

**РЕСПУБЛИКАНСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ХИМИИ
ПРАКТИЧЕСКИЙ ТУР, 15 марта 2026 года, XI-ый КЛАСС**

ВСЕГО: 40 баллов

Примечание: все ответы заносятся в рабочие листы

Время работы: 180 минут

Правила безопасности в химической лаборатории

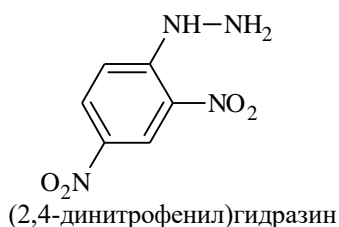
Для предотвращения несчастных случаев в химической лаборатории необходимо знать и соблюдать ряд правил охраны труда, которые кратко изложены ниже:

- ✓ обязательно ношение защитных очков и халата;
- ✓ лабораторные эксперименты проводятся с небольшими количествами веществ и с большой осторожностью, следуя инструкциям по проведению соответствующей работы;
- ✓ работайте осторожно, избегая попадания веществ на кожу или в глаза;
- ✓ перед использованием реагентов внимательно прочитайте этикетку;
- ✓ по окончании эксперимента посуду моют, ополаскивают дистиллированной водой, а рабочий стол приводят в порядок;
- ✓ о любом несчастном случае в химической лаборатории необходимо немедленно сообщить преподавателю.

Идентификация карбонильного соединения методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Внимание! Перед началом практической части внимательно ознакомьтесь с представленным материалом

2,4-Динитрофенилгидразин (ДНФГ) используется для обнаружения формальдегида в косметике, что позволяет быстро идентифицировать его и способствует контролю качества. ДНФГ также используется в медицине для идентификации альдегидов и кетонов в биологических образцах. В случае сахарного диабета или метаболического кетоза в моче могут накапливаться ацетон, ацетоацетат и β -гидроксibuтират. Например, ДНФГ реагирует с ацетоном и ацетоацетатом, образуя желто-оранжевые кристаллические гидразоны.



Идентификация твердых органических соединений может быть осуществлена путем определения температуры плавления, которая сравнивается с известными из литературы значениями. Другой метод идентификации и контроля чистоты веществ, быстрый и простой в выполнении – метод ТСХ – проводится на тонком слое адсорбента, нанесенном на хроматографическую пластину. Хроматографические пластины используемые в этом методе, производятся промышленным способом и представляют собой алюминиевые или полимерные пластины, покрытые слоем адсорбента – оксида алюминия (Al_2O_3), диоксида кремния (SiO_2) - (силиколовые пластины) и др. Метод основан на дифференциальном распределении компонентов смеси между **стационарной фазой** (слоем адсорбента) и **подвижной фазой** (смесью растворителей, мигрирующих за счет капиллярного эффекта). Разделение происходит за счет различий в полярности и сродстве веществ к двум фазам. Соединения мигрируют по пластине с разной скоростью, в результате чего образуются различные пятна (*spot*-ы), характеризующиеся значением **R_f** (**коэффициентом фронта** или **коэффициентом удерживания**), специфичным для каждого вещества. Spot-ы с одинаковыми значениями **R_f** соответствуют одному и тому же вещества. Метод **ТСХ** ценится за свою простоту, скорость и низкую стоимость анализа и часто используется в лаборатории для мониторинга химических реакций, идентификации продуктов синтеза и проверки их чистоты.

Экспериментальная часть

Оборудование:

Хроматографическая камера или химический стакан объемом 100 мл, цилиндр, стеклянная крышка, хроматографическая пластинка из силифола, капиллярные трубки, линейка, карандаш, штатив для пробирок/микропробирок, пинцет, коническая воронка, пипетки, фильтровальная бумага, фильтры, стеклянная палочка, шпатели.

Реактивы:

- Этаноловый раствор (2,4-динитрофенил)гидразина в $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ – *раствор ДНФГ*;
- *контрольные вещества*:
 - контрольное вещество M_1 (2,4-динитрофенил)гидразон бензальдегида;
 - контрольное вещество M_2 (2,4-динитрофенил)гидразон пропанона;
 - контрольное вещество - *ДНФГ*;
- *анализируемое вещество, содержащее неизвестное карбонильное соединение - СС*;
- растворитель: ДМФА : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1 : 1 (по объему);
- элюент: гексан : этилацетат = 7 : 1 (по объему).

Метод синтеза гидразона карбонильного соединения.

К этанольному раствору (2,4-динитрофенил)гидразина в концентрированной H_2SO_4 добавляют 4 капли карбонильного соединения - *анализируемого вещества*.

Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 20 - 25 минут, периодически перемешивая. По истечении времени содержимое пробирки фильтруют, а образовавшийся осадок промывают примерно 2 мл этанола, которым предварительно промыли пробирку. Фильтр с продуктом реакции прижимают между несколькими слоями фильтровальной бумаги для удаления избытка растворителя.

Из полученного вещества 4 - 5 кристаллов переносят шпателем в микропробирку, растворяют в 4 - 5 каплях растворителя ДМФА : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1 : 1 (по объему), закрывают крышкой и встряхивают.

Полученный раствор используют для хроматографического исследования.

Подготовка веществ для анализа. Каждое из *контрольных веществ* и ДНФГ растворяют в 4 - 5 каплях растворителя ДМФА: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1 : 1 (по объему), закрывают крышкой и встряхивают.

Нанесение веществ.

Для проведения хроматографии на пластину из силуфола наносят очень тонкую линию (чтобы не повредить слой адсорбента) с помощью обычного карандаша и линейки на расстоянии 0,5–0,7 см от нижнего края пластины - *стартовую линию*. С помощью капилляров берут растворы (2,4-динитрофенил)гидразина (касаясь растворов острым концом капилляра) и растворы контрольных веществ M_1 и M_2 ; раствор синтезированного гидразона и наносят на стартовую линию легким касанием капилляра к поверхности адсорбентного слоя (так, чтобы радиус пятна не превышал 2 мм). Диаметр пятна зависит от времени нанесения; поэтому рекомендуется предварительно протестировать описанную процедуру на листе фильтровальной бумаги перед нанесением образцов на пластину. Пятна растворов анализируемых веществ и растворов контрольных веществ наносят на расстоянии 0,6 - 0,7 см друг от друга. Пятна наносимых веществ должны располагаться на расстоянии не менее 0,5 - 0,6 см от краев пластины из силуфола.

При необходимости, если пятна не слишком заметны, нанесение можно повторить на том же месте тем же капилляром после полного высыхания ранее нанесенных пятен.

Подготовка подвижной фазы. В хроматографическую камеру вводят достаточный объем элюента для образования слоя толщиной приблизительно 0,3 - 0,4 см. Камеру закрывают и оставляют на несколько минут для насыщения атмосферы парами растворителя, что обеспечивает равномерную миграцию пятен.

Проявление хроматограммы.

Хроматографическая пластина устанавливается (пинцет фиксируется над линией *фронта растворителя*) в вертикальном или слегка наклонном положении в хроматографической камере так, чтобы *стартовая линия* оставалась выше уровня элюента. Затем камера закрывается стеклянной крышкой, чтобы предотвратить испарение и изменение состава элюента в процессе хроматографии (рис. 1), и оставляется в покое до тех пор, пока подвижная фаза не достигнет примерно 0,5 см от верхнего края силифоловой пластины, после чего пластина удаляется пинцетом, и *фронт растворителя* немедленно отмечается карандашом. Подвижная фаза (элюент) через адсорбционный слой, благодаря явлению капиллярности, переносит анализируемые компоненты.

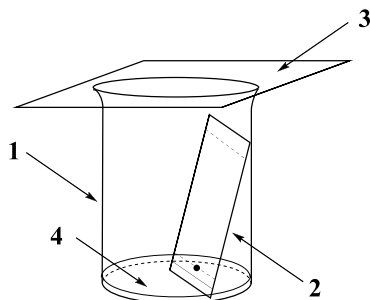


Рисунок 1.

Проявление хроматограммы:

1 – хроматографическая камера (стакан);

2 – хроматографическая пластина (силифол);

3 – стеклянная крышка;

4 – элюент.

Сушка и просмотр: Пластину сушат в течение 4 - 5 минут для удаления растворителя. Окрашенные вещества проявляются в виде четко разделенных пятен (рис. 2). Появившиеся пятна отмечают по периметру карандашом, а в центре пятна слегка ставят точку.

Примечание: рисунок 2 является схематическим и иллюстративным и используется для представления способа интерпретации хроматограмм в методе тонкослойной хроматографии (ТСХ).

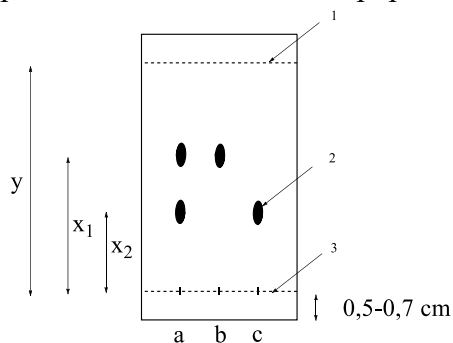


Рисунок 2.

Хроматограмма:

a – смесь веществ A и B;

b – вещество A;

c – вещество B.

1 - Фронт растворителя, 2 – Пятно (spot), 3 – Линия старта

Положение пятен характеризуется соотношением расстояния от начальной точки – *стартовой линии* исследуемого соединения – до середины пятна и расстоянием, пройденным растворителем от *стартовой линии* до *фронта растворителя*. Это соотношение называется **фронтальным коэффициентом** и является постоянной характеристикой каждого отдельного вещества в системе.

$$R_f = \frac{x}{y}$$

где: **x** - расстояние от *стартовой линии*, где был помещен исследуемый раствор, до середины spot-a;

y - расстояние, пройденное растворителем от *стартовой линии* до *фронта растворителя*.

Примечание: Значение **R_f** определяется с точностью до двух знаков после запятой.

Следует отметить, что значение R_f зависит от температуры, состава сорбента и природы элюента. Поэтому, по возможности, хроматографию следует проводить в присутствии контрольного образца, так называемого химически чистого соединения, присутствие которого допускается в исследуемых растворах. Контрольные растворы наносятся на ту же пластину.

Задание 1. (25 б.)

1) Рассчитайте и заполните таблицу значениями R_f для 4 анализируемых веществ:

Вещество	Значение R_f
контрольное вещество ДНФГ: (2,4-динитрофенил)гидразин	
контрольное вещество M_1 (2,4-динитрофенил)бензальдегид гидразон	
контрольное вещество M_2 : (2,4-динитрофенил)гидразон пропанона	
анализируемое вещество СС: (2,4-динитрофенил)гидразон карбонильного соединения:	

2) Сравнивая значения R_f , определите контрольный образец, связанный с гидразоном карбонильного соединения (*анализируемого вещества*). Представьте структурную формулу *анализируемого* карбонильного соединения.

Примечание: Выдается только одна пластина из силуфола. Запрос второй пластины влечет за собой штраф в 10 баллов.

Хроматографическая пластина предоставляется вместе с работой.

Задание 2. (2 б.)

Напишите уравнение реакции между (2,4-динитрофенил)гидразином и идентифицированным карбонильным соединением. Назовите полученный гидразон.

Задание 3. (4 б.)

Какие из предложенных контрольных образцов обладают стереоизомерией? Представьте их структурные формулы и названия.

Задание 4. (5 б.)

Как с помощью метода тонкослойной хроматографии (ТСХ) можно определить окончание химической реакции между органическими соединениями? Кратко обоснуйте ответ.

Задание 5. (4 б.)

Предложите два других химических метода идентификации карбонильных соединений. Напишите уравнения реакций, используя в качестве примера 4-нитробензальдегид.