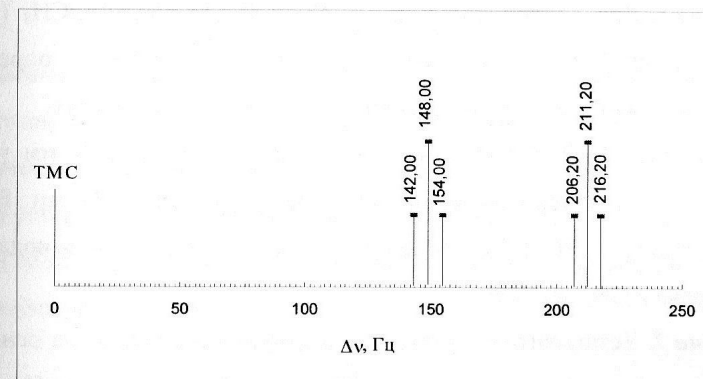
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



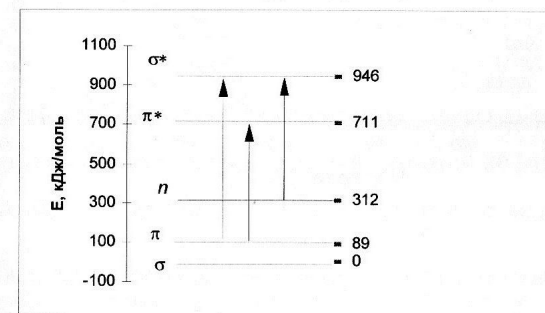
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 300 МГц.



### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



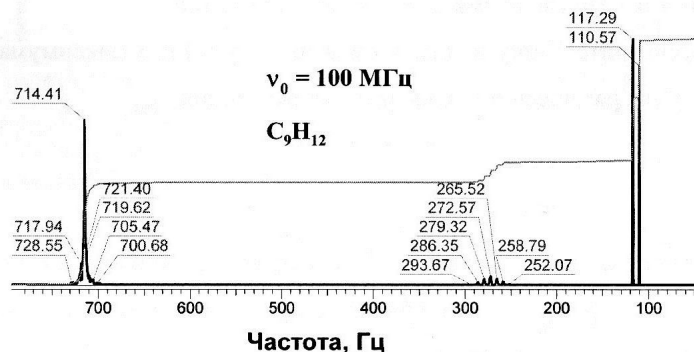
**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $O_2$ ,  $C_2H_5Br$ ,  $H_2$ ,  $C_2H_6$ .

**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Фен-Фен-Асп-Вал-Про.

**Задача 6.** Для соединения  $C_6H_5CH(NO_2)CH_2COCH(OCH_3)CH_3$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2, 5 Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

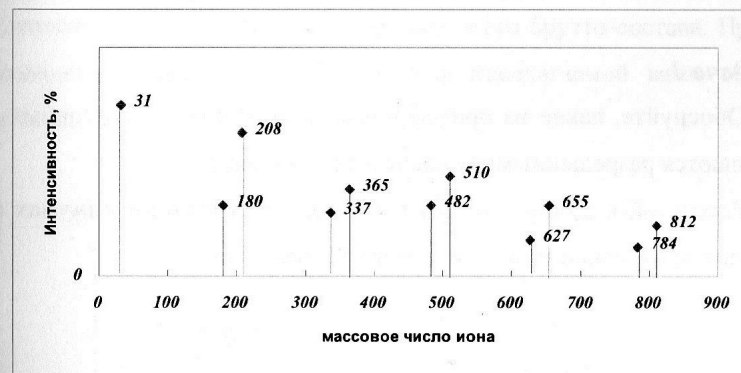


**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен  $7/2$ .

## ВАРИАНТ 11

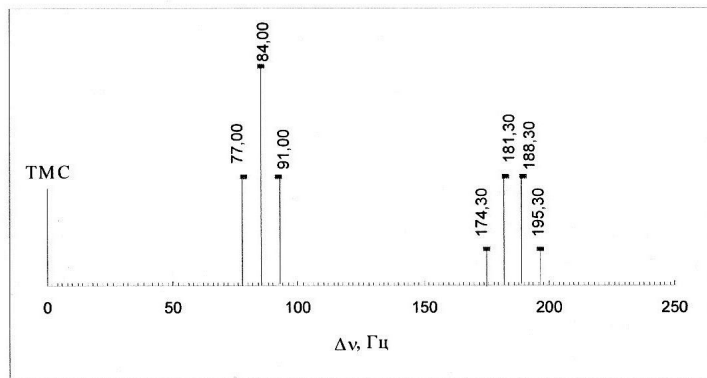
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



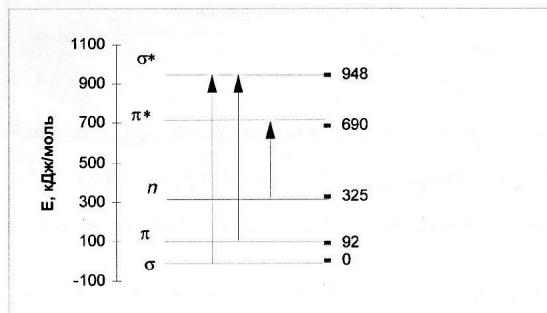
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 100 МГц.



### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



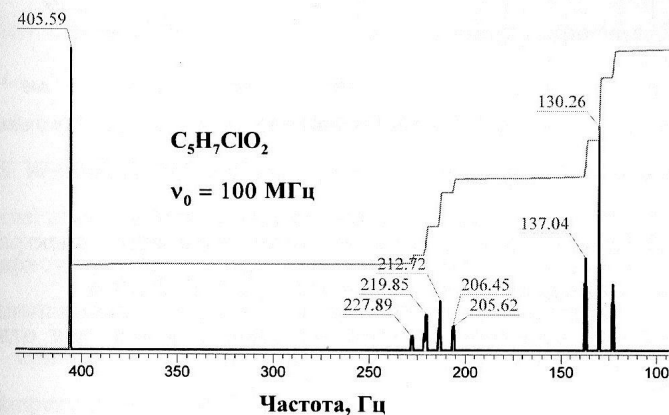
**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $C_2H_5OH$ ,  $HCl$ ,  $O_2$ .

**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Гис-Глу-Мет-Мет-Глу.

**Задача 6.** Для соединения  $ОНССН_2СН_2N(СНСІСН_3)_2$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 3, 2, 5 Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

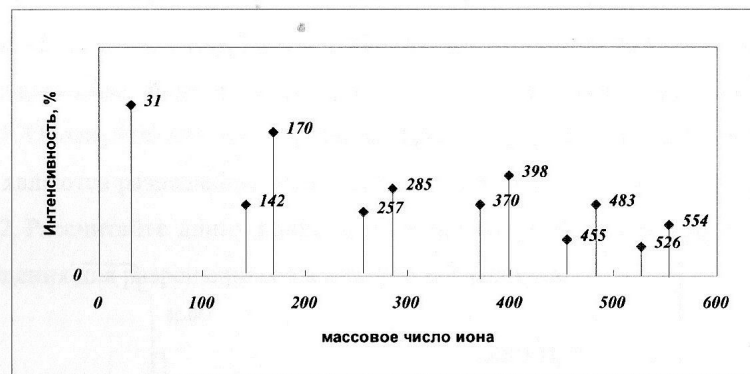


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным 1/2 во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

## ВАРИАНТ № 12

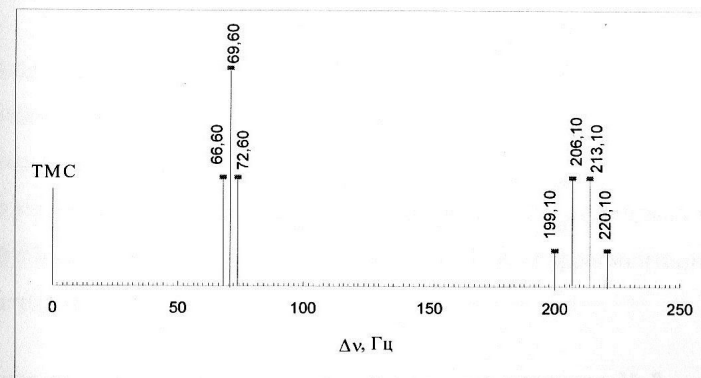
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 200 МГц.



**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $C_2H_5COOH$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ .

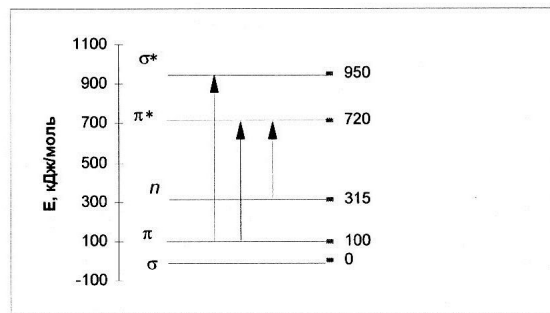
**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Лей-Сер-Вал-Ала-Гли.

**Задача 5.** Для соединения  $NCCH_2CHBrOCH(NO_2)CH(CN)CHO$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

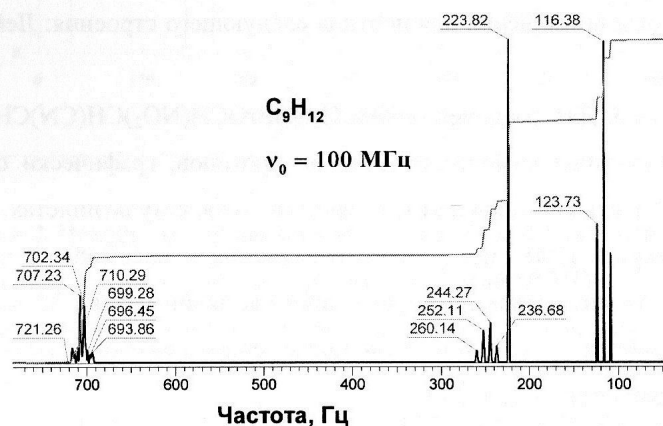
Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 1, 4, 3 Гц.

### Задача 6

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

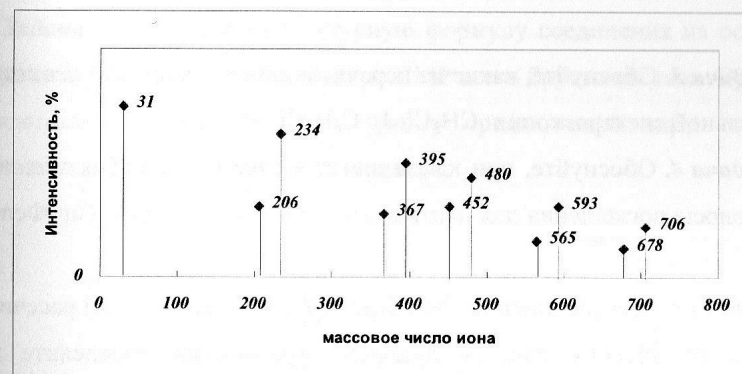


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным  $3/2$  во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

## ВАРИАНТ 13

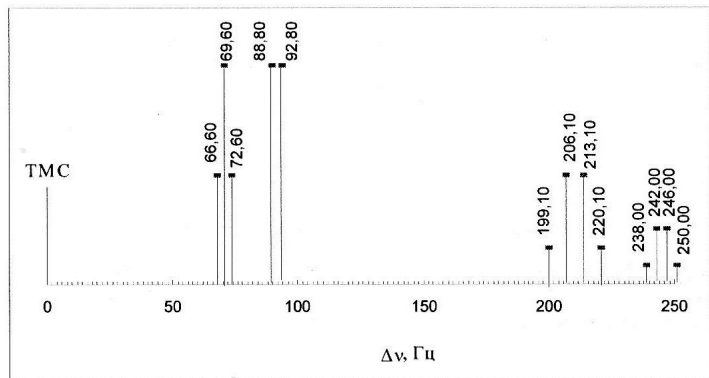
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 300 МГц.



**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Тир-Фен-Ала-Вал-Вал.

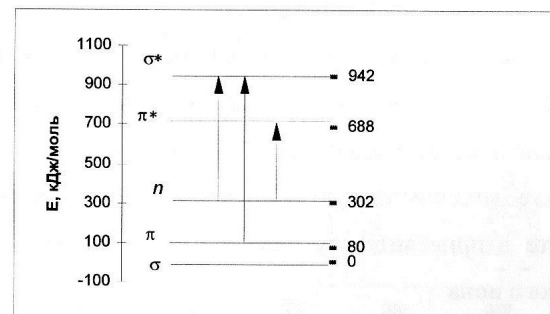
**Задача 5.** Для соединения  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CHCl}_2)\text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 1, 2, 5 Гц.

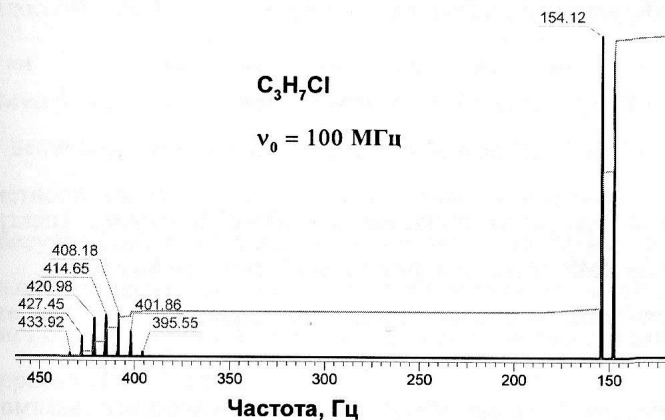
**Задача 6**

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.

2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

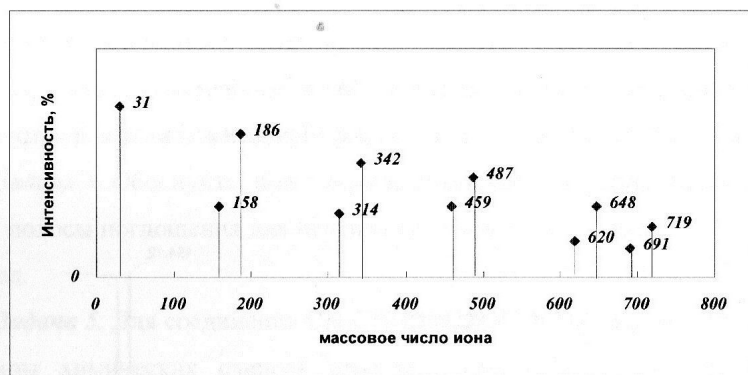


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным 3/2 во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

## ВАРИАНТ 14

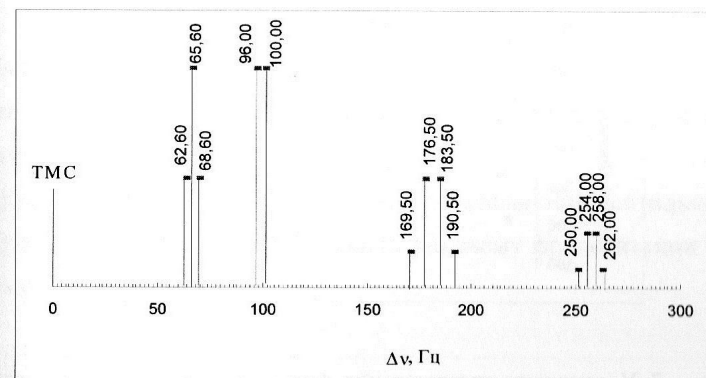
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 400 МГц.



**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Асп-Асн-Мет-Фен-Гли.

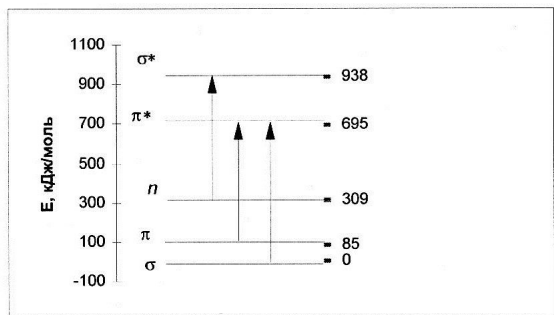
**Задача 5.** Для соединения  $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2, 5 Гц.

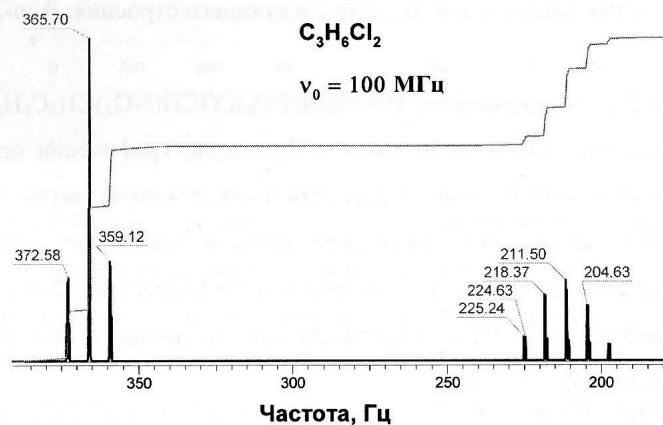
### Задача 6

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.





**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

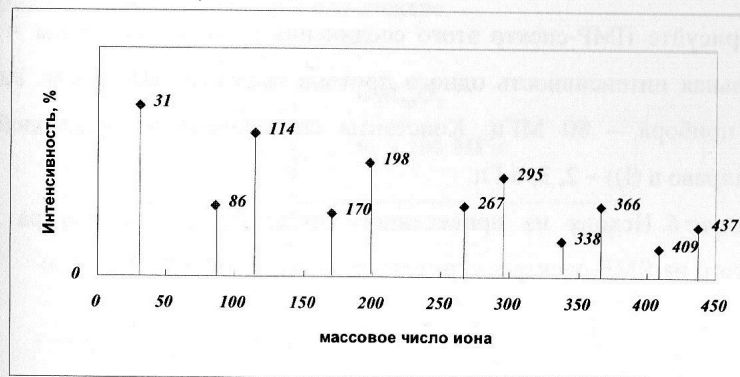


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным 1 во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

### ВАРИАНТ 15

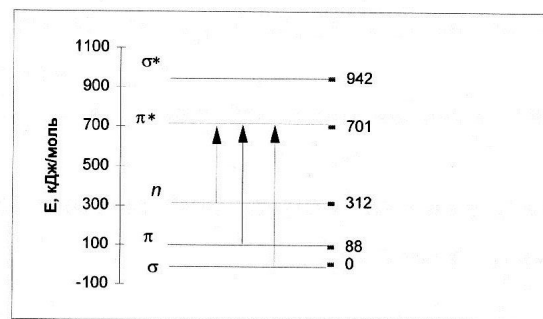
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона



### Задача 2

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



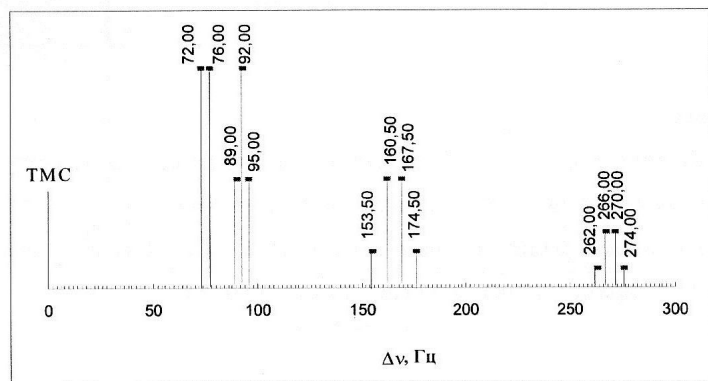
**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $F_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5Cl$ .

**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Гли-Ала-Про-Гли-Гли.

**Задача 5.** Для соединения  $ОНССН_2СН_2N(CH_2СН_3)_2$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2, 3, 6 Гц.

**Задача 6.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц



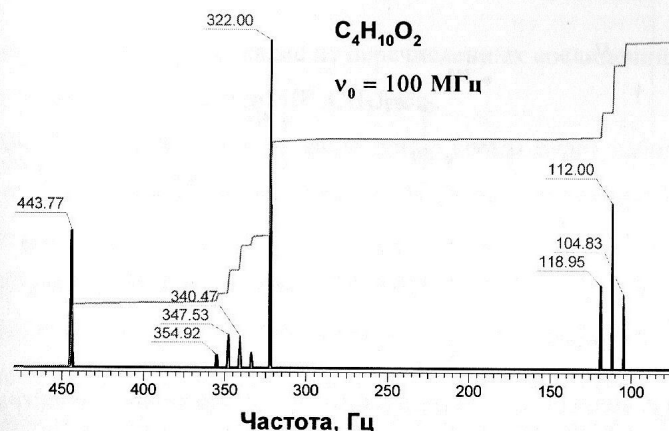
а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;

б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;

в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);

г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 500 МГц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

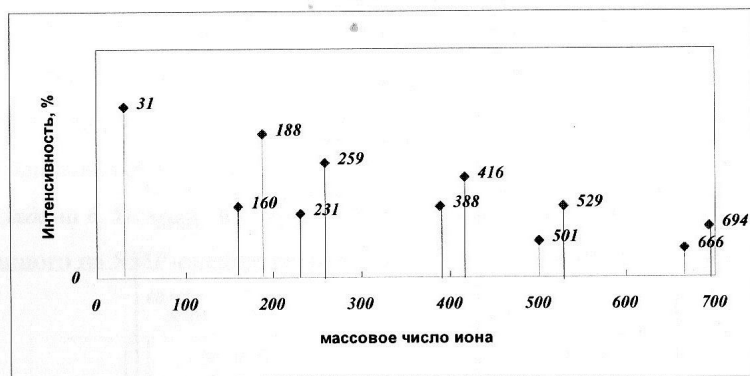


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным  $5/2$  во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

## ВАРИАНТ 16

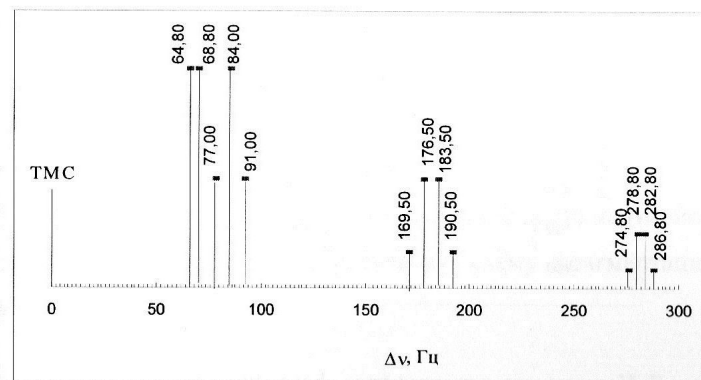
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 600 МГц.



**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии: HF, CH<sub>3</sub>J, Br<sub>2</sub>.

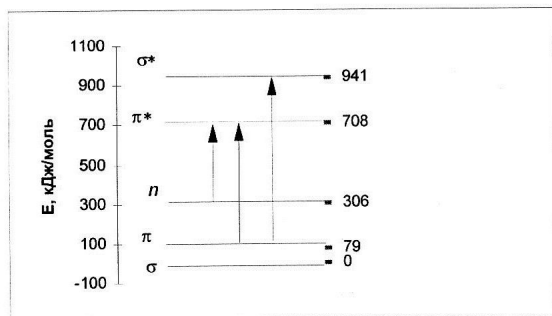
**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Мет-Гли-Глу-Вал-Гис.

**Задача 5.** Для соединения  $\text{ОНССН}(\text{СН}_3)_2\text{СНСОСНСИСН}_3$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

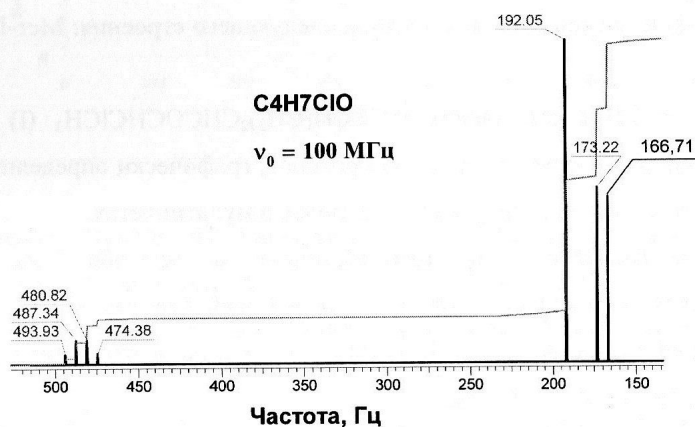
Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2, 3, 5 Гц.

### Задача 6

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

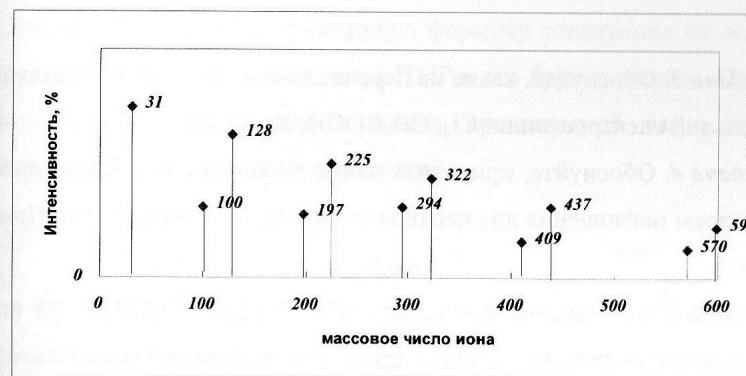


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным 2 во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

## ВАРИАНТ 17

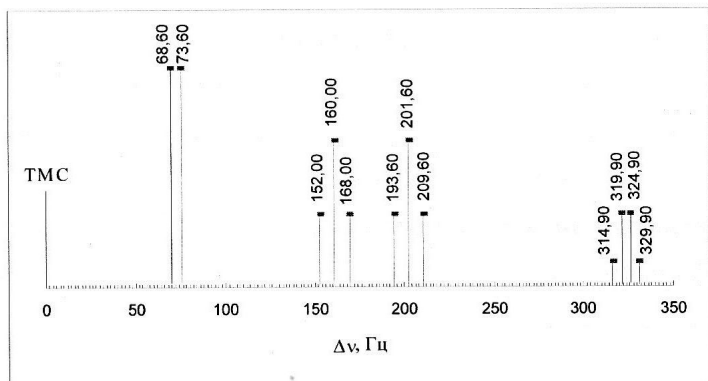
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц:

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 750 МГц.



**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{Br}_2$ .

**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Ала-Про-Про-Сер-Фен.

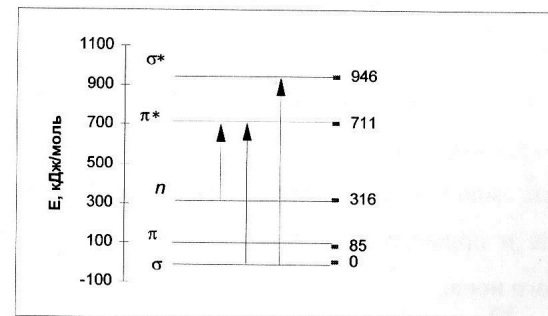
**Задача 5.** Для соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOSH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{Br}$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетях.

Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 1, 2, 5 Гц.

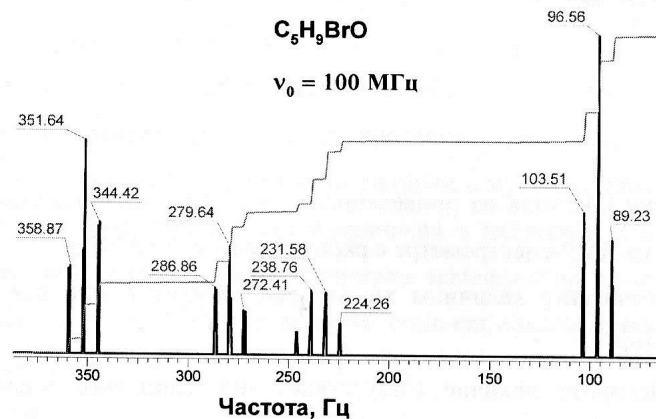
**Задача 6**

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.

2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

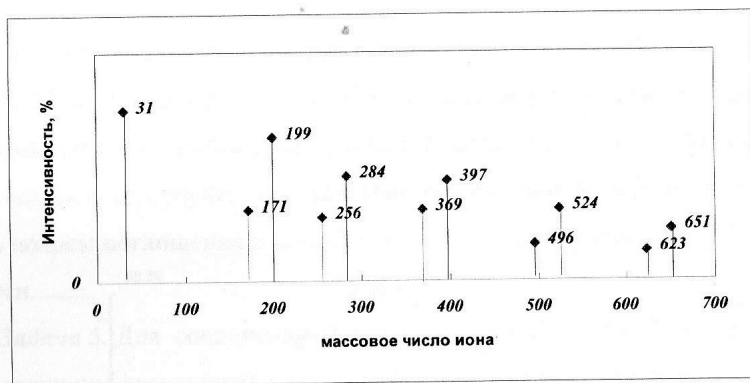


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным  $7/2$  во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

## ВАРИАНТ 18

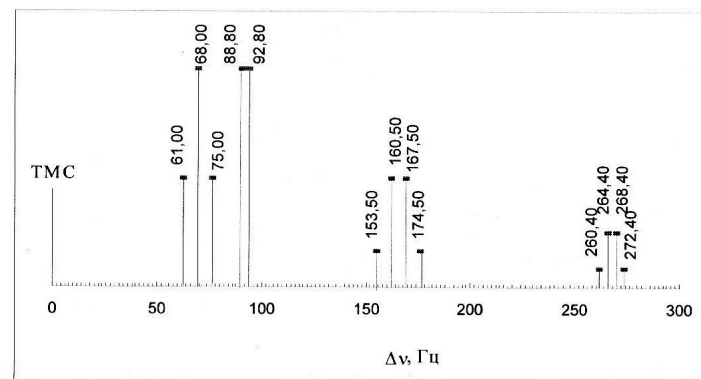
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 120 МГц.



**Задача 3.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $C_2H_5OH$ ,  $N_2$ ,  $CH_3COOH$ ,  $Br_2$ .

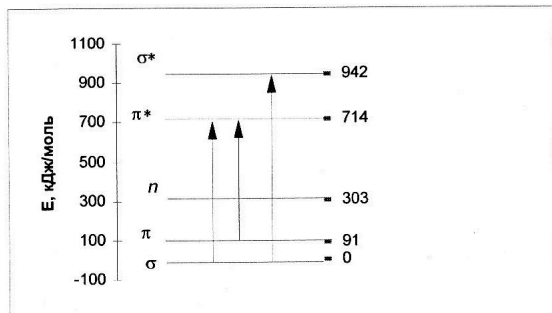
**Задача 4.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Асн-Ала-Вал-Лей-Лей.

**Задача 5.** Для соединения  $C_6H_5CH(NO_2)COCH(CH_3)OCH_3$  (I) рассчитайте величины химических сдвигов протонов, графически определите мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетях.

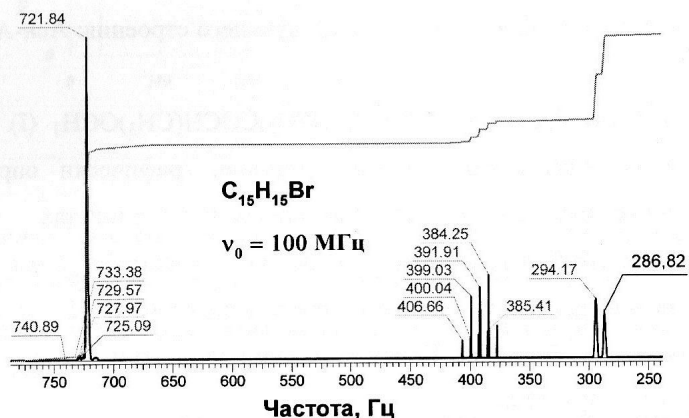
Нарисуйте ПМР-спектр этого соединения в масштабе: 2 мм = 1 Гц. Интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм. Рабочая частота прибора – 80 МГц. Константы спин-спинового взаимодействия (слева направо в (I)) – 2 Гц.

### Задача 6

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.

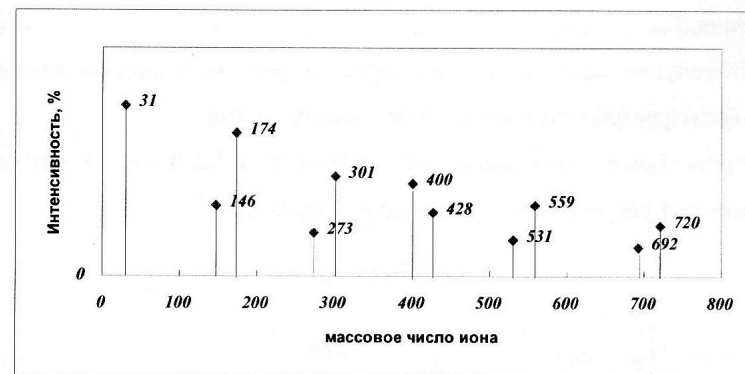


**Задача 8.** Рассчитайте число разрешенных ориентаций ядра с суммарным спином равным  $7/2$  во внешнем магнитном поле. Определите допустимые значения величины проекции вектора собственного магнитного момента этого ядра ( $\mu$ ) на направление вектора напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ .

**ВАРИАНТ № 19**

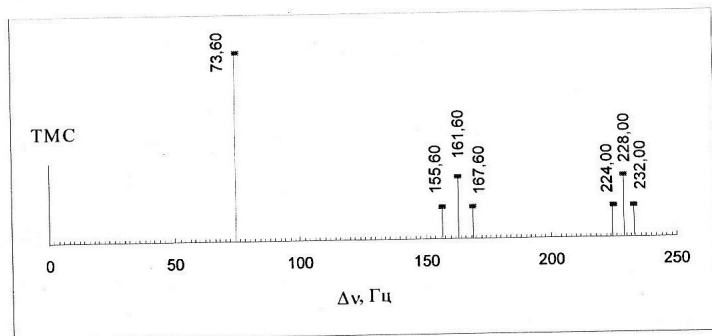
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



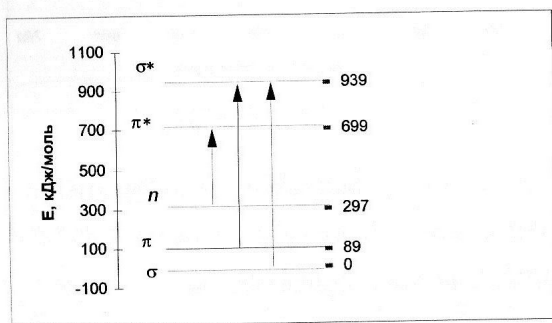
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 400 МГц.



### Задача 3

1. Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
2. Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .

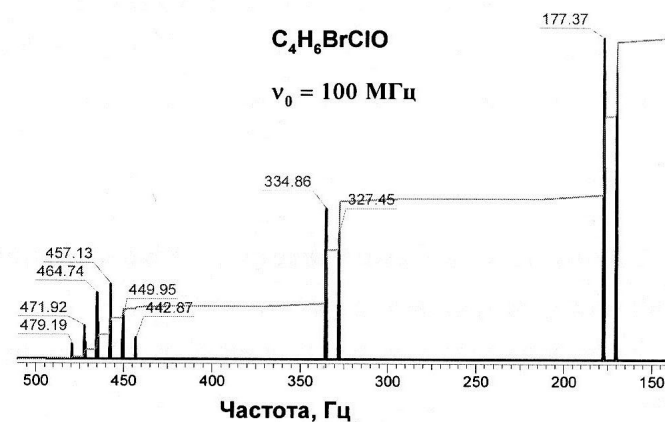
**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Цис-Лей-Лей-Цис-Фен.

**Задача 6.** Для спиновой системы  $A_2M_2X_2$  графическим способом рассчитайте мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1 мм = 2 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1$  м.д.,  $\delta_B = 2,8$  м.д.,  $\delta_X = 3,5$  м.д.;  $j_{AM} = 4$  Гц,  $j_{AX} = 5$  Гц,  $j_{MX} = 3$  Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.



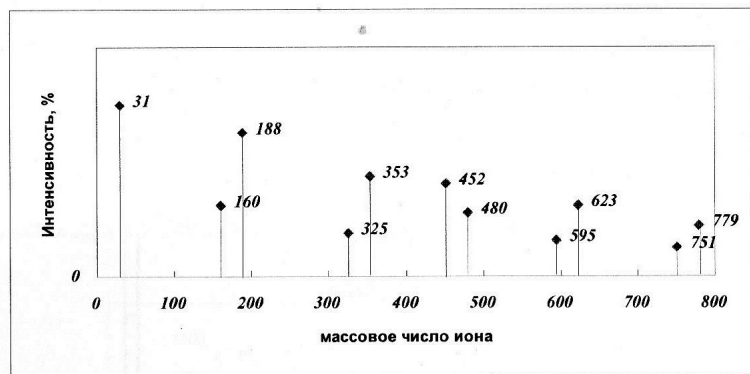
**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен 2.



## ВАРИАНТ 20

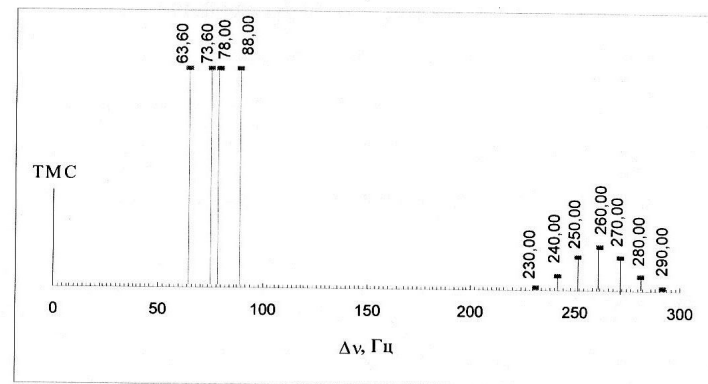
**Задача 1.** В масс-спектре низкого разрешения модифицированного (перметилированного) пептида наблюдаются приведенные на рисунке характеристические пики. Исходя из этих данных

- а) установите аминокислотную последовательность пептидной цепи;
- б) обоснуйте и приведите ступенчатую схему фрагментации первичного молекулярного иона.



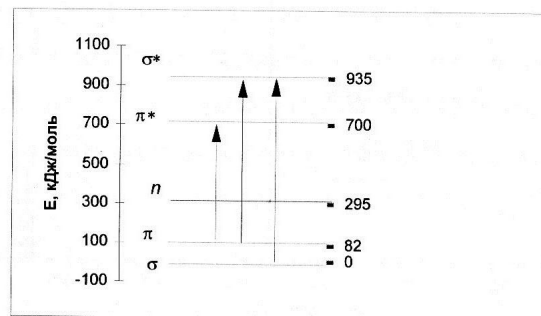
**Задача 2.** Исходя из приведенного ниже фрагмента спектра ПМР, записанного на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 80 МГц

- а) рассчитайте величины химических сдвигов в м.д. для отдельных мультиплетов;
- б) обоснуйте наличие (отсутствие) спин-спинового взаимодействия между отдельными группами ядер;
- в) предложите наиболее вероятную молекулярную структуру фрагмента (ов);
- г) рассчитайте величины химических сдвигов в Гц для всех линий спектра при переходе в магнитное поле с частотой 500 МГц.



### Задача 3

- Обоснуйте, какие из приведенных на диаграмме электронных переходов являются разрешенными, а какие запрещенными.
- Рассчитайте длину волны в нм и частоту в Гц в максимумах полос поглощения для разрешенных электронных переходов.



**Задача 4.** Обоснуйте, какие из перечисленных соединений неактивны в колебательной спектроскопии:  $F_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5Cl$ .

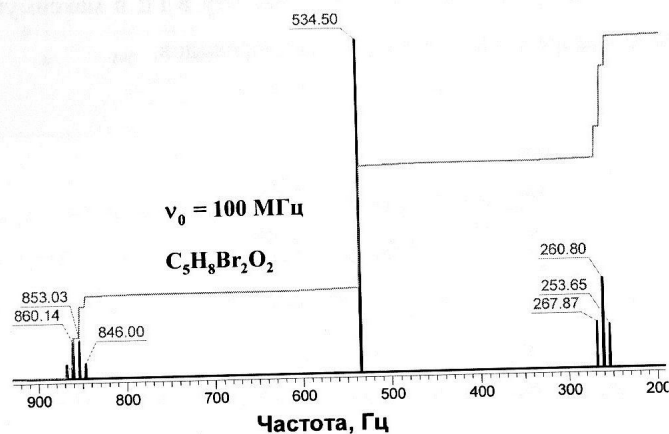
**Задача 5.** Обоснуйте, при какой длине волны будет наблюдаться максимум полосы поглощения для пептида следующего строения: Мет-Гис-Лей-Асп-Асн.

**Задача 6.** Для спиновой системы  $A_2M_2X_1$  графическим способом рассчитайте мультиплетности сигналов и интенсивности полос в мультиплетах.

Нарисуйте спектр ПМР этой системы на миллиметровой бумаге в шкале Гц, приняв следующие масштабы: 1 мм = 2 Гц, интегральная интенсивность одного протона эквивалентна 32 мм, рабочая частота ЯМР-спектрометра – 80 МГц.

Исходные данные:  $\delta_A = 1,2$  м.д.,  $\delta_B = 2,2$  м.д.,  $\delta_X = 5,3$  м.д.;  $J_{AM} = 2$  Гц,  $J_{AX} = 4$  Гц,  $J_{MX} = 5$  Гц.

**Задача 7.** Установите структурную формулу соединения на основании приведенного ниже обзорного спектра ПМР и его брутто-состава. Приведите все возможные доказательства в пользу предлагаемой вами структуры соединения, которые имеются в его спектре.



**Задача 8.** Рассчитайте величину минимального угла наклона ( $\theta$ ) вектора магнитного момента ядра относительно вектора напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), если суммарный спин ядра равен  $3/2$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Приготовление стандартных растворов для калибровки спектрофотометров (по Бабко, Пилипенко)

**1. Раствор хромата калия.** Растворить 0,04 г  $K_2CrO_4$  в 0,05 н. растворе КОН. Перенести раствор в мерную колбу ёмкостью 1 л и разбавить до метки тем же раствором щёлочи. Раствор перемешать и применять нефiltroванным.

**2. Раствор сульфата кобальта-аммония.** Навеску сульфата кобальта-аммония  $CoSO_4 \cdot 6H_2O$  (14,481 г) поместить в стакан и залить дистиллированной водой, к которой прибавлено 10,0 мл серной кислоты ( $d = 1,835$  г/мл). После растворения навески раствор перенести в мерную колбу ёмкостью 1 л, разбавить дистиллированной водой до метки и перемешать. Применять нефiltroванным.

**3. Раствор сульфата меди.** Навеску сульфата меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в количестве 20,00 г поместить в стакан и залить дистиллированной водой, к которой прибавлено 10,0 мл серной кислоты ( $d = 1,835$  г/мл). После растворения навески раствор перенести в мерную колбу ёмкостью 1 л и разбавить дистиллированной водой до метки. Раствор перемешать и применять нефiltroванным.

Таблица 1

## Оптическая плотность стандартных растворов (толщина слоя 1см)

Длина волны, нм	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Длина волны, нм	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
215	1,4318	—	—	440	0,0535	0,0522	0,0012
220	0,4559	—	—	450	0,0325	0,0730	0,0011
225	0,2218	—	—	460	0,0173	0,1031	0,0011
230	0,1675	—	—	470	0,0083	0,1213	0,0012
235	0,2076	—	—	480	0,0035	0,1349	0,0014
240	0,2993	—	—	490	0,0009	0,1472	0,0018
245	0,3893	—	—	491,6 (Hg)	—	0,1497	0,0019
250	0,4962	—	—	500	—	0,1635	0,0026
255	0,5719	—	—	501,6 (He)	—	0,1661	0,0028
260	0,6345	—	—	510	—	0,1742	0,0011
265	0,6968	—	—	520	—	0,1689	0,0135
270	0,7447	—	—	530	—	0,1452	0,0155
275	0,7620	—	—	540	—	0,1113	0,0219
280	0,7235	—	—	546,1 (Hg)	—	0,0910	0,0292
285	0,5952	—	—	550	—	0,0775	0,0368
290	0,4295	—	—	560	—	0,0496	0,0390
295	0,2782	—	—	570	—	0,0308	0,0487
300	0,1518	—	—	578 (He)	—	0,0219	0,0518
305	0,0809	—	—	580	—	0,0207	0,0680
310	0,0458	—	—	587,6 (He)	—	0,0167	0,0885
315	0,0434	—	—	590	—	0,0158	0,1125
320	0,0620	—	—	600	—	0,0137	0,1430
325	0,0915	—	—	610	—	0,0124	0,0038
330	0,1475	—	—	620	—	0,0115	0,0055
335	0,2187	—	—	630	—	0,0112	0,0079

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
340	0,3143	—	—	640	—	0,0110	0,1800
345	0,4202	—	—	650	м	0,0105	0,2240
350	0,5528	0,0038	0,0090	660	—	0,0097	0,2740
355	0,6948	—	—	667,8	—	0,0089	0,3190
360	0,8297	0,0040	0,0063	670	—	0,0087	0,3320
365	0,9393	—	—	680	—	0,0076	0,3920
370	0,9914	0,0050	0,0046	690	—	0,0066	0,4590
375	0,9872	—	—	700	—	0,0054	0,5270
380	0,9281	0,0065	0,0035	710	—	0,0046	0,5920
385	0,8281	—	—	720	—	0,0038	0,6560
390	0,6840	0,0088	0,0028	730	—	0,0032	0,7150
395	0,5229	—	—	740	—	0,0030	0,7680
400	0,3872	0,0125	0,0023	750	—	0,0028	0,8170
404,7 (Hg)	0,2840	0,0144	0,0021				
410	0,1972	0,0168	0,0019				
420	0,1261	0,0224	0,0016				
430	0,0841	0,0340	0,0014				
435,8 (Hg)	0,0650	0,0437	0,0013				

Таблица 2

Корреляционные поправки на величины химических сдвигов протонов метильной (-CH<sub>3</sub>), метиленовой (-CH<sub>2</sub>) и метиновой (-CH) групп в молекулах органических соединений, которые учитываются по следующему общему правилу:

$$\delta = \delta_0 + \Sigma \Delta_\alpha + \Sigma \Delta_\beta \quad \text{где } \delta_0(\text{CH}_3) = 0,87; \delta_0(\text{CH}_2) = 1,20; \delta_0(\text{CH}) = 1,55,$$

исходя из структуры соединения:

$$\begin{array}{c} \alpha \quad \text{H} \quad | \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{C} - \text{R}_2 \quad \beta \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

Заместитель, R <sub>i</sub>	Положение	Величина инкремента смещения (Δ) протонов группы:		
		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
-O-C(O)R, -O-Ar, -O-C(O)-OR	α	2,88 ± 0,08	2,98 ± 0,10	3,44 ± 0,06
	β	0,38 ± 0,08	0,43 ± 0,03	-
-OH	α	2,50	2,30 ± 0,03	2,20 ± 0,10
	β	0,33 ± 0,05	0,13 ± 0,03	0
-Cl	α	2,43	2,30 ± 0,08	2,55 ± 0,10
	β	0,63 ± 0,05	0,53 ± 0,08	0,03
-Br	α	1,8	2,18 ± 0,08	2,68 ± 0,10
	β	0,83 ± 0,03	0,60 ± 0,08	0,25
-J	α	1,28	1,95 ± 0,05	2,75 ± 0,07
	β	1,23 ± 0,03	0,58 ± 0,05	0
-OR где R-алкил	α	2,43 ± 0,03	2,35 ± 0,10	2,00
	β	0,33 ± 0,05	0,15 ± 0,03	0
-Ar (Арил)	α	1,40 ± 0,03	1,45 ± 0,03	1,33
	β	0,35 ± 0,03	0,53 ± 0,04	-
-NO <sub>2</sub>	α	3,43	3,20	3,15
	β	0,73	0,90	0,95
-NR <sub>2</sub>	α	1,30 ± 0,05	1,33 ± 0,13	1,33
	β	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,13	-
-NH <sub>2</sub>	α	2,60	2,55	2,65

Продолжение таблицы 2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
-COR (R= OH, OR, CO, N, Ar, алкил)	α	1,23 ± 0,08	1,05 ± 0,10	1,05
	β	0,18	0,31 ± 0,05	-
-C=C	α	0,78	0,75	1,20
	β	-	0,10	-
-C=C-CR=X (X= C, O)	α	1,08 ± 0,08	1,2	-
	β	-	-	-
-C≡N	α	1,10	1,25	1,35
	β	0,38	0,45	0,45
-SR	α	1,23	1,35	1,45
	β	0,33	0,40	0,35

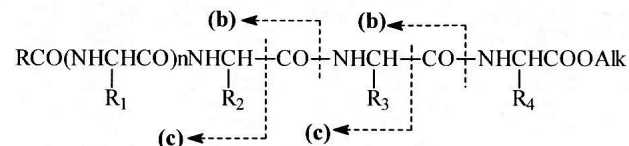
Таблица 3

Величины химических сдвигов протонов ( $\delta$ , м.д.) функциональных групп органических соединений.

№ п/п	Функциональная группа	Класс соединений	$\delta$	
1	-ОН	Спирты	0,5÷4,0	
		// - //	Вода в ацетоне	2,6÷2,9
			Вода	4,5÷5,0
			Фенолы	4,0÷7,5
			Многоосновные фенолы с внутримолекулярной водородной связью	5,5÷12,5
			Енол циклического $\alpha$ -дикетона	6,0÷7,0
			Енол циклического $\beta$ -дикетона	14,5÷16,6
			Оксимы: $>C=N-OH$	9,0÷12
			Карбоновые кислоты	10,0÷13,2
			Сульфокислоты	10,0÷12,0
	-SH	Меркаптаны	1,1÷1,7	
		Тиофенолы	2,7÷3,7	
2	-NH <sub>2</sub>	Алкламины	0,6÷3,0	
3	-N(R)H	Ариламины	3,0÷5,0	
		Амиды	5,0÷8,5	
		Уретаны	4,5÷7,5	
4	-C $\equiv$ C-H	Ацетилен и его производные	2,3÷2,9	
5	-C(O)-H	Альдегиды насыщенные, ненасыщенные и ароматические	9,4÷9,8	

### Закономерности фрагментации первичных молекулярных ионов пептидов

Фрагментация полученных электронным ударом первичных молекулярных ионов перметилированных ацетилпептидов обусловлена в основном разрывом амидных связей C-N с фиксацией заряда на карбонилсодержащем ионе (фрагменте или осколке). Это ион **b** (см. схему). Этот тип распада идет часто двухступенчато с выбросом CO и образованием альдиминных фрагментов (ионов **c**). Схематично процесс фрагментации первичного молекулярного иона выглядит так:



Образовавшиеся в результате фрагментации осколочные ионы как раз и характеризуют аминокислотную последовательность пептида. Разность масс осколочных ионов отвечают величинам масс аминокислотных остатков.

Для расшифровки масс-спектра пептида находят вначале в нем пик, отвечающий иону N-концевой а/к. Его массовое число лежит обычно в интервале  $m/z$  114–257. Затем прибавляют к этому массовому числу массовые числа предполагаемых а/к остатков и находят (или не находят) последовательно в спектре пики для ионов больших массовых чисел (то есть более крупных осколков).

Рассмотрим это на конкретном примере. Пусть мы имеем пептид A-B-C-D, где A, B, C, D – остатки модифицированных аминокислот. При электронном ударе и в результате фрагментации образуются следующие ионы: A<sup>+</sup>, AB<sup>+</sup>, ABC<sup>+</sup>, ABCD<sup>+</sup>. Пользуясь данными приведенной ниже табл. 4 массовых чисел модифицированных аминокислотных остатков, комбинируем аминокислотную последовательность исходя из реального масс-спектра.

Таблица 4

Массы ионов N-концевых и расположенных внутри цепи аминокислотных остатков в масс-спектрах электронного удара ацетилированных перметилпептидов

Аминокислота	Масса N-конц. остатка а/к	Масса а/к остатка внутри цепи	Аминокислота	Масса N-конц. остатка а/к	Масса а/к остатка внутри цепи
Гли	114	71	Мет	188	145
Ала	128	85	Асн	199	156
Про	140	97	Глу	200	157
Вал	156	113	Фен	204	161
Сер	158	115	Гис	208	165
Лей	170	127	Глн	213	170
Тре	172	129	Орн	227	184
Цис	174	131	Тир	234	191
Асп	186	143	Лиз	241	198
Три	257	214			

Таблица 5

Массы и изотопные соотношения интенсивностей для различных комбинаций С, Н, N и О

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
<b>41</b>			CH <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	2,69	0,03	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N	5,98	0,15
C <sub>2</sub> HN	1,86		C <sub>2</sub> HO <sub>3</sub>	2,30	0,62	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6,71	0,19
C <sub>2</sub> HO	2,22	0,21	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2,67	0,42	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub>	7,60	0,25
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	2,59	0,02	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	3,04	0,23			
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	3,32	0,04	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	3,42	0,04	<b>94</b>		
			C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	3,40	0,44	CH <sub>4</sub> NO <sub>4</sub>	1,68	0,81
<b>46</b>			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	3,77	0,25	CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	0,62
NO <sub>2</sub>	0,46	0,40	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	4,15	0,07	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	2,41	0,81
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0,83	0,20	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	4,51	0,28	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	4,80	0,09
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,19	0,40	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	4,88	0,10	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	5,16	0,31
CH <sub>4</sub> NO	1,57	0,21	C <sub>6</sub> H	6,50	0,18	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	5,53	0,13
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	1,94	0,01				C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,51	0,52
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	2,30	0,22	<b>84</b>			C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO	5,89	0,34
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N	2,66	0,02	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	3,38	0,24	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	6,26	0,17
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	3,75	0,06	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	6,62	0,38
<b>55</b>			C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	3,73	0,15	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N	6,99	0,21
C <sub>2</sub> HNO	2,60	0,22	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	4,11	0,22	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	7,72	0,26
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	2,97	0,03	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	4,48	0,81			
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	3,33	0,24	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4,47	0,48	<b>98</b>		
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	3,70	0,05	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO	4,84	0,29	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	3,76	0,26
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	4,43	0,08	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	5,21	0,11	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,12	0,47
			C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	5,57	0,33	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	4,49	0,28
<b>72</b>			C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	5,95	0,15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	4,86	0,10
CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	2,20	0,22	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,68	0,19	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,47	0,58
CH <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	2,67	0,03				C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	4,85	0,49
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	2,65	0,42	<b>86</b>			C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	5,22	0,31
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	3,03	0,23	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	2,68	0,23	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	5,60	0,13
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	3,40	0,44	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,03	0,43	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5,58	0,53
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3,38	0,44	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	3,41	0,24	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO	5,95	0,35
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO	3,76	0,25	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	3,78	0,63	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	6,33	0,17
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	4,13	0,07	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39	0,64	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	6,68	0,39
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	4,49	0,28	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	3,77	0,45	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N	7,06	0,21
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N	4,86	0,09	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	4,14	0,27	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	7,79	0,26
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,60	0,13	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	4,51	0,08			
			C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,50	0,48	<b>100</b>		
<b>73</b>			C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO	4,87	0,30	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,42	0,45
CHN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,94	0,41	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	5,25	0,11	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	3,79	0,26
CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	2,31	0,22	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	5,60	0,33	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	3,77	0,63







	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N	15,73	1,16	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	15,04	1,05	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	14,69	1,01
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	15,51	1,13	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	14,50	1,18	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	13,41	1,43
			C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N	14,88	1,03	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub>	13,78	1,28
<b>198</b>			C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	15,92	1,18	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	14,15	1,13
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,72	1,23	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O	15,39	1,30	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub>	14,53	0,98
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	10,47	0,90	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N	15,77	1,16	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	14,29	1,55
C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,86	0,99	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	15,61	1,14	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	14,67	1,40
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,83	1,13				C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	15,04	1,25
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	11,58	0,82	<b>212</b>			C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub>	15,42	1,11
C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,72	1,23	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,84	1,34	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	14,51	1,38
C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,09	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,59	1,02	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NO	14,88	1,23
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	12,47	0,92	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,47	1,12	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	15,86	1,09
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	11,19	1,37	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub>	11,57	1,41	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	16,31	1,25
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	11,94	1,05	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,94	1,23	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	15,40	1,50
<sup>2</sup> C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	12,68	0,74	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	12,69	0,94	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO	15,77	1,36
C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,08	1,47	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> NO	12,46	1,51	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	16,15	1,22
C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	12,82	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,83	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	15,62	1,34
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	13,57	0,85	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,21	1,21	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N	15,99	1,20
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	12,29	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	13,58	1,06	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> NO	16,66	1,50
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	13,04	0,99	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	12,30	1,49	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	17,04	1,36
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	13,18	1,40	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,05	1,19	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O	16,50	1,47
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	13,93	1,10	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>	13,80	0,88	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N	16,88	1,34
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	13,40	1,30	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	13,19	1,60	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	16,72	1,31
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NO	13,77	1,08	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>	13,56	1,45	C <sub>16</sub> H <sub>4</sub> O	17,39	1,62
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	14,15	0,93	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,94	1,30	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	17,61	1,46
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14,29	1,35	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O	14,31	1,15			

## Содержание в природе изотопов основных элементов

Элемент	M	%	M+1	%	Элемент	M	%	M+1	%	M+2	%
Водород	1 <sub>H</sub>	100	2 <sub>H</sub>	0,02	Кислород	16 <sub>O</sub>	100	17 <sub>O</sub>	0,04	18 <sub>O</sub>	0,20
Углерод	12 <sub>C</sub>	100	13 <sub>C</sub>	1,08	Сера	32 <sub>S</sub>	100	33 <sub>S</sub>	0,78	34 <sub>S</sub>	4,40
Азот	14 <sub>N</sub>	100	15 <sub>N</sub>	0,38	Хлор	35 <sub>Cl</sub>	100	—	—	37 <sub>Cl</sub>	32,5
Фтор	19 <sub>F</sub>	100	—	—	Бром	79 <sub>Br</sub>	100	—	—	81 <sub>Br</sub>	98,0
Иод	12 <sub>I</sub>	100	—	—							

Интенсивности изотопных пиков относительно пика молекулярного иона для различных количеств атомов брома и хлора, %

Галоген	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12
Br <sub>2</sub>	195,0	95,5				
Br <sub>3</sub>	293,0	286,0	93,4			
Cl <sub>2</sub>	65,3	10,6				
Cl <sub>3</sub>	97,8	31,9	3,47			
Cl <sub>4</sub>	131,0	63,9	14,0	1,15		
Cl <sub>5</sub>	163,0	106,0	34,7	5,66	0,37	
Cl <sub>6</sub>	196,0	161,0	69,4	17,0	2,23	0,11
BrCl	130,0	31,9				
BrCl <sub>2</sub>	163,0	74,4	10,4			

## Настройка иономера ЭВ-74

Иономер ЭВ-74 настраивают по стандартным буферным растворам.

Настройку иономера в режиме ручной термокомпенсации настраивают в такой последовательности:

- 1) измеряют температуру растворов, с которыми будут работать, и стандартных буферных растворов, по которым настраивают иономер;
- 2) нажимают кнопку любого из диапазонов измерения, кроме «1–19»;
- 3) нажимают кнопку «анионы/катионы»;
- 4) нажимают кнопку «t»;
- 5) ручкой «температура раствора» стрелку прибора по шкале «0–100» устанавливают в положение, соответствующее температуре растворов;
- 6) тщательно промывают электроды дистиллированной водой и осторожно удаляют с них воду кусочком фильтровальной бумаги;
- 7) в стаканчик со стандартным буферным раствором с рН 1,68 погружают электроды;
- 8) нажимают кнопку диапазона «1–4»;
- 9) нажимают кнопку рХ;
- 10) ручкой «калибровка» устанавливают стрелку прибора на начальную отметку («-1» по средней шкале);
- 11) нажимают кнопку «t»;
- 12) извлекают электроды из буферного раствора, промывают их дистиллированной водой, удаляют с них воду кусочком фильтровальной бумаги и погружают в стаканчик со стандартным буферным раствором с рН 9,18;
- 13) нажимают кнопку диапазона «4–9»;
- 14) нажимают кнопку рХ;
- 15) ручкой «крутизна» устанавливают стрелку прибора на отметку 7,50 (разница рН растворов 9,18 и 1,68), по нижней шкале это соответствует отметке 2,5;

16) нажимают кнопку диапазона «9–14»;

17) ручкой «калибровка» устанавливают стрелку прибора на отметку 9,18 (0,18 по нижней шкале);

18) нажимают кнопку «t»;

19) извлекают электроды из буферного раствора, промывают их дистиллированной водой, удаляют с них воду кусочком фильтровальной бумаги и погружают в стаканчик со стандартным буферным раствором с рН 4,01;

20) нажимают кнопку диапазона «4–9»;

21) нажимают кнопку рХ;

22) записывают измеренное значение рН;

23) нажимают кнопку «t»;

24) извлекают электроды из буферного раствора, промывают их дистиллированной водой, удаляют с них воду кусочком фильтровальной бумаги и погружают в стаканчик со стандартным буферным раствором с рН 6,86;

25) нажимают кнопку рХ;

26) записывают измеренное значение рН;

27) нажимают кнопку «t»;

28) извлекают электроды из буферного раствора, промывают их дистиллированной водой и погружают в стаканчик с дистиллированной водой.

Прибор настроен, если измеренные значения рН отличаются от стандартных величин не более чем на 0,05 единиц рН.

В промежутках между измерениями рН должна быть нажата кнопка «t».

## Правила работы на фотоэлектроколориметре КФК-3

### Подготовка к работе

Подсоединить фотометр к сети 220 В, 50/60 Гц и включить тумблер СЕТЬ.

Нажать клавишу ПУСК – на цифровом табло появляется символ «Г», соответствующее ему значение и значение длины волны.

При текущей подготовке фотометра к работе выдержать фотометр во включенном состоянии 30 мин при открытой крышке и произвести измерение и учет нулевого отсчета  $p_0$  нажатием клавиши НУЛЬ. При этом крышка кюветного отделения должна быть открыта. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение  $p_0$ , слева – символ «0». Значение  $p_0$  должно быть не менее 0,005 и не более 0,200.

### Порядок работы

1. Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производится измерение, и с исследуемым раствором. Кювету с растворителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветодержателя.

В световой пучок установить кювету с растворителем (рукоятка 4 (см. рис. 1) – влево до упора). Если измерение проводится относительно воздуха, например, для образца из стекла или другого прозрачного материала, то в этом случае дальнее гнездо кюветодержателя должно быть свободным.

2. Установить ручкой 2 (см. рис. 1) длину волны, на которой проводятся измерения раствора. Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло.

3. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Нажать клавишу «П» или «Е». Слева от мигающей запятой высветится

соответственно символ «П» или «Е», а справа от мигающей запятой – соответственно значения «100,0 ± 0,2» или «0,000 ± 0,002», показывающие, что начальный отсчет пропускания (100,0 %) или оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно.

Если отсчеты «100,0 ± 0,2» или «0,000 ± 0,002» установились с большим отклонением, нажать на клавиши «Г», «П» или «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3–5 с).

Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу НУЛЬ, закрыть крышку, нажать клавишу П или Е.

4. Затем рукоятку 4 (см. рис. 1) установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности исследуемого раствора.

5. Повторить операции по пп. 1–4 три раза, вычислить среднее арифметическое значение измеряемой величины.

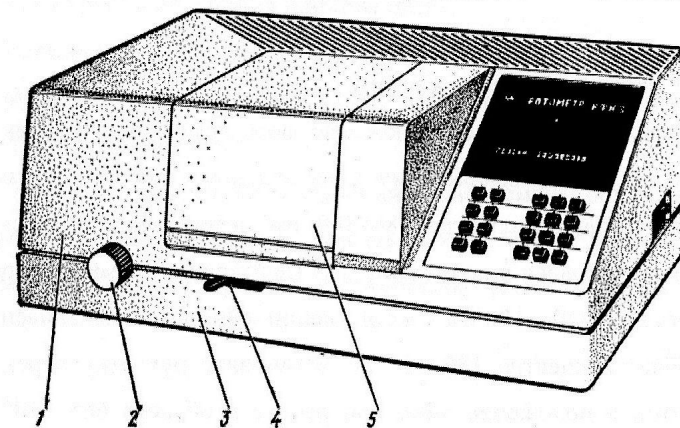


Рисунок 1 – Общий вид фотометра КФК-3

## Правила работы на спектрофотометре СФ-26

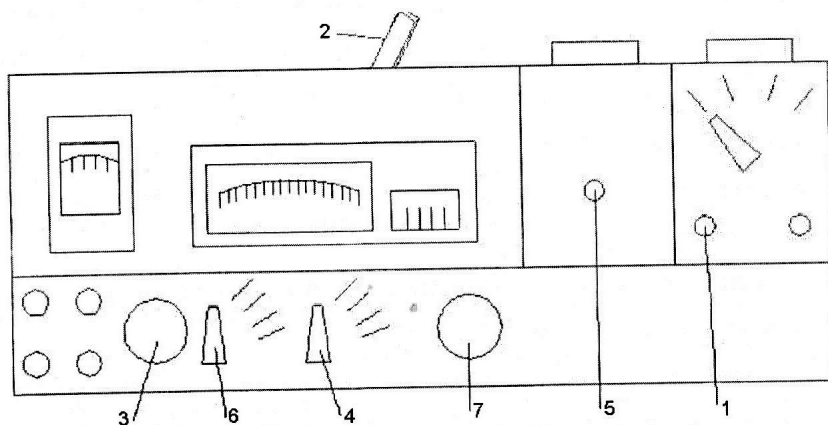


Рисунок 2 – Общий вид спектрофотометра СФ-26:

1 – рукоятка переключения положения шторки; 2 – переключатель источника излучения; 3 – рукоятка установки длины волны излучения; 4 – установка множителя шкалы измерений; 5 – рукоятка перемещения каретки с образцами; 6 – компенсация показаний шкалы; 7 – установка ширины щели.

### Включение и подготовка к работе

1. Установите в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерений. При работе в области спектра 186–340 нм переключатель 2 (см. рис.2) должен быть установлен в положение «Д» (дейтериевая лампа), а при работе в области спектра 340–1100 нм – в положении «Н» (лампа накаливания). При работе в области спектра 186–665 нм установите рукоятку переключения фотоэлементов в положение «Ф», при работе в области 665–1100 нм – в положение «К».

2. Тумблером «сеть» включите прибор. Стабильная работа прибора обеспечивается через 1 час после его включения.

### Порядок измерений

1. Рукоятку компенсации «б» установить в положение «0».
2. Установить рукоятку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ в положение «X 1», соответствующее максимальной чувствительности прибора.
3. Вращая рукоятку «3» в сторону увеличения длин волн, установить требуемую длину волны. Если при этом шкала повернется на большую величину, то вернуть её назад на 3–5 нм и снова подвести на требуемое деление.
4. Перемещая каретку рукояткой «5», установить на пути светового пучка контрольный образец.
5. Установить рукоятку «4» в положение «X 1».
6. Установить рукояткой НУЛЬ стрелку измерительного прибора на ноль.
7. Открыть фотоэлемент, поставив рукоятку «1» шторки в положение «откр».
8. Установить стрелку измерительного прибора на деление 100%, вращая рукоятку «7» изменения ширины щели.
9. Установить в рабочее положение измеряемый образец, перемещая каретку рукояткой «б» и снять отсчёт по шкале светопропускания T или по шкале оптической плотности.
10. Вывести из потока излучения измеряемый образец и ввести контрольный образец, при этом стрелка измерительного прибора должна вернуться на 100%. Если стрелка заметно отклонилась, повторить измерение.

## Список использованной литературы

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэлл – М.: Мир, 1985. – 384 с.
2. Миронов В.А. Спектроскопия в органической химии / В.А. Миронов, С.А. Янковский – М.: Химия, 1985. – 232 с.
3. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери – М.: Мир, 1992. – 300 с.
4. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.В. Куплетская – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 120 с.
5. Фрайфелдер Д. Физическая биохимия. Применение физико-химических методов в биохимии и молекулярной биологии / Д. Фрайфелдер – М.: Мир, 1980. – 582 с.
6. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии / Т.Я. Паперно и др. – М.: Просвещение, 1977. – 176 с.
7. Сайдов Г.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии / Г.В. Сайдов, О.В. Свердлов – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1980. – 136 с.

## Навчальне видання

*Шендрик Олександр Миколайович,  
Косминін Василь Васильович,  
Баранова Оксана Вікторівна*

## Спектральні методи дослідження в органічній хімії та біохімії

Коректор А.Ю. Муромцева

Комп'ютерна верстка Н.Л. Попова

План вид. 2012 р., поз. № 146

Підписано до друку 29.02.2012 р.  
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.  
Друк – цифровий. Умовн.-друк. арк. 6,92.  
Тираж 100 прим. Зам. №189.

Видавництво Донецького національного університету  
83001, м. Донецьк, вул. Університетська, 24.  
Свідчення про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру  
серія ДК №1854 від 24.06.2004 р.