Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Инструментальные методы исследований органических соединений

Методические указания по выполнению и оформлению курсовой работы

ИЗДАТЕЛЬСТВО
Иркутского национального исследовательского технического университета
2018

Инструментальные методы исследований органических соединений : методические указания по выполнению курсовых работ / сост.: Гендин Д.В., Баяндин В.В., Шаглаева Н.С. Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 37 с.

Соответствует требованиям ФГОС ВО по направлению подготовки бакалавров «Химическая технология».

Даны подробные методические указания по выполнению и оформлению курсовой работы.

Рецензент:
д.х.н., профессор **Ю.Н. Пожидаев**

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский
технический университет»
664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Общие методические указания

1. Цели и задачи дисциплины.

Задачей дисциплины является овладение навыками расшифровки справочных формул органических соединений по их константам и спектральным характеристикам.

2. При изучении курса «Инструментальные методы исследования органических соединений» студент должен выполнить курсовую работу. При этом должен владеть такими разделами курса как газо-жидкостная хромотография, ЯМР - спектроскопия, масс-спектроскопия, ИК- и УФ -спектроскопия.

Курсовая работа оформляется в соответствии с требованиями Внутреннего стандарта ИрГТУ и может быть представлена как в печатной, так и в рукописной форме.

Задание на курсовую работу выбирается студентом по последней цифре зачетной книжки.

Содержание пояснительной записки.

Пояснительная записка должна быть оформлена в определенной последовательности:

- Титульный лист
- Бланк задания на курсовую работу
- Оглавление
- Введение
- Теоретическая часть
- Описание спектров, включая путь определения структуры.
- Библиографический список

Титульный лист выполняется в соответствии с СТП ИрГТУ-05-99.

В ведении необходимо кратко изложить сущность и информационную ценность, а также недостатки из методов, проведенного в задании на курсовую работу.

В теоретической части курсовой работы описываются научные основы тех разделов дисциплины, по которым в задании приведены соответствующие спектры.

Если в задании на курсовую работу приведен спектр ЯМР - ^{1}H, то после установления структуры соединения теоретически конструируется спектр ЯМР-Н и сравнивается с заданным по специальной программе, прилагаемой к данному указанию в электронном виде на мини диски.

Библиографический список

В список литературы вносятся все источники информации, использованные при выполнении курсовой работы. Ссылка на источник в тексте и библиографическое описание источника в списке должны соответствовать требованиям ГОСТа.

Ниже приведены два примера расшифровки структурных формул органических соединений при следующих исходных данных.

Как решать спектральные задачи

При решении сложных задач по установлению структуры вещества нужно исходить из того, что единичный спектр не может удовлетворительно решить эту проблему, и что вся возможная информация должна использоваться одновременно. Другими словами, нельзя просто «заканчивать» анализ каждого спектра в заданном порядке, чтобы прийти к правильному ответу. Лучше всего вычленять определенные факты о строении вещества из каждого спектра, а затем объединять их в единое целое.

Лучше всего начать с определения брутто-формулы из масс-спектра высокого разрешения, пика молекулярного иона из масс-спектра низкого разрешения и количество сигналов, наблюдаемых в спектрах ^{1}H и ^{13}C ЯМР. Затем определить количество двойных связей и/или циклов в молекуле, В третьих вычленить функциональные группы и другие фрагменты молекулы из ^{1}H и ^{13}C ЯМР и ИК спектров. В-четвертых, попытаться объединить все факты во всех разумных комбинациях. И, наконец, отбросить неверные структуры и проверить правильную структуру, соотнеся ее еще раз с исходными ЯМР спектрами.

^{1}H ЯМР спектры.

Количество сигналов, показывает количество разных типов протонов, а их интегральная интенсивность указывает на соотношение протонов каждой группы.

Химические сдвиги протонов указывают на их тип и присутствующие функциональные группы.

Значения хим. сдвигов для запоминания

Значение δ в интервале ±1 м.д.	Δδ	Тип протона
1	0	Алифатические протоны
2	1	Аллильные протоны
3	2	Алифатические протоны в α-положении к гетероатому
6		Протоны у двойной C=C связи
7		Ароматические протоны
10		Протоны альдегидной группы
12		Протоны карбоксильной группы

Влияние заместителей на химические сдвиги протонов носит аддитивный характер, так, например, грубый расчет показывает, что хим. сдвиг метиленовых протонов в $CH_2(OMe)_2$ должен быть около 5 м.д. (1+2+2), а наблюдаемое значение 4.6 м.д.

Характер расщепления сигналов свидетельствует о количестве и геометрии соседних протонов, указывая на структуру молекулы. Такие подструктуры часто образуют «изолированные спиновые системы», как, например, две таких системы в молекуле

CH_3-CH_2-O-CH_2-CHCl-CH_3

^{1}H ЯМР спектры двойного резонанса

Наведение электромагнитного сигнала определенной частоты вовремя съемки спектра может убрать расщепление сигнала протонов на других ядрах. Такой прием полезен для определения какие именно протоны испытывают спин-спиновое взаимодействие, а значит находятся рядом.

^{13}C ЯМР спектры

Количество сигналов в спектре показывает количество различных типов углеродов в молекуле. В случае отсутствия симметричных фрагментов в молекуле, это может помочь в определении состава молекулы. Не учитывайте сигналы растворителя. Во время структурного анализа.

Химические сдвиги углеродов в ^{13}C ЯМР спектрах указывают на тип атомов углерода и представленные в молекуле функциональные группы.

Значения хим. сдвигов углеродов для запоминания

Хим. сдвиг, δ, м.д.	Тип углерода
0-40	Алкильные углероды
40-80	Алкильные углероды, связанные с гетероатомом
80-100	Углероды тройной связи
110-140	Углероды алкенов и аренов
160-190	Углероды карбонильной группы кислот, амидов и сложных эфиров
190-220	Углероды карбонильной группы альдегидов и кетонов

Масс-спектры низкого разрешения.

Необычное изотопное расщепление пика молекулярного иона указывает на присутствие в молекуле атомов, отличных от C, H, N, O.

Органические соединения. Содержащие только углерод, водород, кислород или любой галоген ВСЕГДА имеют четную молекулярную массу. Следовательно, нечетное значение молекулярной массы говорит о присутствии в молекуле нечетного количества атомов азота. Однако, четное количество атомов азота в молекуле также приводит к четной молекулярной массе.

Молекулярная формула может иногда быть определена из интенсивности пиков M+1 и M+2 при сравнении с таблицами природного распределения изотопов.

Фрагментация в масс-спектре может дать информацию о строении молекулы.

Масс-спектры высокого разрешения

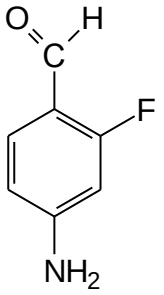
Использование массы молекулярного иона, определенной этим методом, и таблиц точных атомных масс позволяет определить брутто-формулу.

Формальная непредельность вещества

Количество двойных связей и/или циклов в молекуле (формальная непредельность вещества) легко определяется из брутто-формулы по следующему уравнению:

$$ФН = n^{\text{углеродов}} - (n^{\text{водородов + галогенов}})/2 + (n^{\text{азотов}})/2 + 1$$

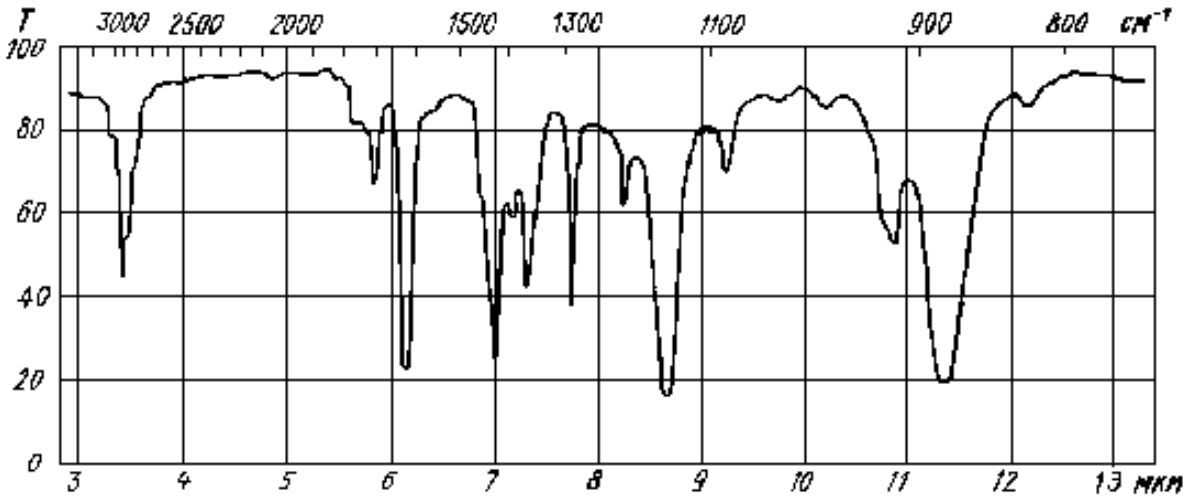
Например: 2-фтор-4-аминобензальдегид имеет 4 двойных связи и один цикл



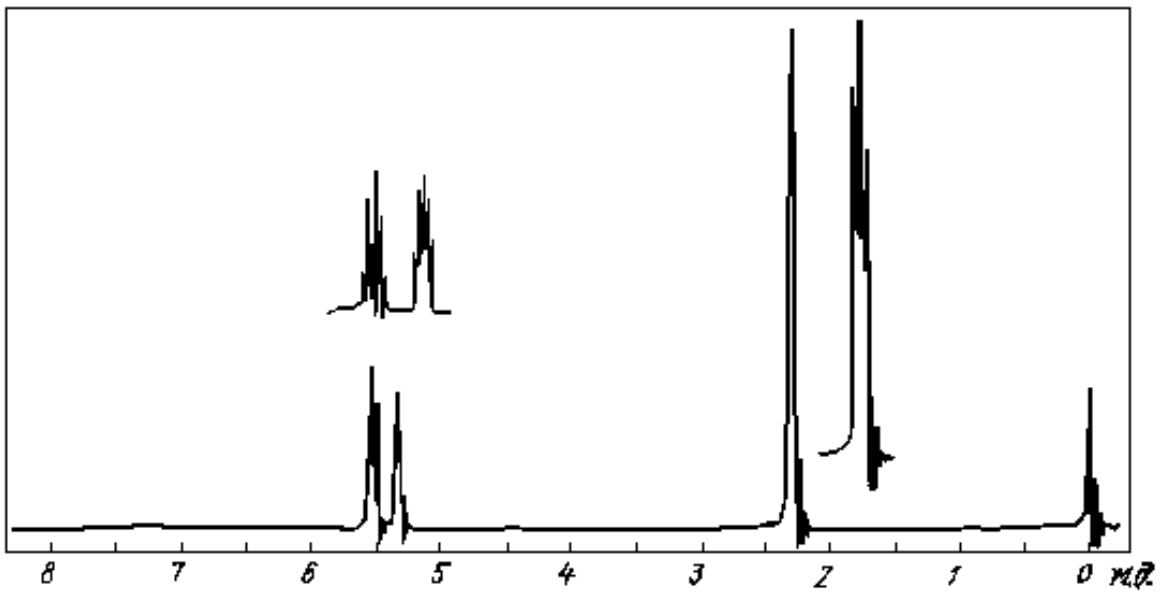
C_7H_6FNO: ФН = 7 – (6 + 1)/2 + 1/2 +1 = 5

Пример 1

Определить структуру соединения.
Элементный состав, %: C – 29,78; H – 4,17; Br – 66,05.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 1:1:3)

Масс-спектр: 122(14), 120(14), 81(4), 79(4), 42(3), 41(100), 40(7), 39(63), 38(14), 37(9), 36(2).

Расшифровка спектров

По элементному составу определим брутто-формулу:

C : H : Br= 29,78/12 : 4,17/1 : 66,05/80= 2,48 : 4,17 : 0,825.

Делим на минимальное число из получившихся значений:

C : H : Br = 2,48/0,825 : 4,17/0,825 : 0,825/0,825 = 3 : 5 : 1.

Тогда брутто-формула соединения C_3H_5Br.

Если вещество содержит элементы, имеющие несколько стабильных изотопов, то его молекулярные ионы проявляются в масс-спектре в виде группы пиков с характерным соотношением интенсивностей, не зависящим от условий записи спектра, а определяемым только естественным распространением изотопов. Так, в природе существует два стабильных изотопа ^{79}Br и ^{81}Br, их распространенность равна 50,69 и 49,31 % соответственно. Следовательно, наличие одного атома брома в молекуле приводит к появлению двух пиков с относительными интенсивностями ~ 1:1, а два атома брома проявляется в спектре тремя пиками с интенсивностями, вычисляемыми из коэффициентов трехчлена $(a + b)^2$, т.е. 1:2:1.

На спектре представленного задания в области молекулярных ионов присутствуют два пика с массами 122 и 120, их интенсивности равны 14 % от максимального пика (между собой интенсивности соотносятся как 1:1), т.е. в молекуле присутствует только один атом брома. Посчитаем массу молекулы по найденной брутто-формуле с учетом изотопного состава:

$M(C_3H_5{}^{79}Br) = 120$,

$M(C_3H_5{}^{81}Br) = 122$.

Соответствующие молекулярные ионы присутствуют и на масс-спектре, т.е. брутто-формула определена верно.

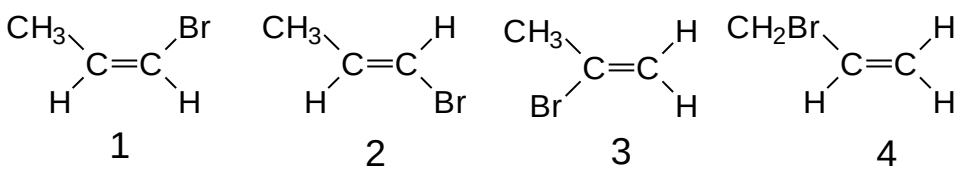
Определим для этого соединения формальную непредельность:

$$ФН=3-6/2+1=1.$$

Формальная непредельность равна сумме чисел имеющихся в молекуле колец (любой величины) и двойных связей (любой природы) с удвоенным числом тройных связей. В нашем случае соединение может иметь либо одну двойную связь, либо один цикл.

При анализе ИК-спектра видно, что на нем присутствует интенсивная полоса с частотой 1640 $см^{-1}$, что свидетельствует о наличии в соединении двойной C=C связи. Тогда полоса 3020 соответствует валентным колебаниям C–H связи при двойной связи C=C. Сигнал в районе 3950 можно отнести к валентным колебаниям по связи C–H в алкильном радикале.

Учитывая все выше сказанное, можно написать ряд возможных структур:



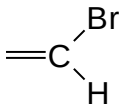
Чтобы определить правильный вариант, нужно исследовать спектр ЯМР ^1H. На нем мы видим три расщепленных сигнала, следовательно, в молекуле содержится только три типа неэквивалентных протонов. В ряду возможных

изомеров структуры **1**, **2** и **3** имеют по три типа неэквивалентных атомов водорода, а у структуры **4** неэквивалентных атомов водорода четыре, следовательно, последнюю можно исключить из дальнейшего обсуждения.

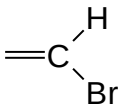
На спектре ЯМР ^{1}H сигнал с химическим сдвигом 2,3 м.д. можно отнести к метильному радикалу ($–CH_3$), его сигнал расщеплен в триплет, т.к. он находится в спин-спиновом взаимодействии с двумя атомами водорода при двойной связи. Два других сигнала с химическим сдвигом 5,3 и 5,6 м.д. можно отнести к сигналам атомов водорода при двойной связи. Они расщеплены в пентет, т.к. каждый из них находится в спин-спиновом взаимодействии с 4-мя атомами водорода (3 из алкильного радикала + соседний атом водорода при двойной связи).

Чтобы выбрать правильную структуру из оставшихся трех, необходимо оценить, как расположены сигналы по спектру, т.е. химические сдвиги.

В случае структуры 1 и 2 атом брома находится в геминальном положении к одному атому водорода:

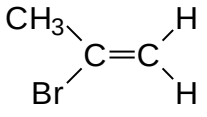


1



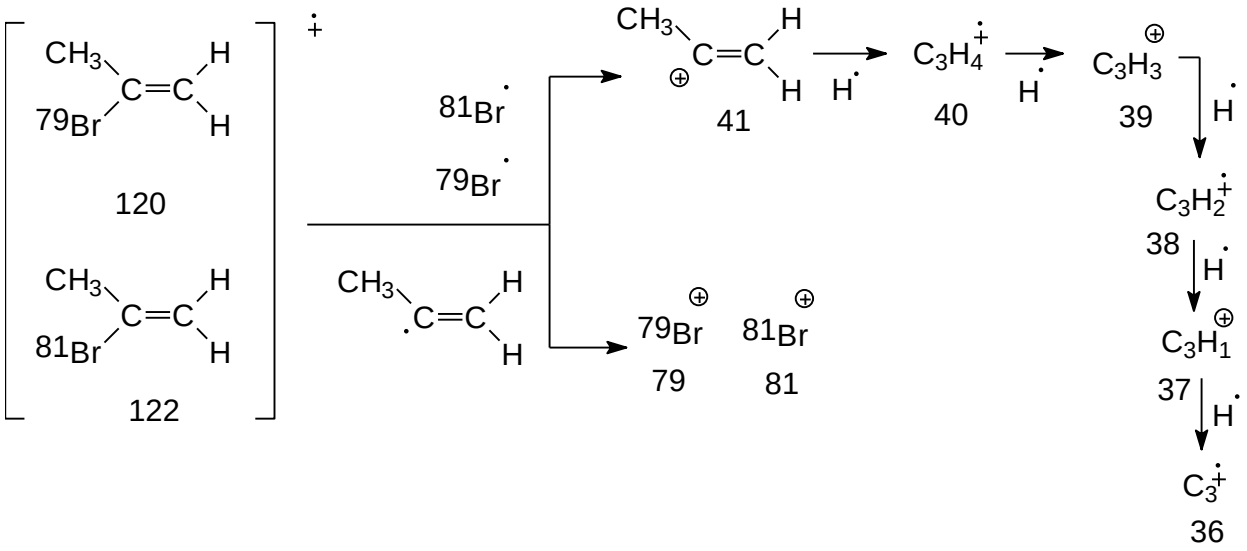
2

Ввиду того, что атом брома является сильно электроотрицательным элементом, он должен значительно смещать электронную оболочку с атома водорода, находящегося к нему в геминальном положении. Тогда сигнал этого атома водорода должен быть значительно дальше смещен в область слабого поля (левее по спектру), чем второй атом водорода, находящийся у соседнего атома углерода при двойной связи. А т.к. на спектре данного задания сигналы атомов водорода при двойной связи имеют близкое значение химического сдвига, следовательно, они находятся достаточно далеко от электоотрицательного атома брома. Такому описанию соответствует структура 2-бромпропена **3:**



.

Структура 2-бромпропена подтверждается и по направлению распада его в эксперименте масс-спектроскопии.



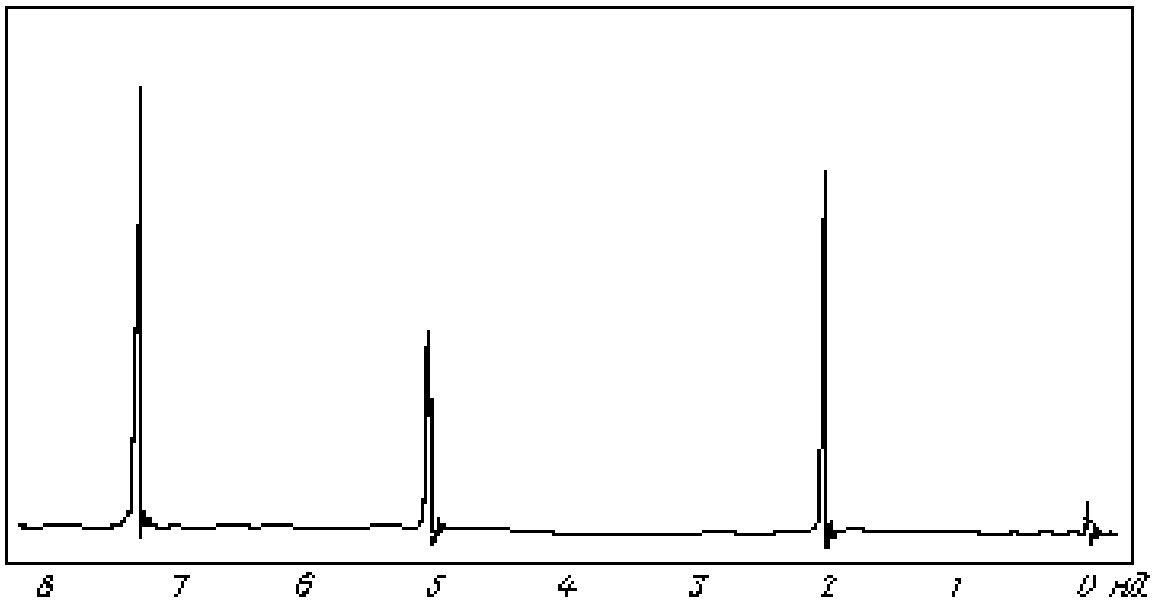
Сводная таблица описания спектров

ИК-спектр	ЯМР-спектр ^{1}H, δ м.д.
3020 (=CH), 3950 (CH_3), 1640 (C=C)	пентет 5,6 ($H_{цис}C{=}CBr$), пентет 5,3 ($H_{транс}C{=}CBr$), триплет 2,3 (CH_3)

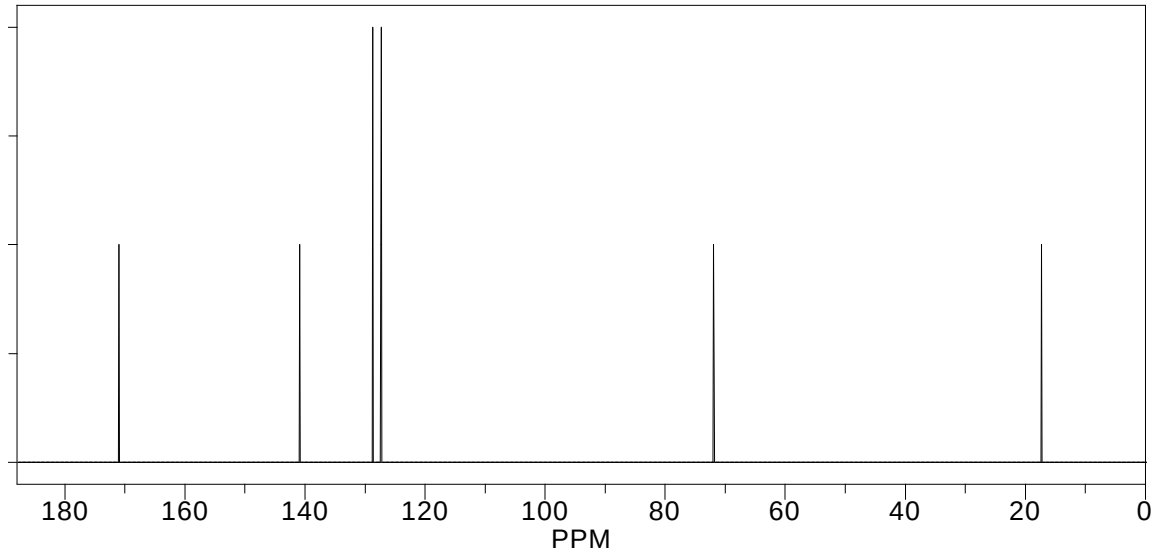
Пример 2

Определить структуру соединения.

Элементный состав, %: C – 71,98; H – 6,71.



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 5:2:3)



Спектр ЯМР ^{13}C

Масс-спектр: 151(3), 150(30), 109(8), 108(100), 107(17), 105(3), 92(4), 91(52), 90(42), 89(12), 80(2), 79(23), 78(3), 77(13), 65(11). 63(4), 52(2), 51(9), 50(3), 43(39), 39(6).

Расшифровка спектров

По элементному составу определим брутто-формулу:

C : H : O= 71,98/12 : 6,71/1 : 21,31/16= 6 : 6,71 : 1,33

Делим на минимальное число из получившихся значений.

C : H : O = 6/1,33 : 6,71/1,33 : 1,33/1,33 = 4,5 : 5 : 1 | x 2

C : H : O =9 : 10 : 2

Тогда брутто-формула соединения $C_9H_{10}O_2$

При анализе области молекулярного иона, а именно изотопного пика (M+1) можно приближенно определить число атомов углерода делением его интенсивности в % от интенсивности пика $M^{+\cdot}$ на 1,1.

Интенсивность пика (M+1) = 3 %

Интенсивность пика $M^{+\cdot}$ = 30 %

Найдем число атомов углерода в молекуле:

$$N_C=\frac{3\cdot 100}{30\cdot 1{,}1}=9.$$

Следовательно брутто-формула определена правильно.

Определим для этого соединения формальную непредельность:

$$ФН=9-10/2+1=5$$

Т.к. молекула имеет высокую степень непредельности, то можно предположить, что она имеет в своей структуре одно ароматическое кольца.

При групповой идентификации органических соединений по масс-спектрам низкого разрешения следует учитывать, что основу классификации органических веществ образуют гомологические ряды с гомологической разностью CH_2, имеющей массовое число 14. По этой причине целесообразно выражение массовых чисел различных частиц (молекул, радикалов, ионов) в четырнадцатиричной системе счисления. При этом каждое массовое число M может быть представлено в виде пары (десятичных) чисел (*x*; *y*), где *y* – число единиц младшего разряда четырнадцатиричного массового числа, а *x* – число единиц старшего разряда. Параметры *x* и *y* определяются как целое частное от деления M на 14 (*x*) и как остаток (*y*).

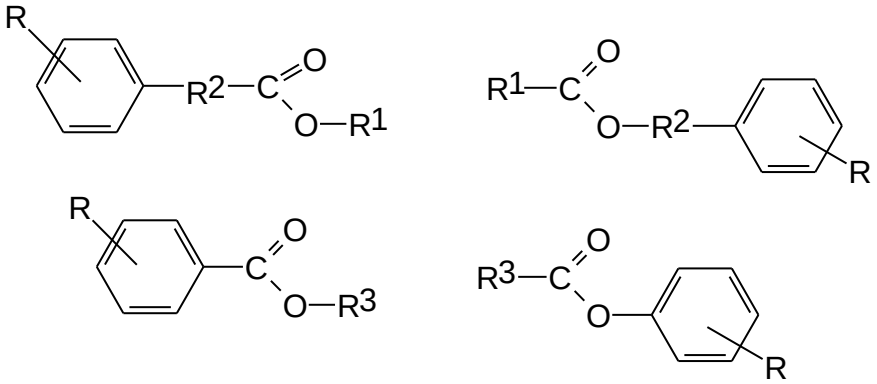
Таким образом, все многообразие органических соединений можно разделить по величине *y* на 14 гомологических групп или гомологических серий.

Параметр *x* характеризует положение частицы в гомологическом ряду и однозначно связан с числом атомов углерода в ней.

Так, для молекулярного иона $M^{+\cdot}$ определим 150=10·14+10, или в сокращенной записи (10; 10).

Таким образом, вещество относится к 10 гомологической серии. В этой гомологической серии находим брутто-формулу содержащую 2-а атома кислорода в молекуле или $C_nH_{2n-8}O_2$, число атомов углерода для этого ряда определяется как x-1 или в нашем случае 10-1=9. Тогда брутто-формула ровна $C_9H_{10}O_2$, что соответствует брутто-формуле определенной ранее по элементарному составу. Следовательно, гомологический ряд в серии определен верно, тогда неизвестное вещество относится к классу арилкарбоновых кислот и их эфиров.

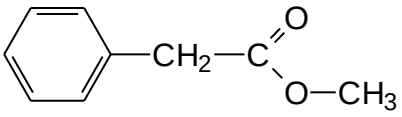
Напишем предполагаемые структуры:



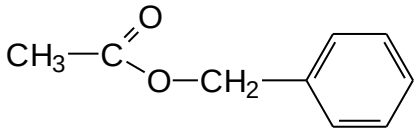
Также, бензольное кольца подтверждается наличием сигнала мультиплета с химическим сдвигом δ=7,2 м.д. в спектре ЯМР ^{1}H и ряд сигналов в районе 128-141 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C. Карбоксильная группа подтверждается сигналом с химическим сдвигом δ=171 м.д. (сигнал углерода C=O групп карбоновых кислот и их производных лежат в области спектра от 160 до 190 м.д.). Причем данное соединение относится к сложным эфирам арилкарбоновых кислот, т.к. в случае просто арилкарбоновой кислоты мы видили бы на ЯМР ^{1}H-спектре сигнал с химическим сдвигом δ=10-13 м.д., которого нет.

На ЯМР-спектре ^{1}H интенсивность сигналов соотносятся как 5 : 2 : 3, а т.к. интенсивность сигналов соответствует количеству водорода дающего этот сигнал, то можно сделать вывод, что в соединении присутствует монозамещенное бензольное ядро (C_6H_5-, 5 атомов водорода), метиленовая группа (–CH_2–, 2 атома водорода) и метильная группа (–CH_3, три атома водорода).

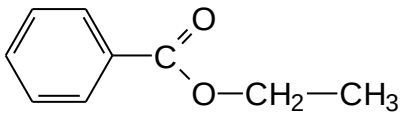
Напишем возможные структуры:



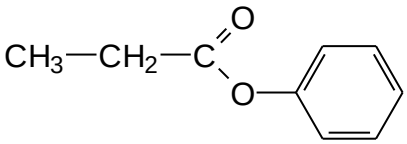
1



2



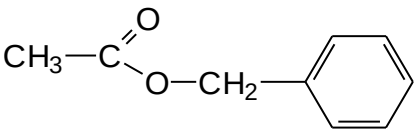
3



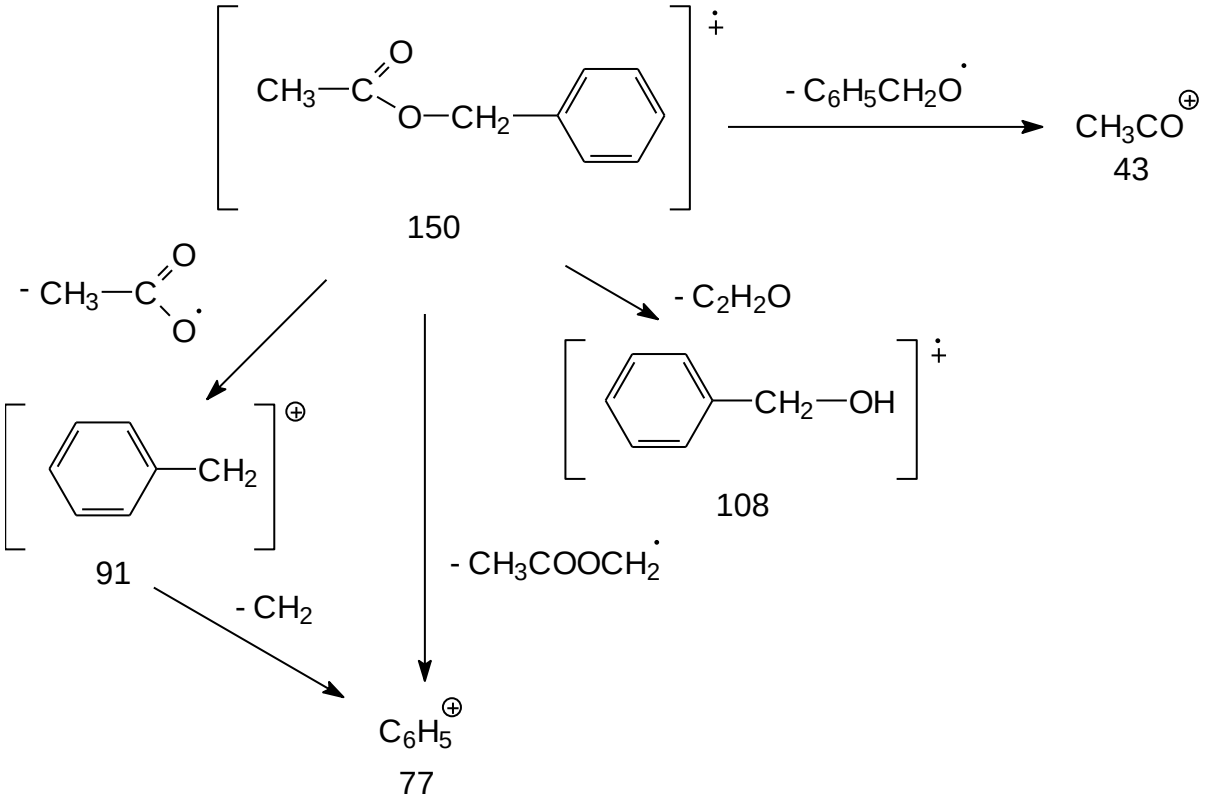
4

Структуры 3 и 4 можно сразу исключить из обсуждения, т.к. у них есть этильный радикал (–CH_2–CH_3), который на спектре ЯМР ^{1}H выглядит двумя сигналами, один из которых расщепляется в квартет (CH_2), а другой в триплет (CH_3).

Выбрать вариант 1 или 2 поможет ЯМР-спектр ^{1}H алкильных радикалов. Мы видим, что сигнал метиленовой группы (–CH_2–) сильно смещен в слабое поле δ=5,1 м.д., по сравнению с метильной группой (–CH_3) δ=2,1 м.д. Это возможно только, если рядом с метиленовой группой (–CH_2–) находится какой-нибудь сильно электроотрицательный атом (например, кислород). Такому описанию соответствует структура 2. Следовательно, это соединение бензилацетат.



Структура бензилацетата подтверждается и по направлению распада его в эксперименте масс-спектроскопии.



Сводная таблица описания спектров

ЯМР-спектр ^{1}H, δ м.д.	ЯМР-спектр ^{13}C, δ м.д.
Мультиплет 7,2 ($H_{бенз}$), синглет 5,1 (CH_2), синглет 2,1 (CH_3)	171 (C=O), 128-141 ($C_{бенз}$), 72 (CH_2), 18 (CH_3)

Задание на курсовую работу

По имеющимся ИК-, ^{1}H-, ^{13}C, УФ-, масс-спектрам и элементному составу одного соединения определить структуру этого вещества.

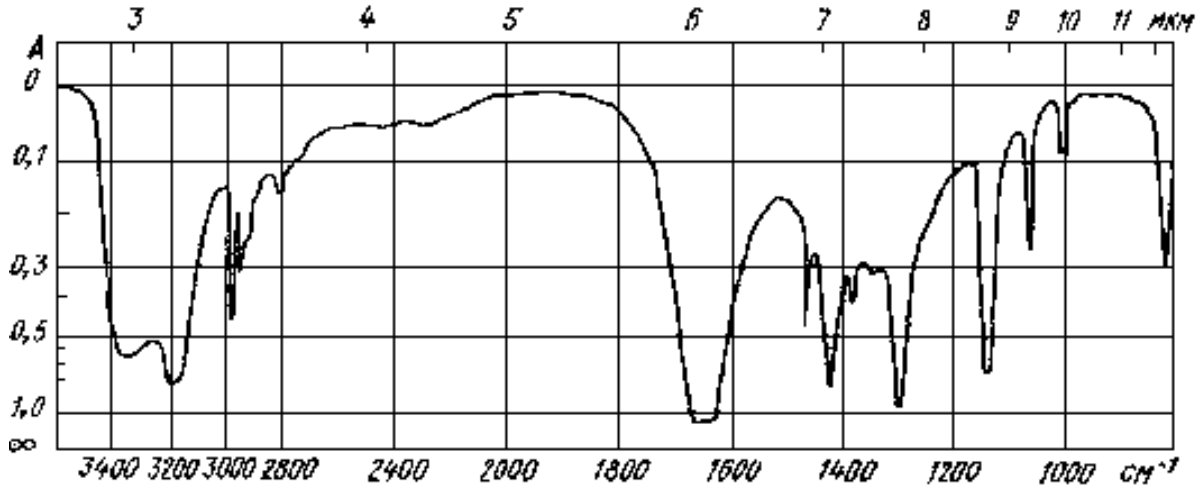
Пояснительная записка включает:

- Титульный лист
- Бланк задания на курсовую работу
- Оглавление
- Введение
- Теоретическая часть
- Описание спектров, включая путь определения структуры.
- Библиографический список

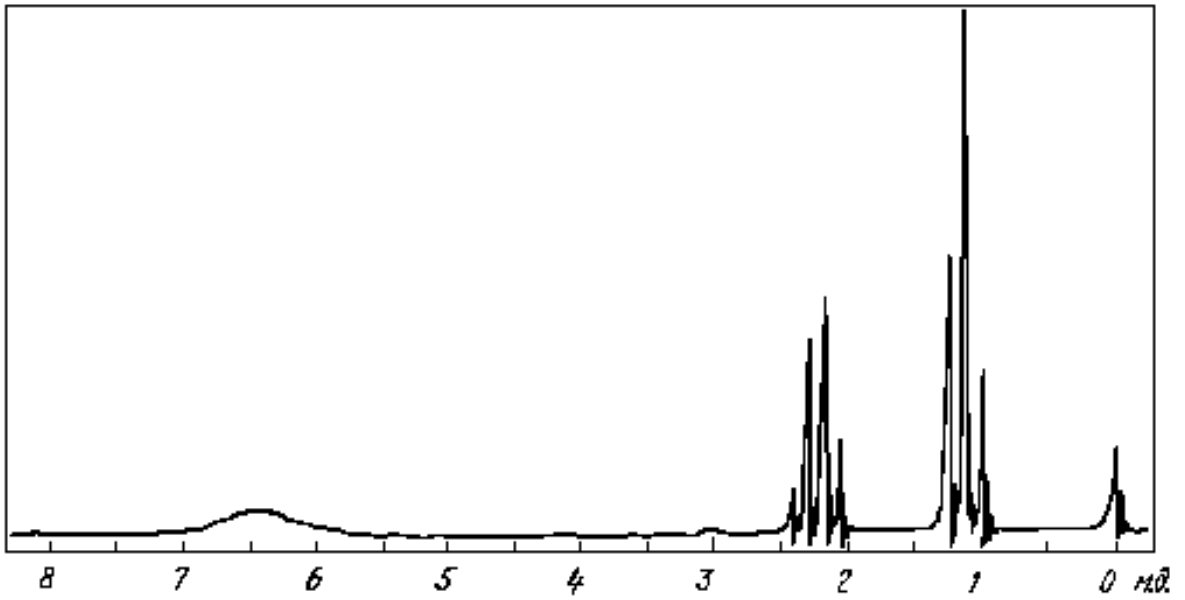
Примечание: номер задания определяется по последней цифре в зачетной книжке.

Задание 1

Определить структуру соединения.
Элементный состав, %: C – 49,30; H – 9,65; N – 19,16.



ИК-спектр



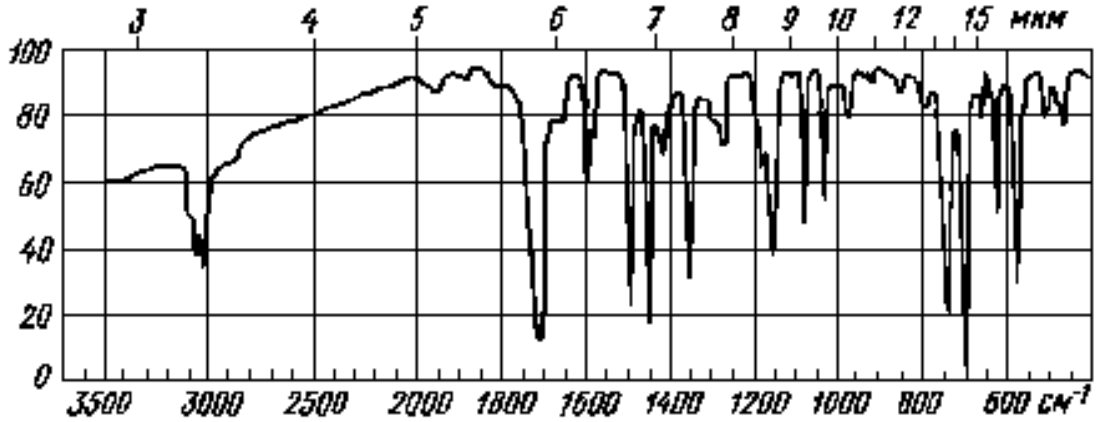
Спектр ЯМР ^{1}H

Масс-спектр: 74(3), 73(56), 72(11), 57(7), 45(3), 44(100), 43(3), 42(2), 30(2), 29(26).

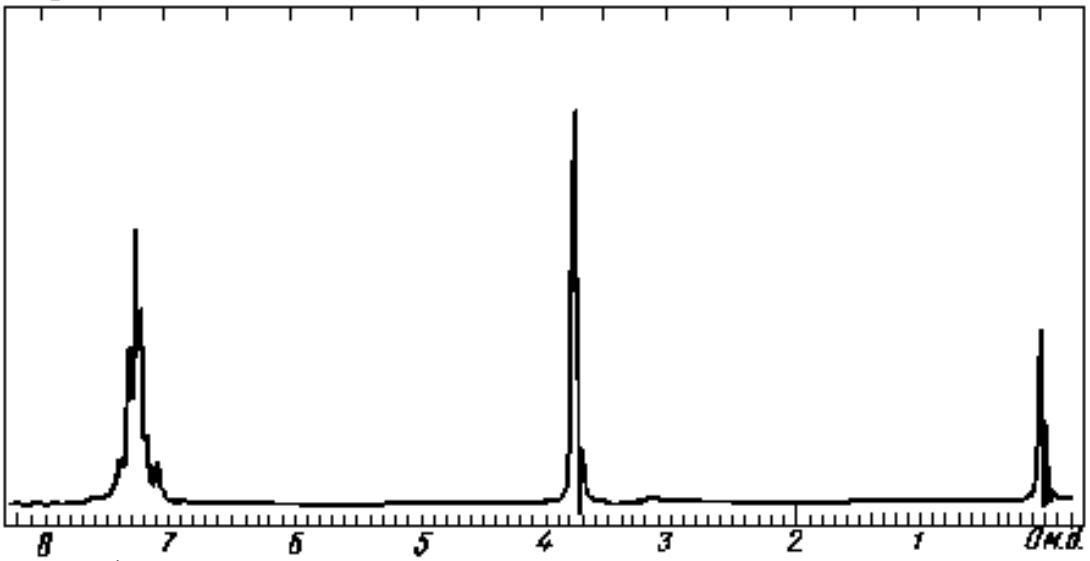
Задание 2

Определить структуру соединения.

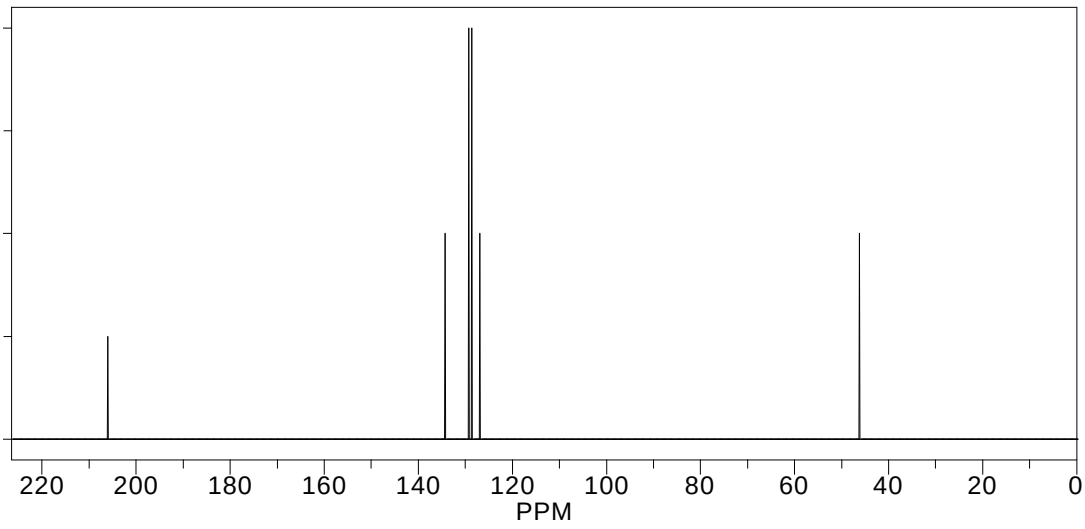
Элементный состав, %: C – 85,68; H – 6,71.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение площадей сигналов 5:2)

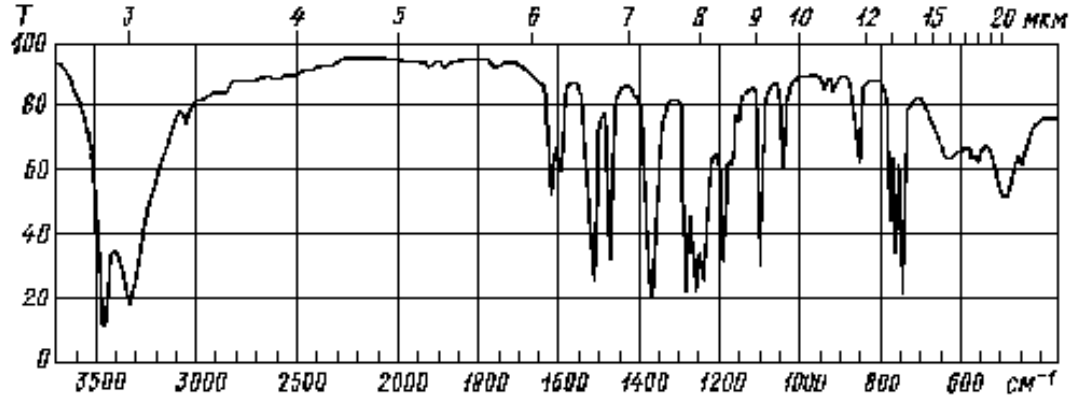


Спектр ЯМР ^{13}C

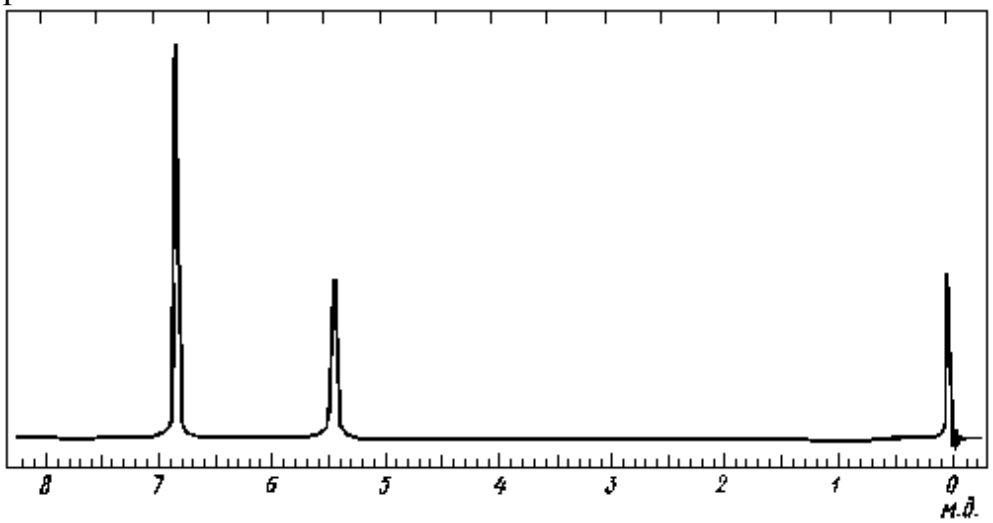
Задание 3

Определить структуру соединения.

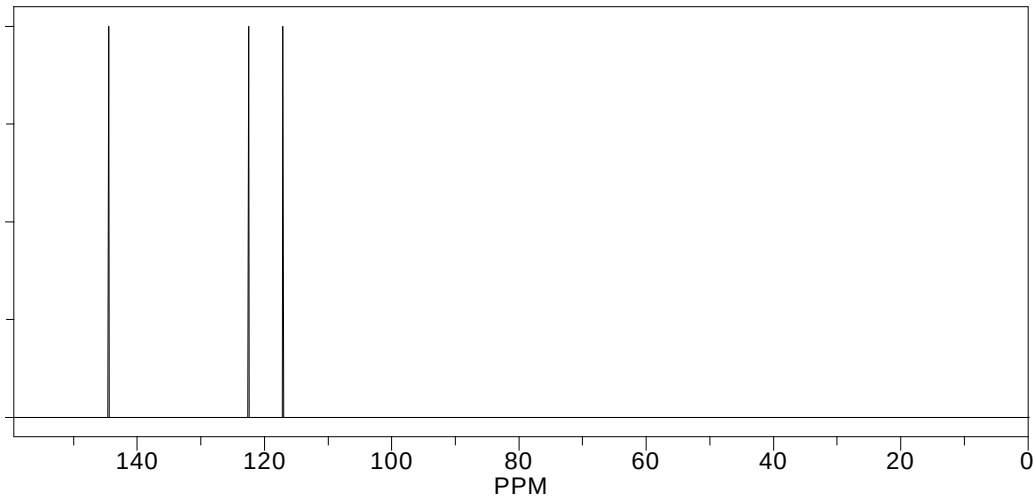
Элементный состав, %: C – 65,45; H – 5,49.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H

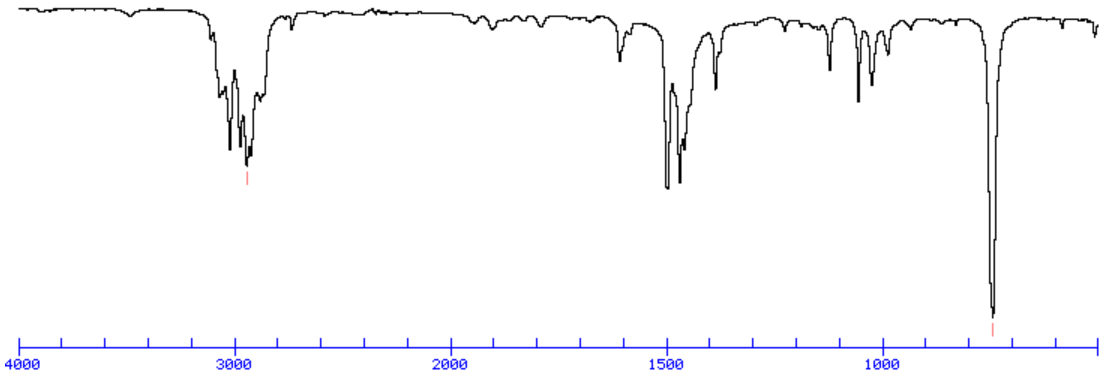


Спектр ЯМР ^{13}C

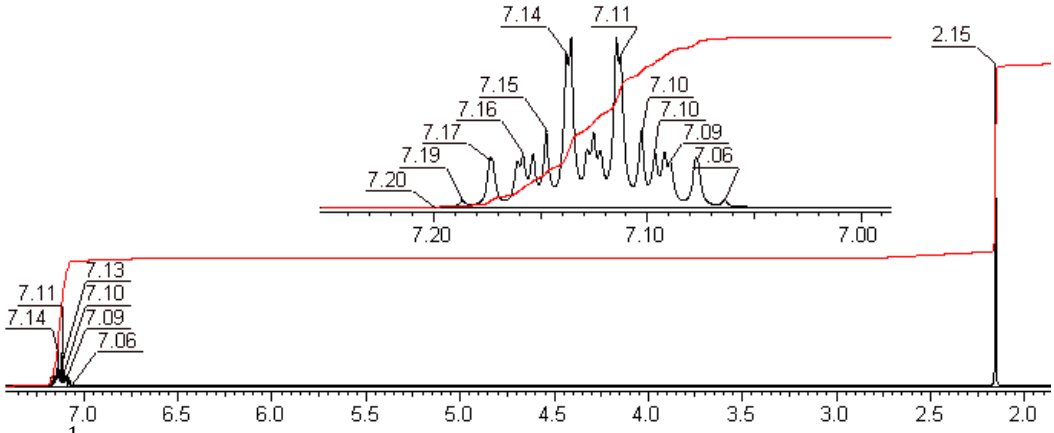
Задание 4

Определить структуру соединения.

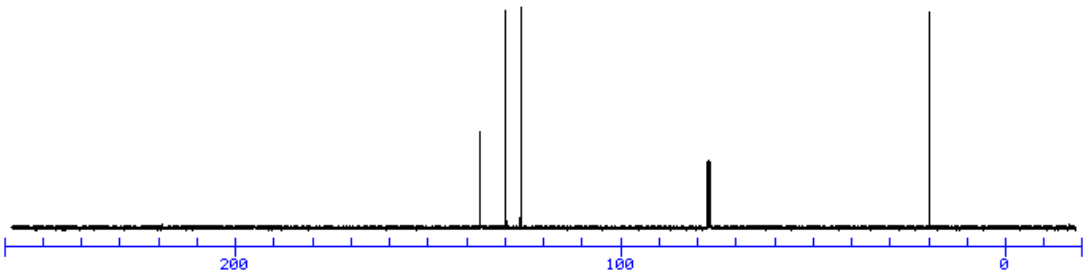
Элементный состав, %: C - 90,51; H - 9,49.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H

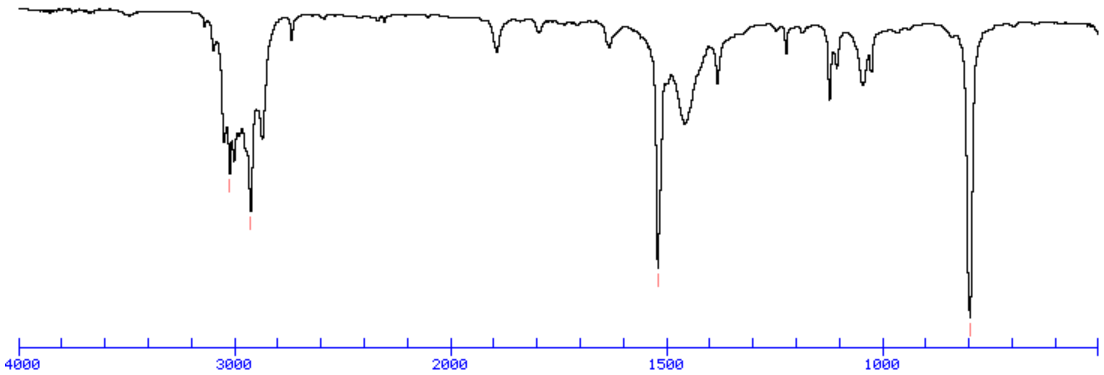


Спектр ЯМР ^{13}C

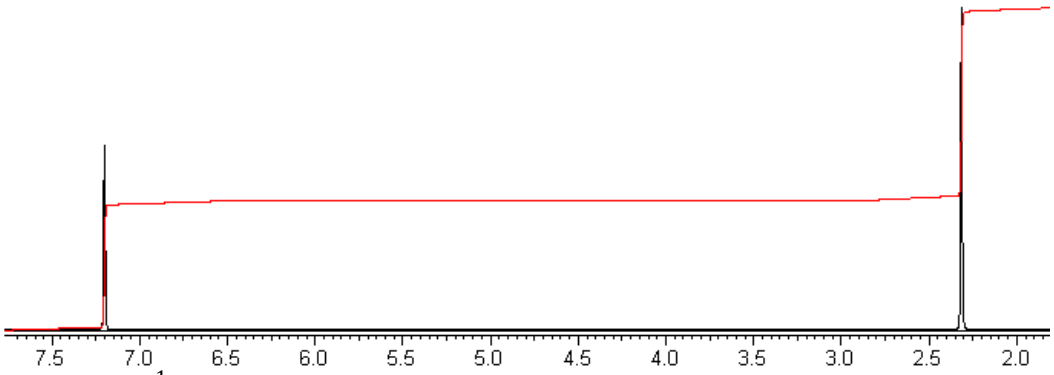
Задание 5

Определить структуру соединения.

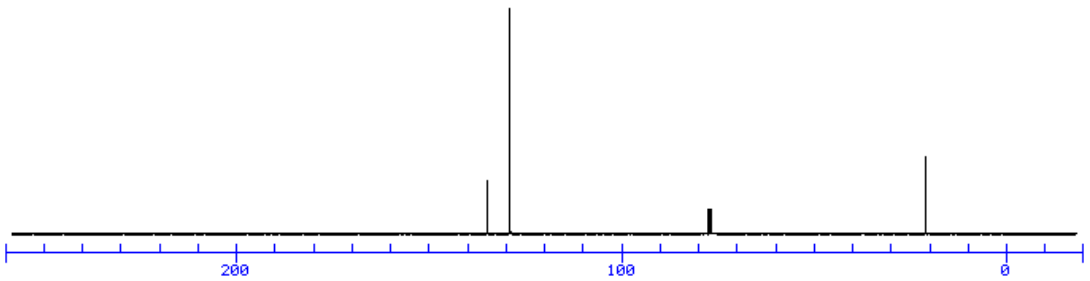
Элементный состав, %: C - 90,51; H - 9,49.



ИК-спектр



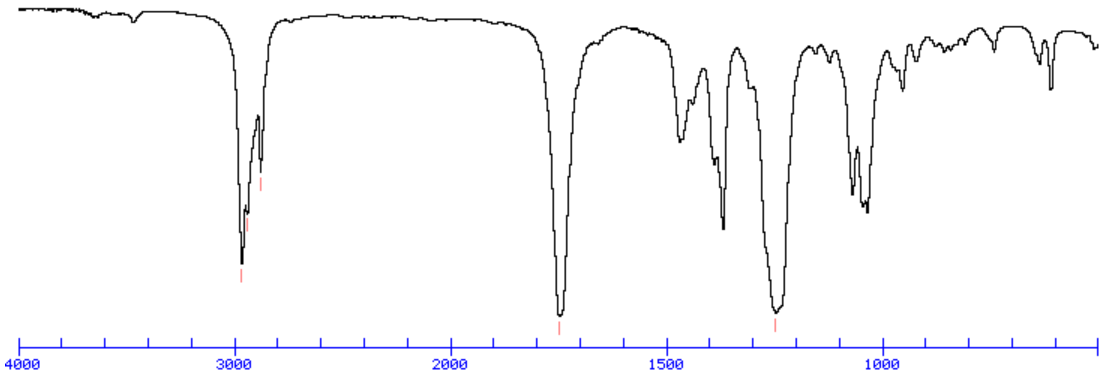
Спектр ЯМР ^{1}H



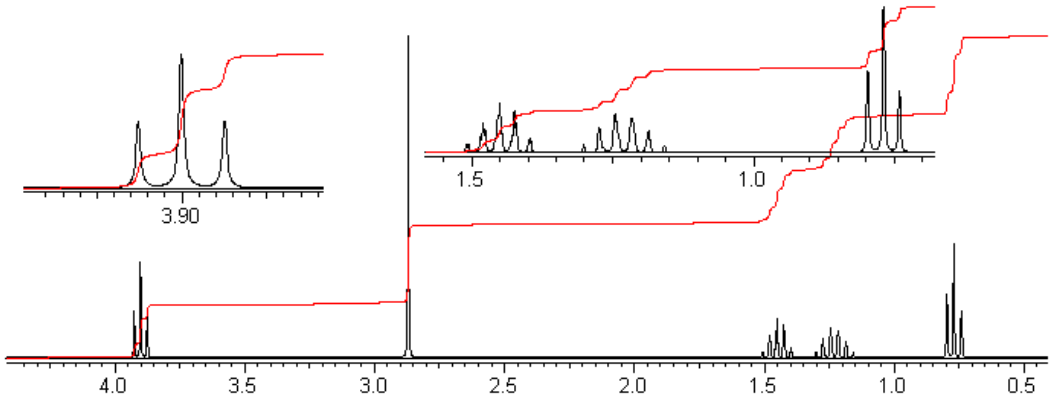
Спектр ЯМР ^{13}C

Задание 6

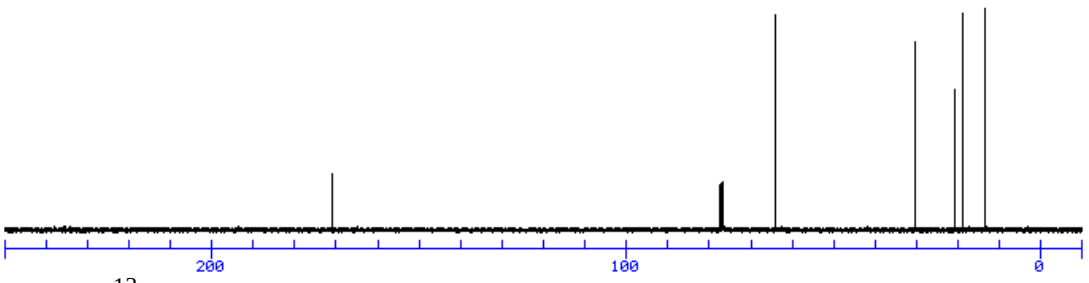
Определить структуру соединения.
Элементный состав, %: C - 62,04; H - 10,41.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H

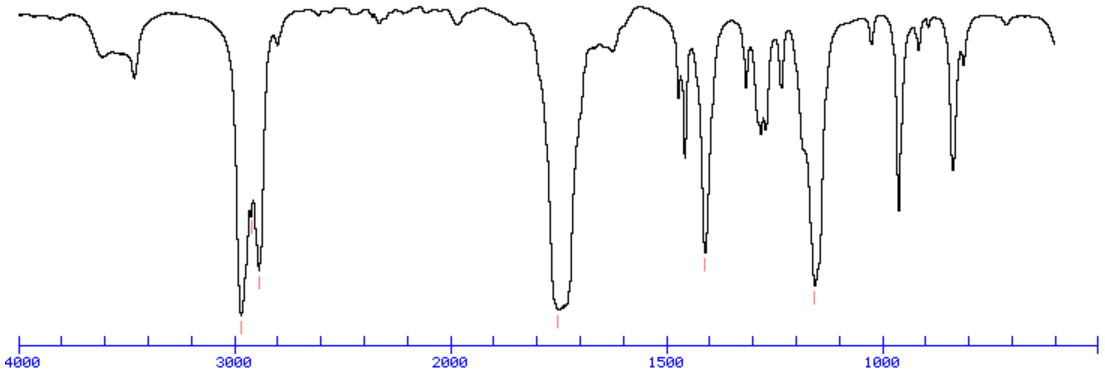


Спектр ЯМР ^{13}C

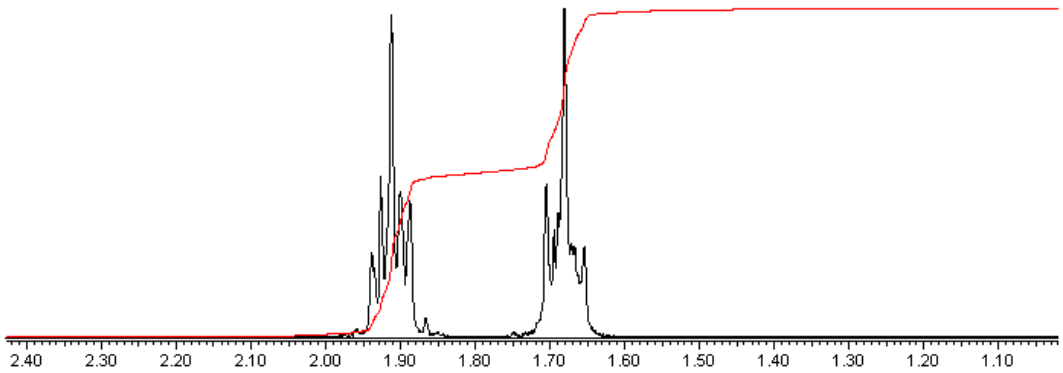
Задание 7

Определить структуру соединения.

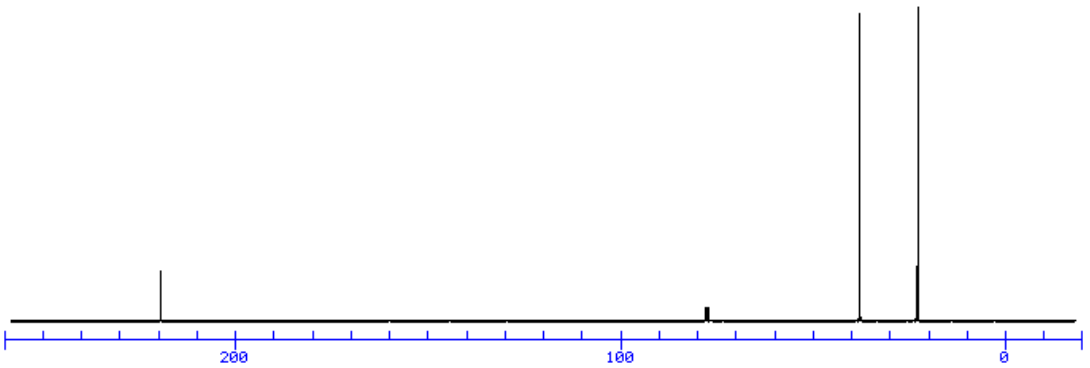
Элементный состав, %: C - 71,39; H - 9,59.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H

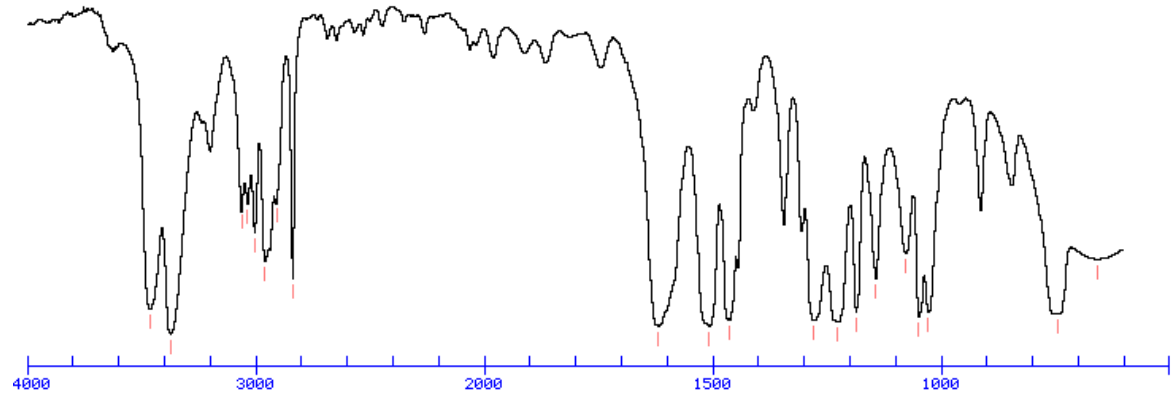


Спектр ЯМР ^{13}C

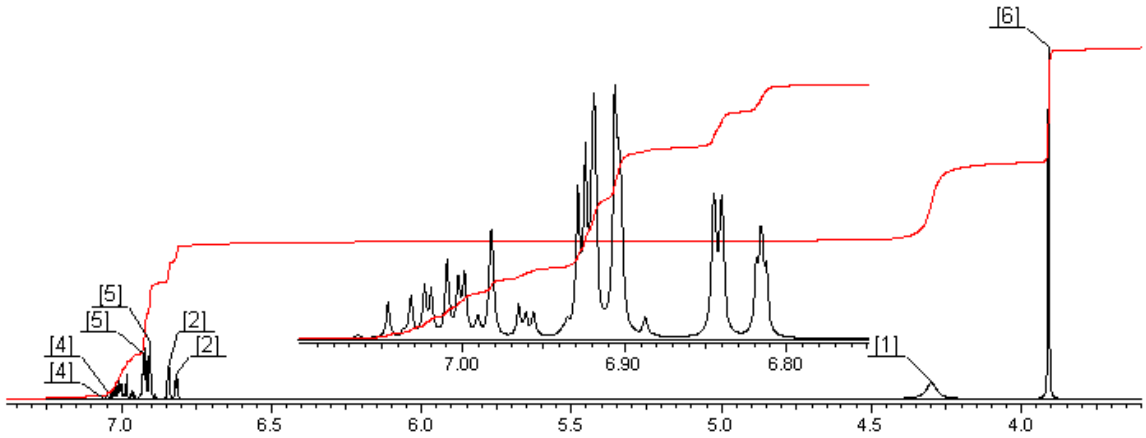
Задание 8

Определить структуру соединения.

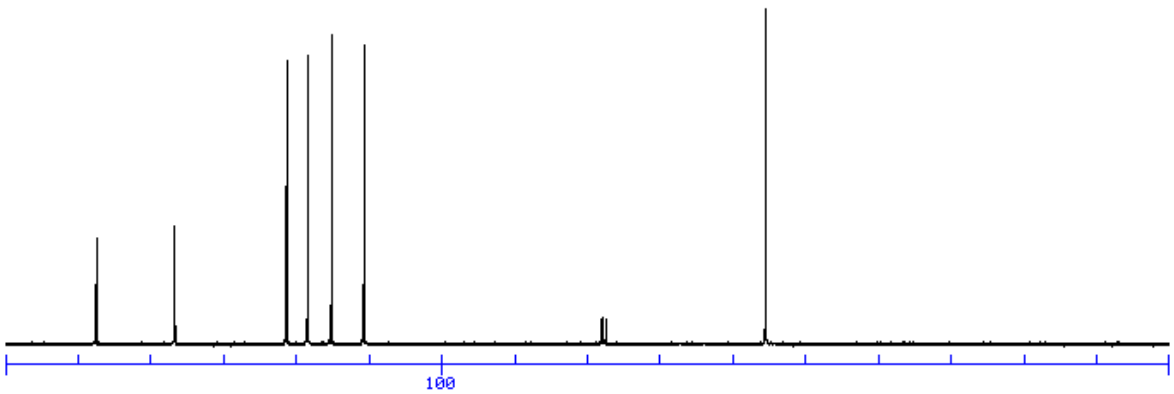
Элементный состав, %: C – 68,29; H – 7,32; N – 11,38.



ИК-спектр



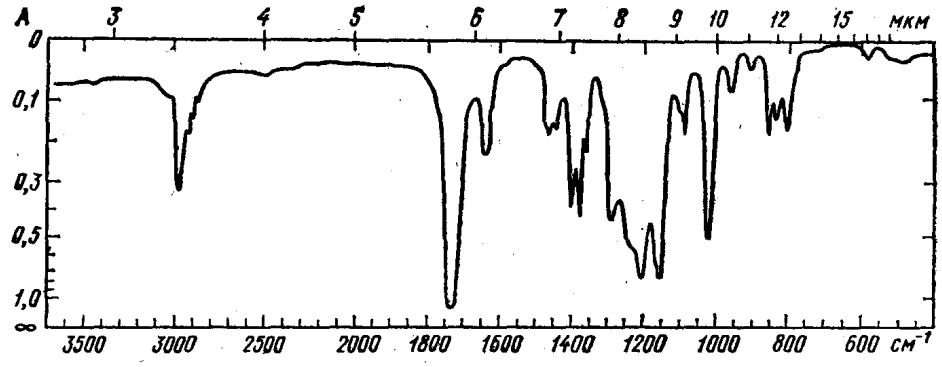
Спектр ЯМР ^{1}H



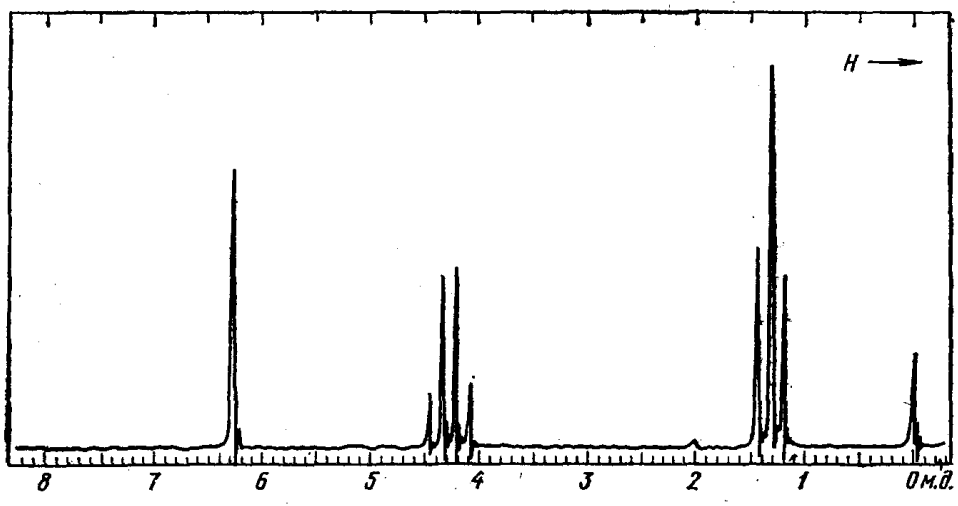
Спектр ЯМР ^{13}C

Задание 9

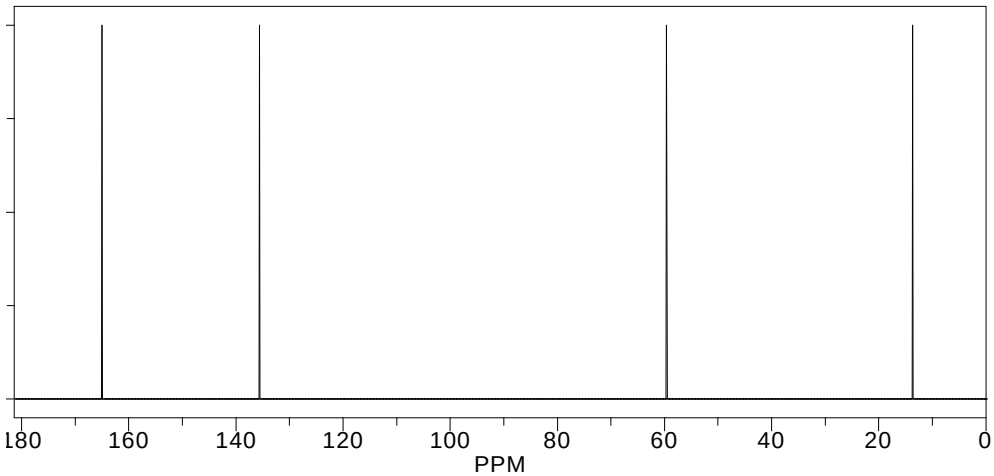
Определить структуру соединения.
Элементный состав, %: C – 55,81; H – 7,02.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 1:2:3)

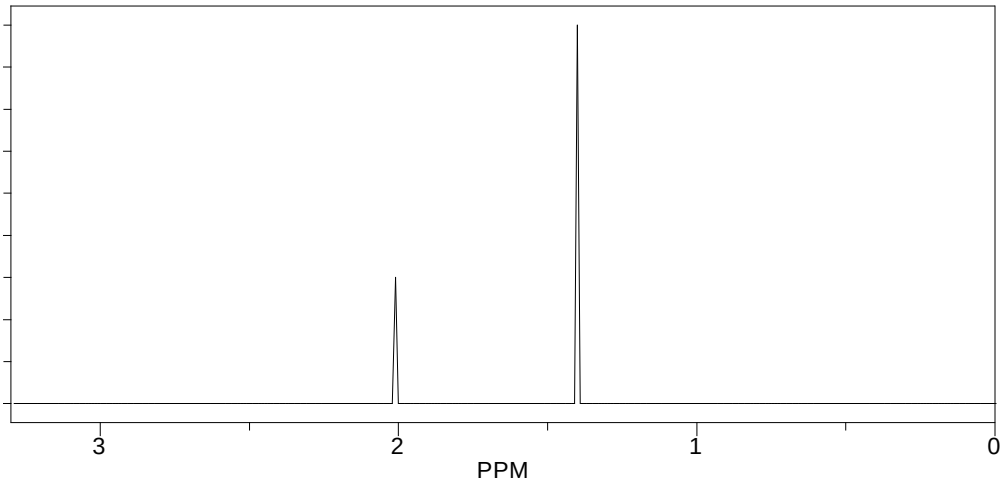


Спектр ЯМР ^{13}C

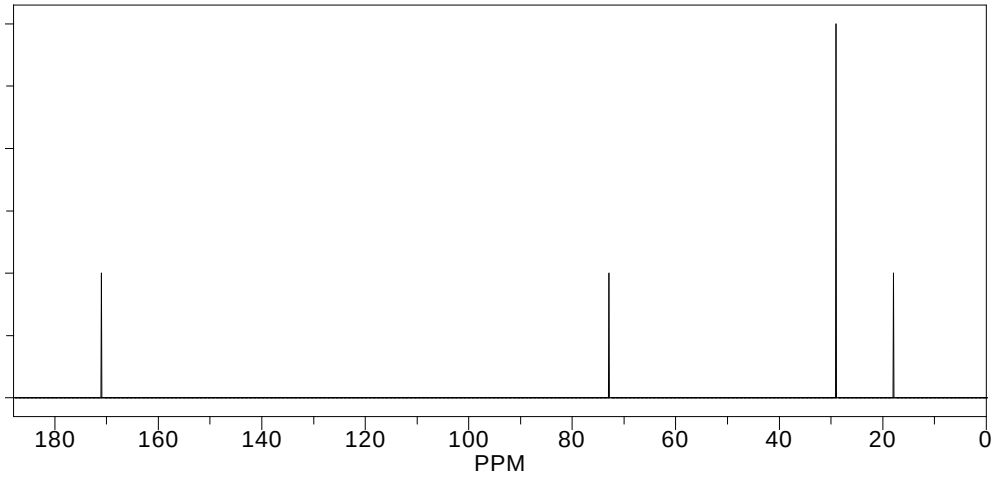
Задание 10

Определить структуру соединения.

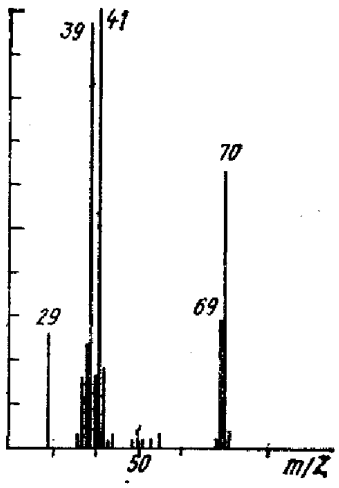
Элементный состав, %: C – 62,04; H – 10,41.



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 1:3)



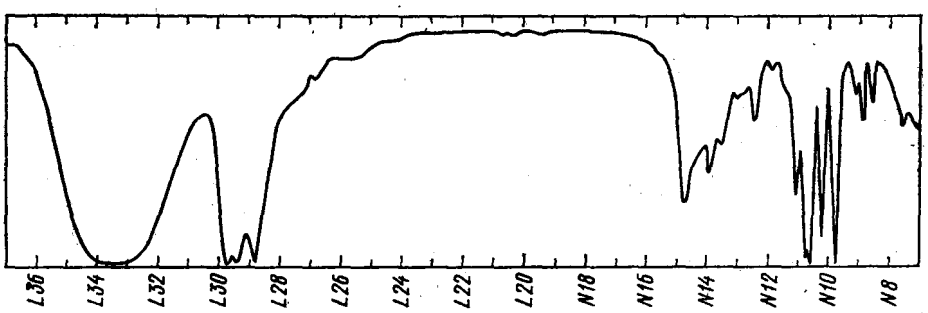
Спектр ЯМР ^{13}C



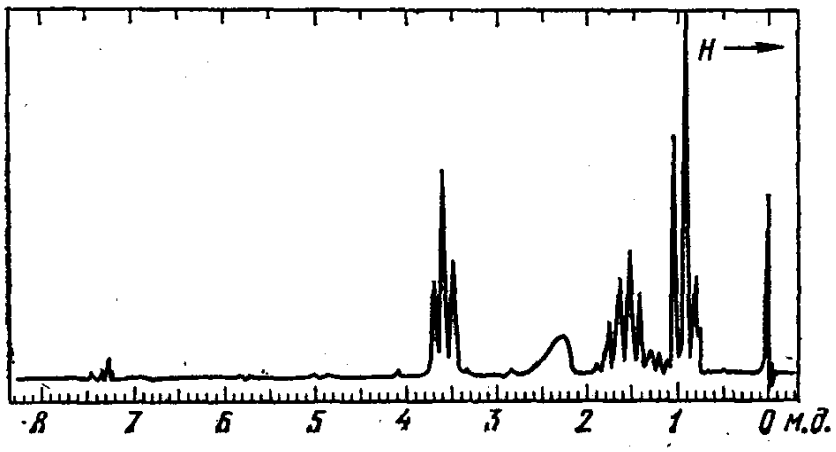
Масс-спектр

Задание 11

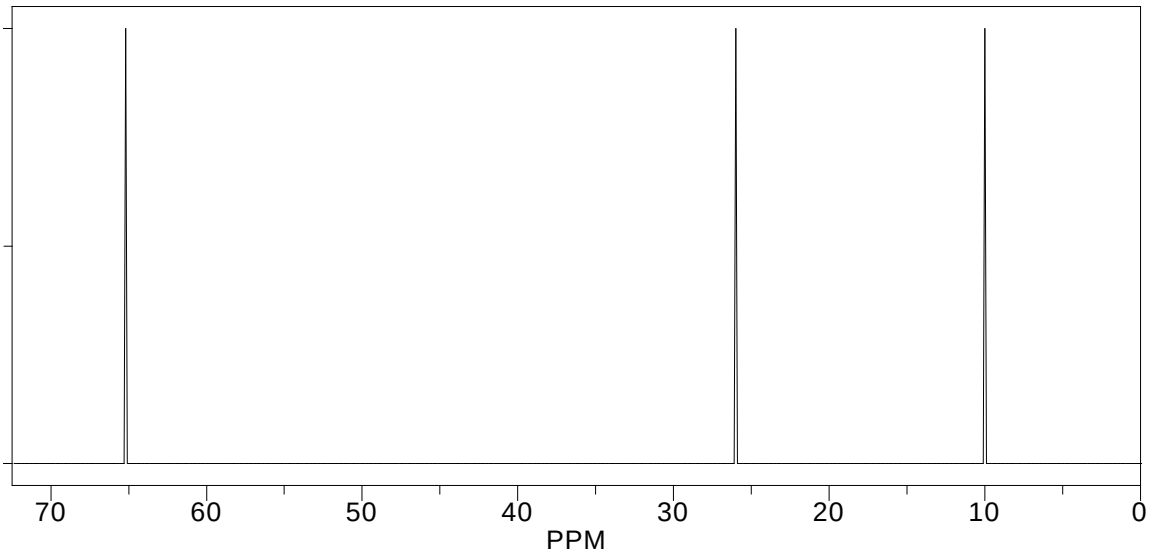
Определить структуру соединения.
Элементный состав, %: C – 59,96; H – 13,42.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 2:1:2:3)

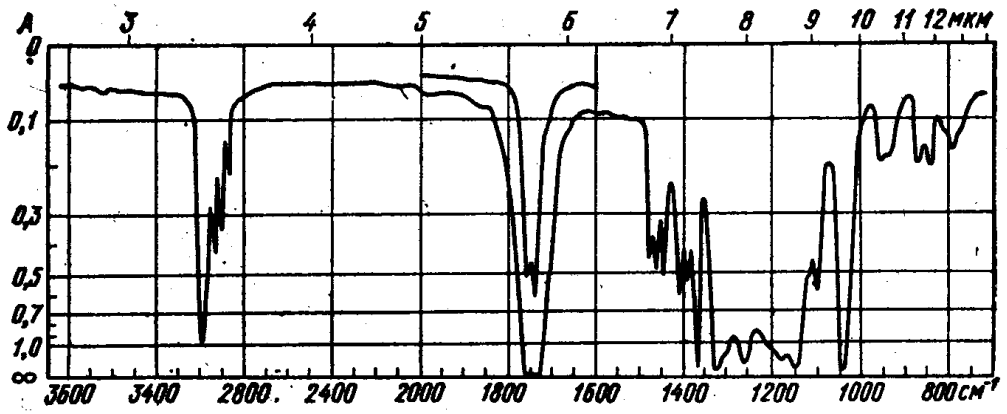


Спектр ЯМР ^{13}C

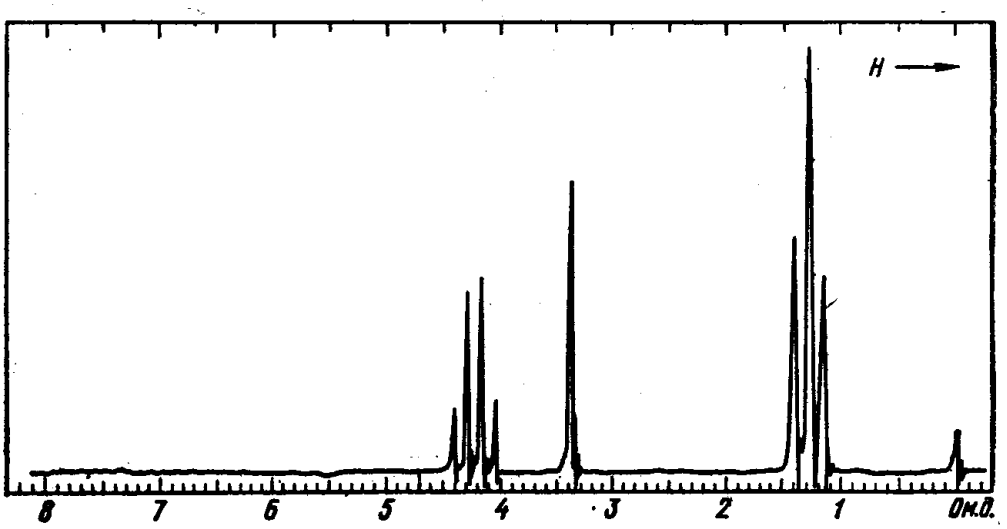
Задание 12

Определить структуру соединения.

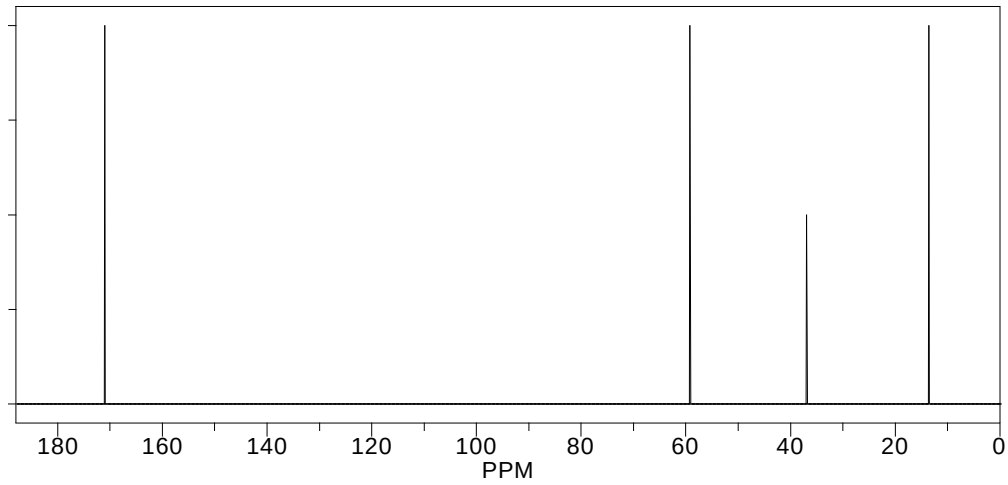
Элементный состав, %: C – 52,49; H – 7,55.



ИК-спектр



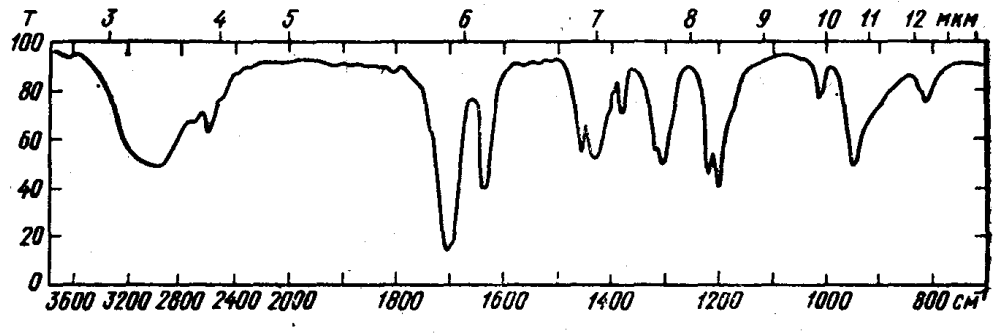
Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 2:1:3)



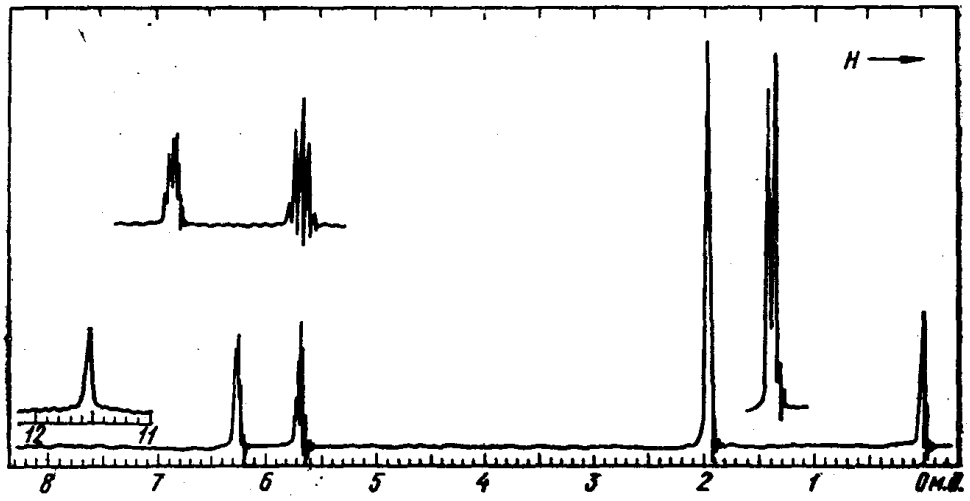
Спектр ЯМР ^{13}C

Задание 13

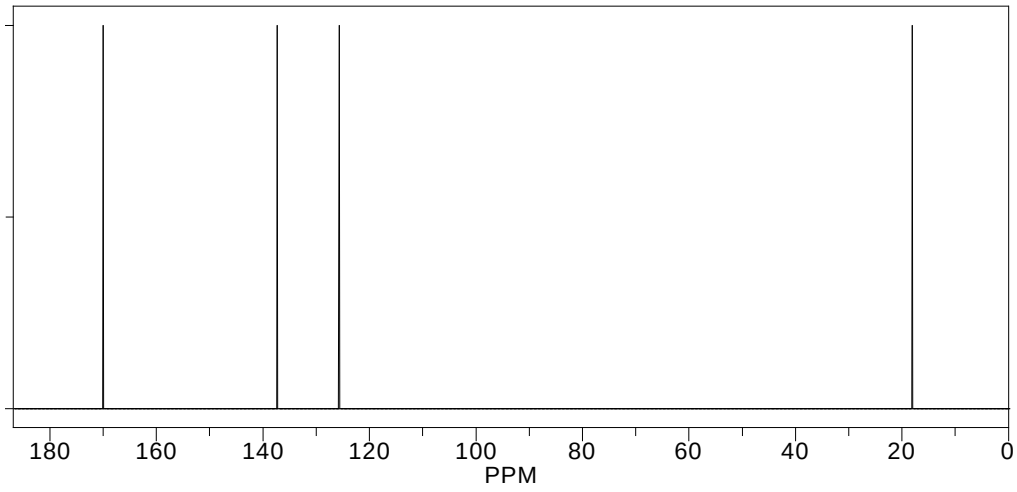
Определить структуру соединения.
Элементный состав, %: C – 55,81; H – 7,02.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 1:1:1:3)

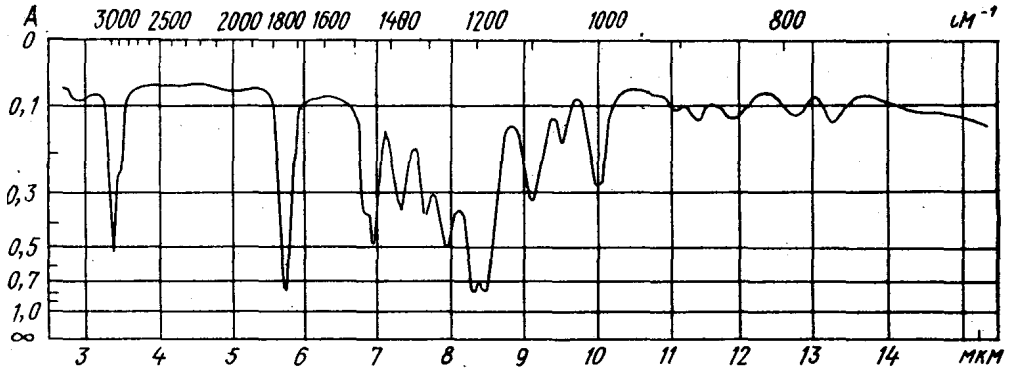


Спектр ЯМР ^{13}C

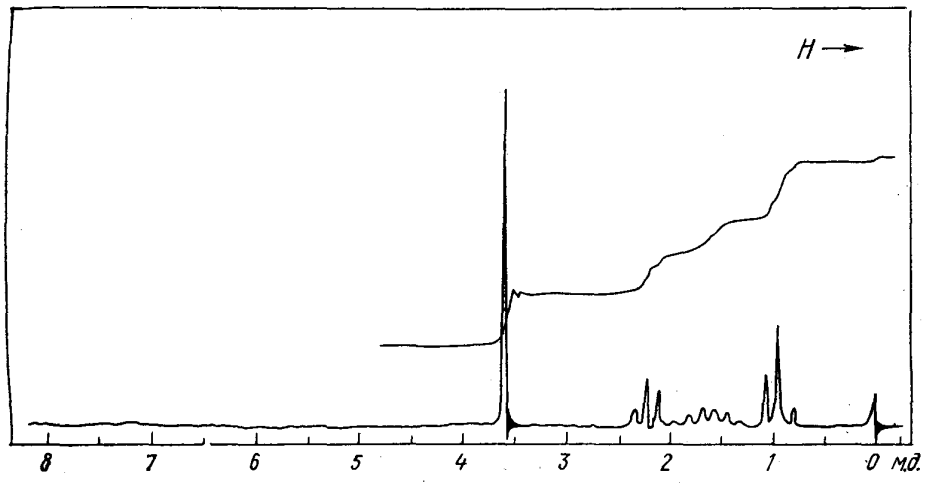
Задание 14

Определить структуру соединения.

Элементный состав, %: C – 58,80; H – 9,87.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H

Масс-спектр: 102(2), 87(25), 75(4), 74(100), 72(3), 71(76), 69(2), 59(29), 55(10), 45(4), 44(4), 43(91), 41(26), 39(10), 31(3), 29(6).

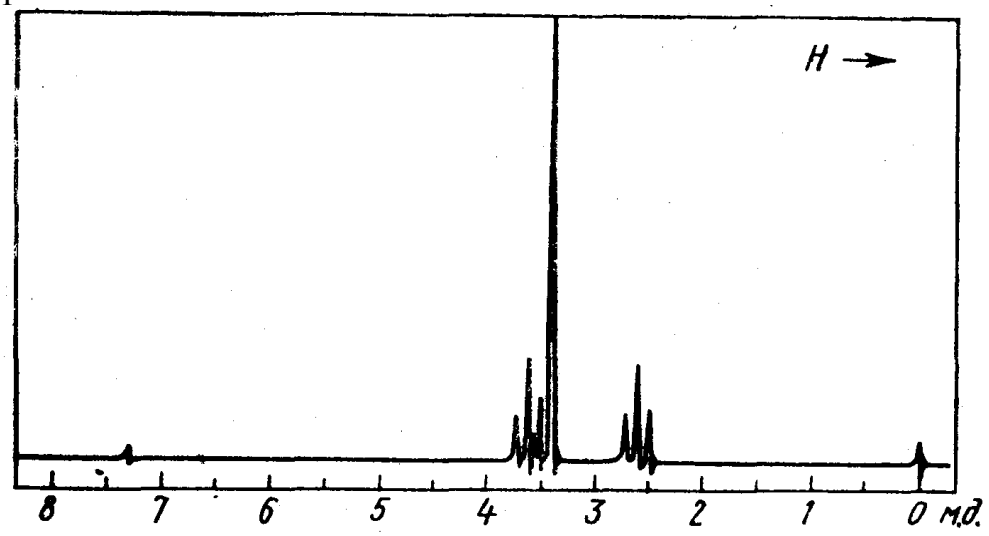
Задание 15

Определить структуру соединения.

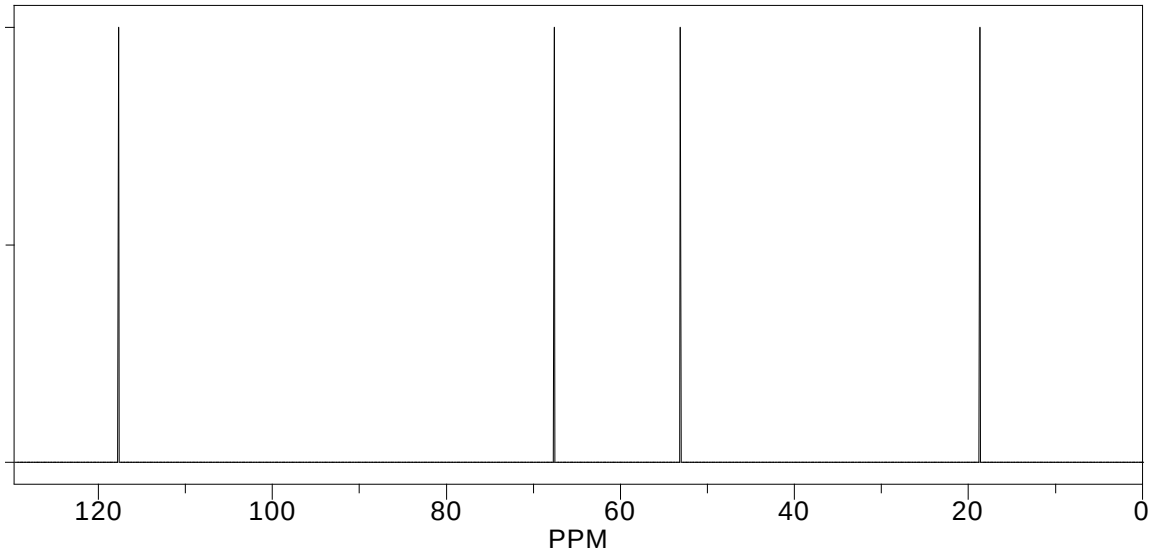
Элементный состав, %: C – 56,45; H – 8,29; N – 16,46.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 2:3:2)

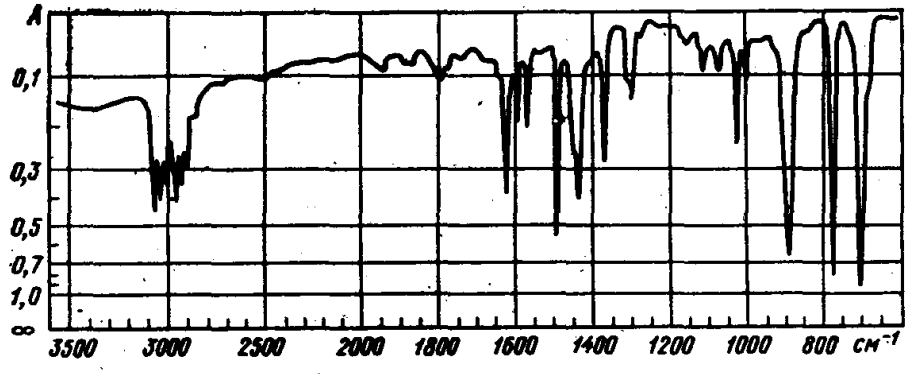


Спектр ЯМР ^{13}C

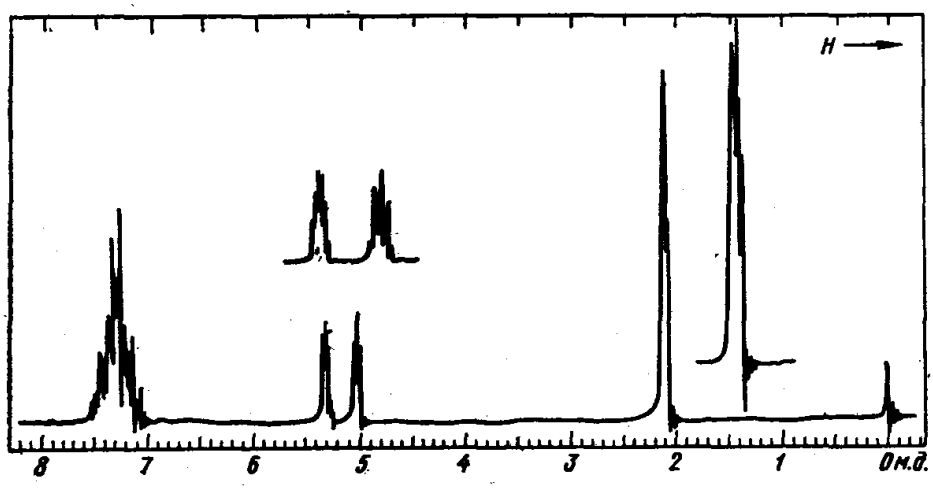
Задание 16

Определить структуру соединения.

Элементный состав, %: С – 91,47; Н – 8,53



ИК-спектр



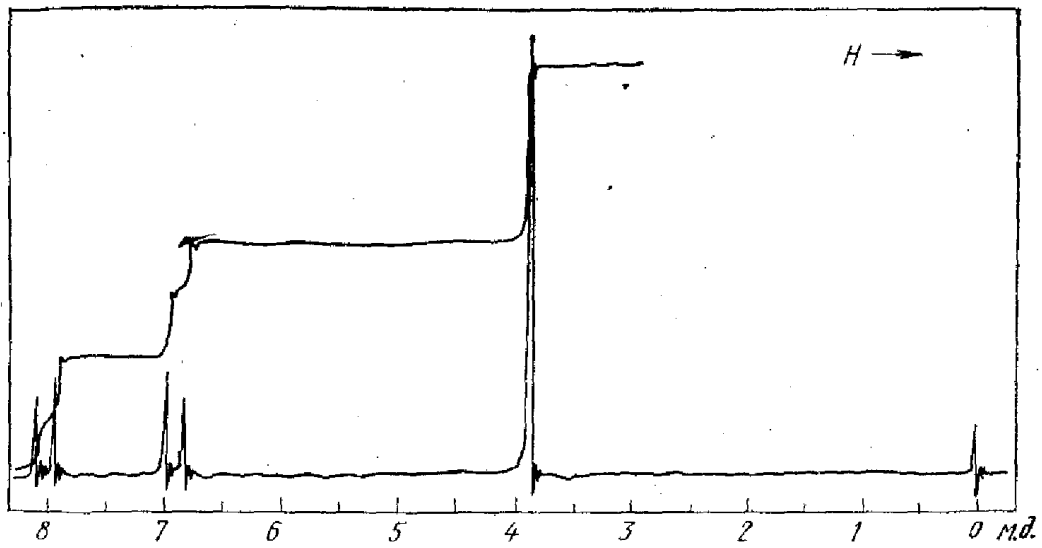
Спектр ЯМР ^{1}Н (отношение интенсивностей сигналов 5: 1: 1 : 3)

Масс-спектр: 119(10), 118(100), 117(64), 116(6), 115(19), 104(4), 103(48), 102(5), 91(17), 79(2), 78(34), 77(23), 76(3), 75(3), 74(3), 65(6), 63(8), 62(3), 52(5), 51(21), 50(9), 39(15).

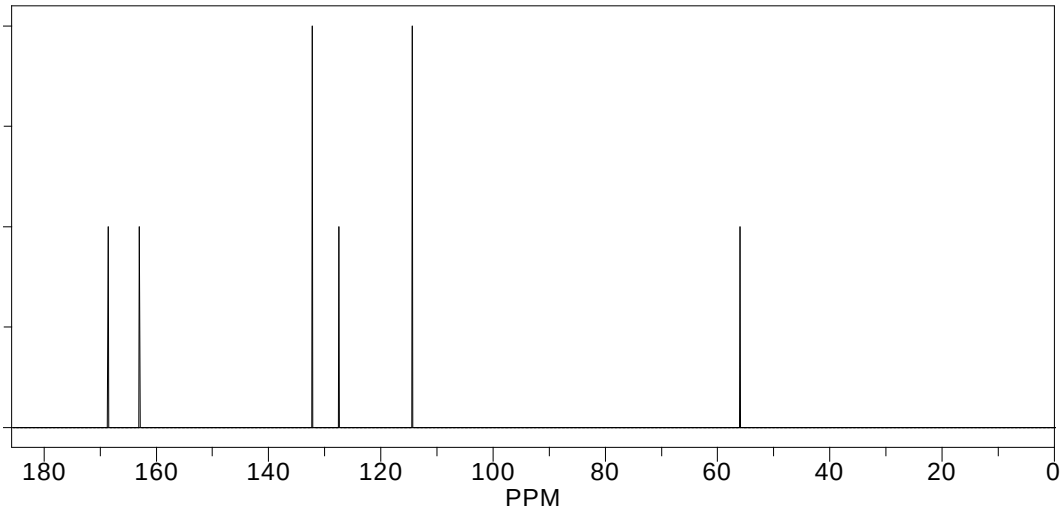
Задание 17

Определить структуру соединения.

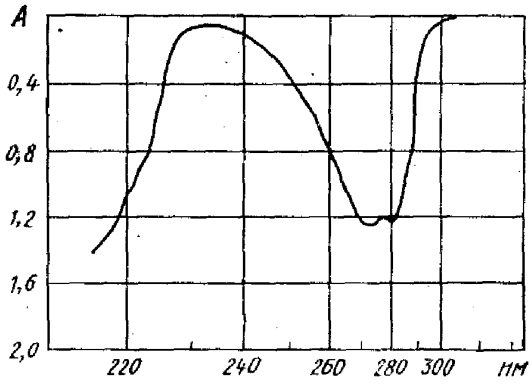
Элементный состав, %: C – 56,32; H – 4,14; Cl – 20,78.



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 1:3)



Спектр ЯМР ^{13}C

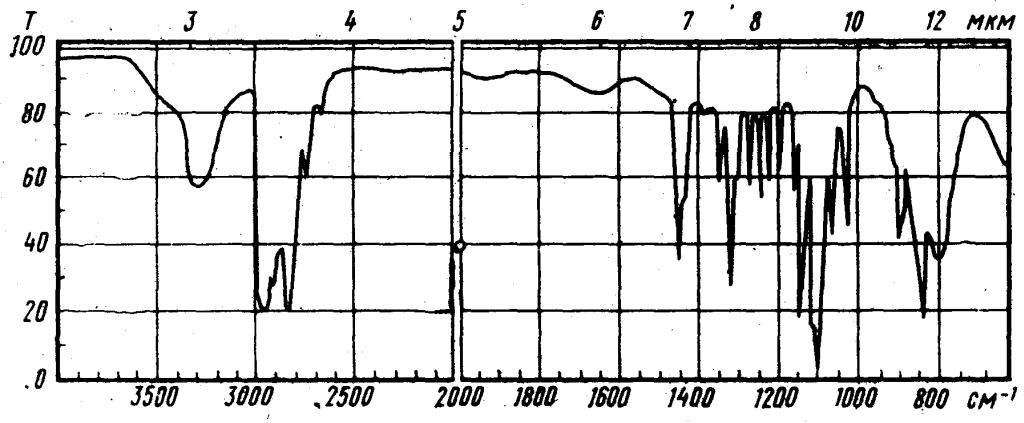


УФ-спектр

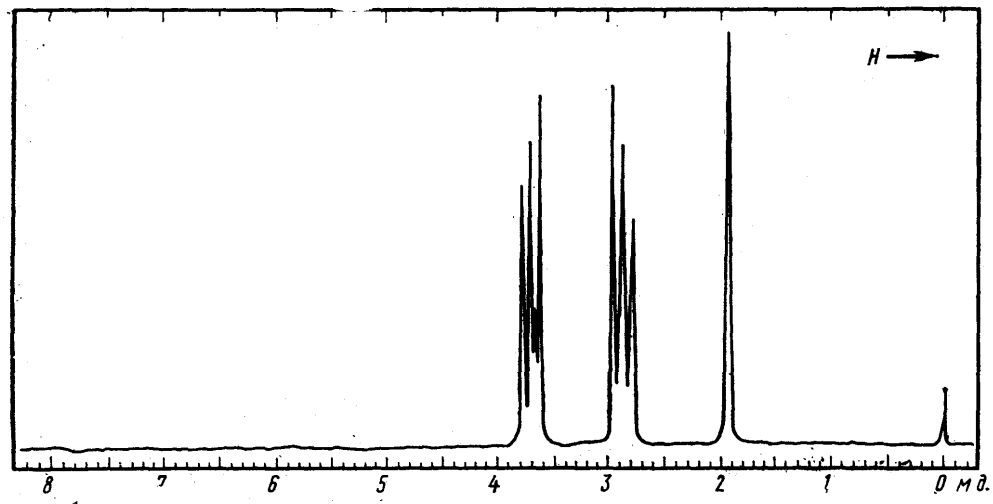
Задание 18

Определить структуру соединения.

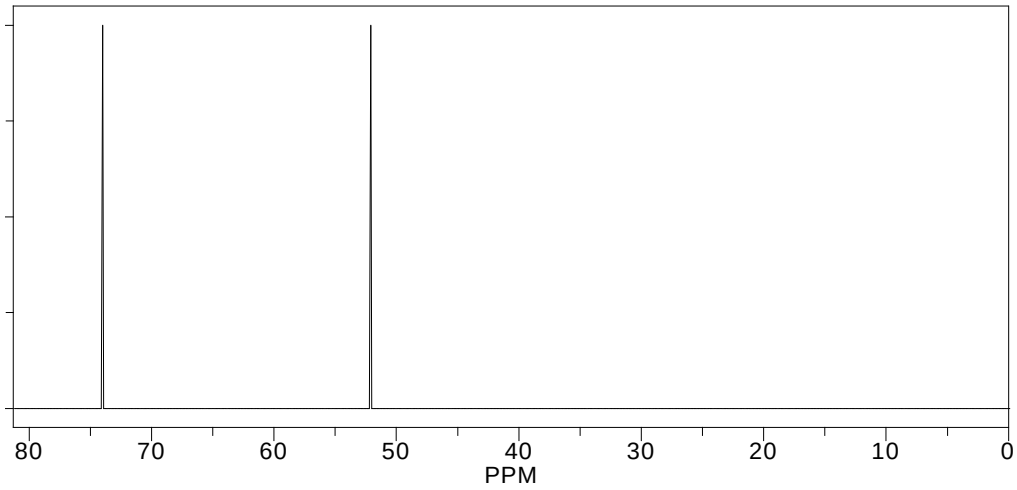
Элементный состав, %: C – 55,15; H – 10,41; N – 16,08.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H (отношение интенсивностей сигналов 4:4:1)

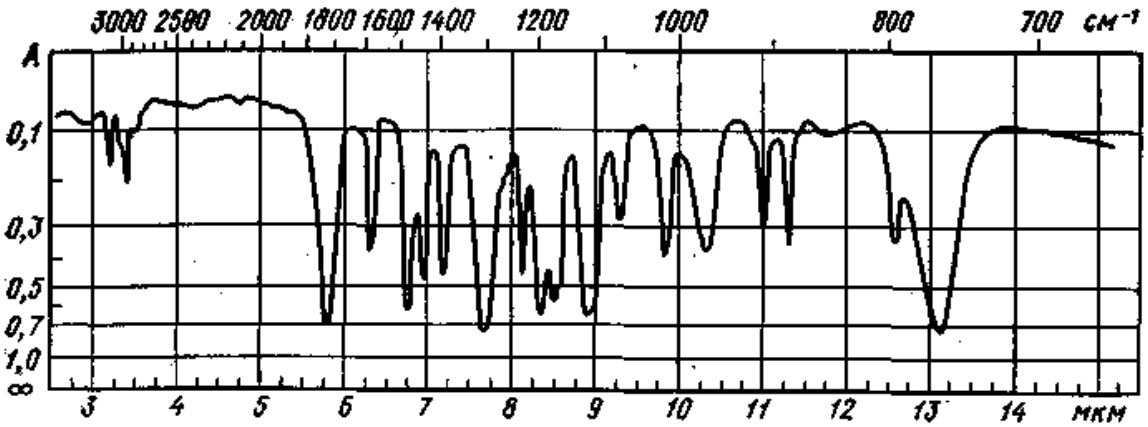


Спектр ЯМР ^{13}C

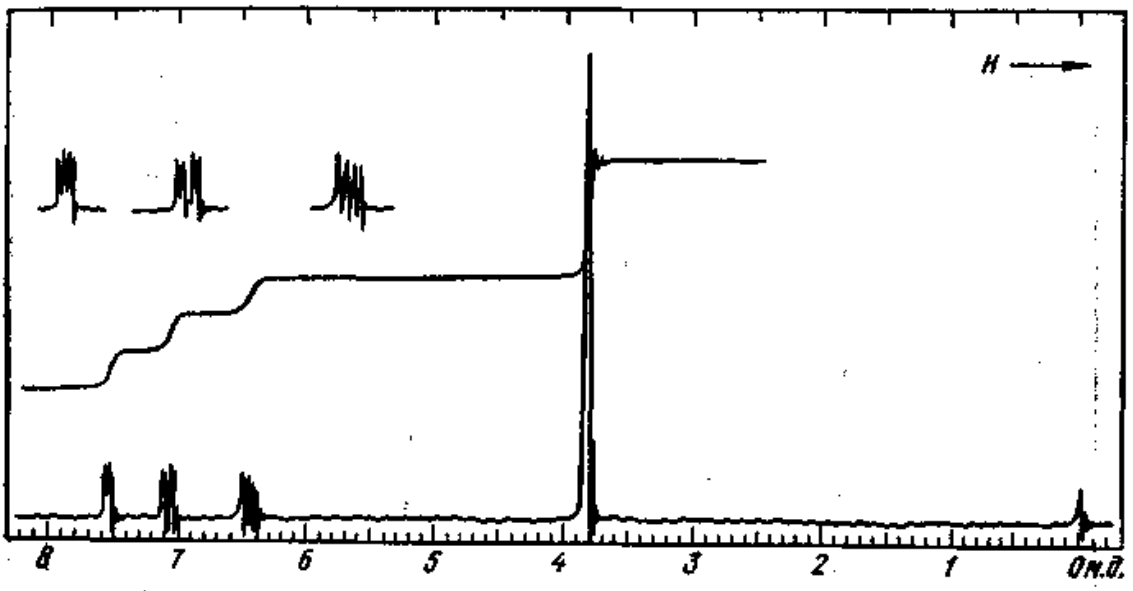
Задание 19

Определить структуру соединения.

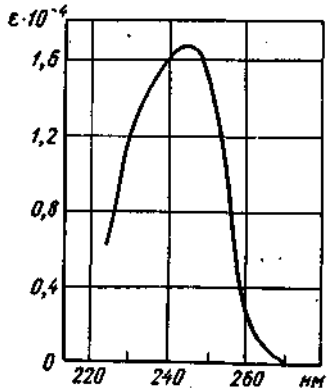
Элементный состав, %: C – 57,14; H – 4,80.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H

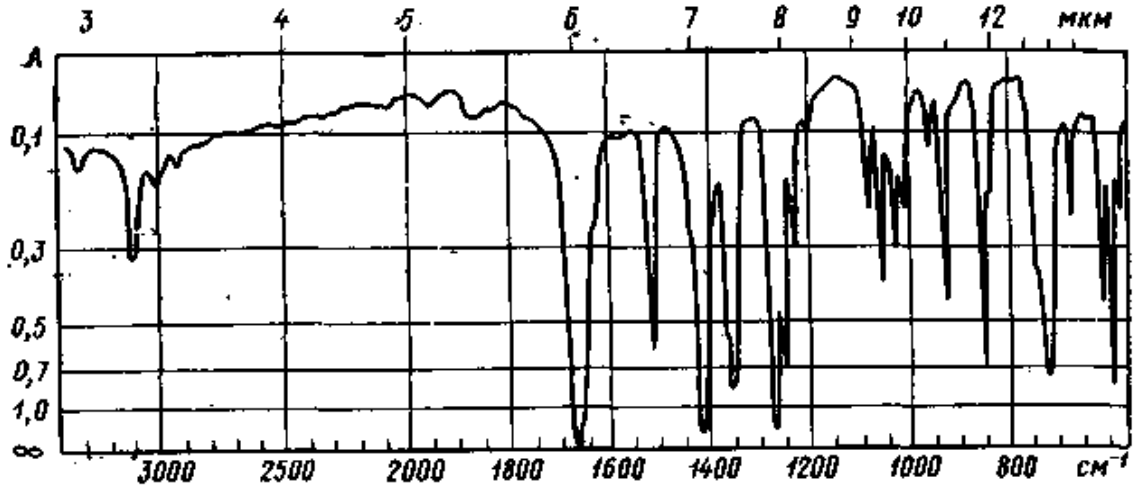


УФ-спектр

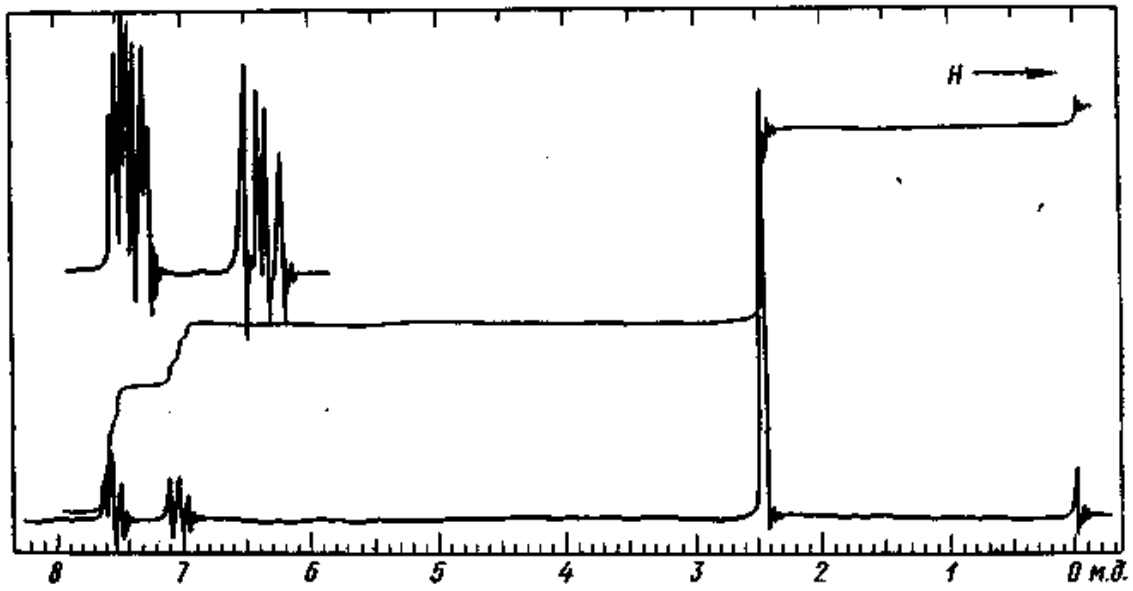
Задание 20

Определить структуру соединения.

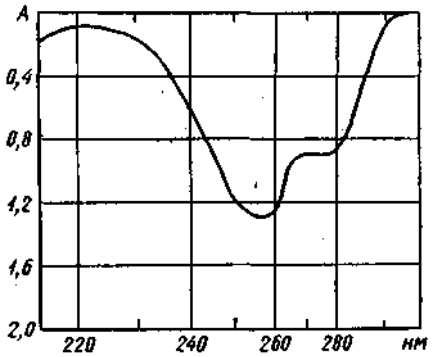
Элементный состав, %: C – 57,12; H – 4,79; S – 25,41.



ИК-спектр



Спектр ЯМР ^{1}H



УФ-спектр – в гексане, 0,085 г/л, кювета 0,2 см

Рекомендуемая литература

1. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
2. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
3. Иоффе. Б.В. Физические методы определения строения органических соединений. Учебное пособие для химических вузов / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. – М.: Высш. шк., 1984. – 336 с.
4. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с. – ISBN 5-94774-052-4.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с. – ISBN 5-93969-023-8.
6. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.

Содержание

Общие методические указания……3
Как решать спектральные задачи……4
Пример 1……7
Пример 2……11
Задание на курсовую работу……15
Рекомендуемая литература……36