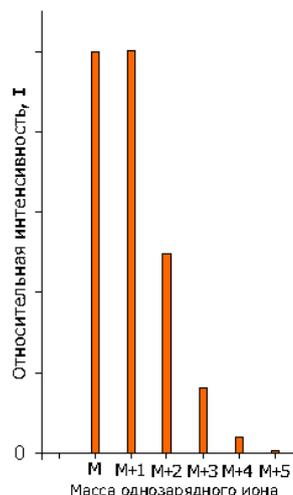


1. Изотопы в масс-спектре (5 баллов)

Природный углерод, помимо основного изотопа ^{12}C , содержит тяжелый изотоп ^{13}C (1,1%). Для низкомолекулярных веществ доля молекул, содержащих хотя бы один тяжелый атом, невелика, но с ростом числа атомов углерода их доля возрастает, и в белках, ДНК и полимерах такие «тяжелые» молекулы уже преобладают.

В масс-спектре* (см. рисунок) некоторого образца полиэтиленгликоля $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}^{**}$ интенсивности пиков, отвечающих однозарядным молекулярным ионам с массами M и $M+1$ а.е.м., примерно равны.



Исходя из природного содержания изотопа ^{13}C , рассчитайте n для данного образца. (3 балла) Найдите соотношение интенсивностей пиков M и $M+2$. Ответ подтвердите расчетом. (2 балла)

Кислород и водород в исследуемом образце ПЭГ являются моноизотопными, содержанием ^{14}C пренебречь.

*Масс-спектрокопия - метод исследования, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации вещества. Интенсивность пика I пропорциональна количеству молекул данной массы в анализируемом образце.

**Полиэтиленгликоль (ПЭГ) – полимер, который широко используется в бионанотехнологии в качестве материала для наноконтейнеров, способствующих проникновению через биологические барьеры и маскирующих лекарства от иммунной системы.

Ответ:

1) Поскольку в масс-спектре нет пиков с массой меньше M , то этому пику соответствует самая легкая молекула полиэтиленгликоля $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$, т.е. такая, в которой все $2n$ атомов углерода являются легкими изотопами ^{12}C . Тогда пику с массой $M+1$ соответствует молекула, в которой содержится один атом ^{13}C и $2n-1$ атомов ^{12}C (аналогично, пику $M+2$ соответствуют два атома ^{13}C в молекуле, и т.д.).

Интенсивности изотопных пиков M , $M+1$, $M+2$, $M+3$, ... в масс-спектре полиэтиленгликоля будут пропорциональны вероятностям встретить в природной смеси, соответственно, моноизотопную молекулу ПЭГ (M), молекулы с одним ($M+1$), двумя ($M+2$), тремя ($M+3$) и т.д. «тяжелыми» атомами углерода ^{13}C . В свою очередь, соотношение интенсивностей любых двух пиков будет равно соотношению вероятностей встретить в природной смеси отвечающие им молекулы.

Вероятность того, что произвольный атом углерода окажется изотопом ^{13}C , составляет 1,1% (и 98,9% того, что он окажется ^{12}C). Это же утверждение справедливо и для любого из $2n$ атомов углерода в молекуле $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$. Таким образом, вероятность того,

что молекула ПЭГ состоит только из «легких» атомов углерода ^{12}C , составляет $P(\text{M}) = (0,989)^{2n}$.

Вероятность того, что молекула $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{-H}$ содержит x атомов углерода ^{13}C , составляет $P(\text{M} + x) = (0,989)^{2n-x} (0,011)^x C_{2n}^x = (0,989)^{2n-x} (0,011)^x \frac{(2n)!}{x!(2n-x)!}$, где C_{2n}^x - комбинаторное сочетание из $2n$ элементов по x элементов, то есть, количество вариантов расположения x атомов ^{13}C в цепочке из $2n$ атомов углерода молекулы ПЭГ.

Таким образом, соотношение интенсивностей пиков M и $\text{M}+x$ будет равно:

$$\frac{P(\text{M} + x)}{P(\text{M})} = \left(\frac{0,011}{0,989}\right)^x \frac{(2n)!}{x!(2n-x)!}. \text{ По условию, для пиков } \text{M} \text{ и } \text{M}+1 \text{ соотношение } \frac{P(\text{M} + 1)}{P(\text{M})} = 1,$$

$$\text{то есть } \frac{0,011}{0,989} \cdot \frac{2n!}{1!(2n-1)!} = 1 \text{ или } \frac{0,011}{0,989} \cdot 2n = 1 \text{ и } n = \frac{0,989}{0,011 \cdot 2} \approx 45.$$

2) Для пиков M и $\text{M}+2$ соотношение интенсивностей равно:

$$\frac{P(\text{M} + 2)}{P(\text{M})} = \left(\frac{0,011}{0,989}\right)^2 \frac{(2n)!}{2!(2n-2)!} = \left(\frac{0,011}{0,989}\right)^2 45(2 \cdot 45 - 1) = 0,495,$$

т.е. интенсивность пика $\text{M}+2$ составляет примерно 0,495 от интенсивности пика M .
Правильность данного расчета наглядно подтверждается спектром, приведенным в условии.