

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-  
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химии

**Выпускная квалификационная работа**

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ДЛЯ ИНДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В  
РЕЗУЛЬТАТЕ ОКСАЛИЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ КЛАЙЗЕНА**

Работу выполнила:  
студентка 651 группы  
направления подготовки  
44.03.05 Педагогическое  
образование, профили  
«Биология и Химия»  
Лесникова Татьяна  
Александровна

---

(подпись)

«Допущена к защите в ГЭК»  
Зав. кафедрой химии  
В.О. Козьминых

---

(подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Руководитель:  
Доктор фармацевтических наук,  
кандидат химических наук,  
профессор кафедры химии

Козьминых Елена Николаевна

---

(подпись)

ПЕРМЬ  
2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>                                                  | <b>3</b>  |
| <b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>                              | <b>5</b>  |
| 1.1 Типы хроматографии .....                                          | 5         |
| 1.2. Тонкослойная хроматография.....                                  | 8         |
| 1.2.1 Сорбенты.....                                                   | 10        |
| 1.2.2 Подвижная фаза.....                                             | 12        |
| 1.2.3 Идентификация компонентов .....                                 | 14        |
| <b>ГЛАВА II. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....</b>                             | <b>17</b> |
| <b>ГЛАВА III. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....</b>                             | <b>23</b> |
| 3.1 Разработка элективного курса «Современные методы анализа веществ» | 23        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>                                                | <b>33</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>                                        | <b>34</b> |

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема анализа совершенно новых синтезируемых органических соединений является актуальной и насущной. Среди хроматографических методов, в значительной мере способствовавших развитию анализа органических и биоорганических соединений и совершенствованию способов препаративного разделения, заметное место занимает тонкослойная хроматография. В процессе разделения указанным методом анализируемая смесь перемещается вместе с подвижной фазой по тонкому слою сорбента. В зависимости от природы сорбента при этом допускается использование одного или сразу нескольких принципов хроматографического разделения.

Главное преимущество ТСХ заключается в том, что этот метод позволяет достаточно быстро осуществить довольно эффективное разделение, используя простые и не дорогие приспособления. Другое преимущество ТСХ - широкая область применения - от качественного и полуколичественного анализа, до препаративного разделения. Так методом ТСХ можно обнаруживать следы соединений, используя легкодоступными сорбентами, растворителями и обнаруживающими реагентами.

Целью настоящего исследования является разработка методики тонкослойной хроматографии для более эффективного предварительного исследования в анализе новых органических соединений, образующихся в результате конденсации Кляйзена и их металлообразующих комплексов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Подбор подвижной фазы для лучшего разделения веществ и вследствие этого более качественного анализа синтезируемых веществ.
2. Определение полуколичественных характеристик, синтезируемого енолята и его металлообразующих комплексов.
3. Определения конца реакций синтеза енолята и его металлохелатных комплексов методом ТСХ

Дипломная работа изложена на 35 страницах и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа проиллюстрирована 4 рисунками и 2 таблицами

В первой главе приведены литературные данные, касающиеся разновидностей хроматографий и особенностей тонкослойной хроматографии.

Во второй главе речь идет о методике проведения тонкослойной хроматографии и подбора подвижной фазы для ТСХ металлохелатных комплексов.

В третьей главе говорится о разработке элективного курса, посвященного современным методам анализа.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Типы хроматографии

Хроматография является методом разделения, анализа и физико-химические исследования веществ. Данный метод основан на распределении исследуемого вещества между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент). Неподвижная фаза главным образом представляет собой сорбент с развитой поверхностью, а подвижная - поток газа или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента [3].

*Газо-адсорбционная хроматография (ГАХ).* Вид газовой хроматографии, в котором в качестве неподвижной фазы используется твердое тело (адсорбент). Применяется для анализа препаративного разделения газовых и жидких смесей, а также летучих твердых тел. Жидкости и твердые вещества перед вводом в хроматографическую колонку переводят в парообразное состояние. В случае твердых нелетучих или термически нестабильных веществ анализируют газообразные продукты их термического распада или летучие и термически стабильные производные. Удерживание разделяемых компонентов в колонке определяется природой межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбент [1].

*Газо-жидкостная хроматография. (ГЖХ).* Вид хроматографии, в которой подвижной фазой служит газ, а неподвижной - жидкость, нанесенная тонким слоем на твердый носитель. Является вариантом газовой хроматографии. Неподвижная жидкая фаза должна быть термически стабильной, химически устойчивой, иметь небольшую вязкость. В качестве неподвижной фазы используют - дигидроксидипропионитрил, диглицерол, сквалан, три-п-крезилфосфат и др [8,11].

*Жидко-жидкостная хроматография.* Жидко-жидкостная хроматография основана на распределении вещества между двумя жидкими фазами. В качестве неподвижной фазы используют воду или органический растворитель. В первом случае подвижной фазой является органический растворитель, во втором -

водный раствор. Жидко-жидкостную хроматографию подразделяют на колоночную распределительную и бумажную. Анализируемое вещество удерживается за счет распределения между подвижной и неподвижной жидкостями. Необходимым требованием в этом виде хроматографии является нерастворимость неподвижной жидкой фазы в подвижной. Обычно в качестве неподвижной жидкой фазы используют воду, а в качестве подвижной - органические растворители. Одним из видов жидко-жидкостной хроматографии является бумажная хроматография. В качестве неподвижной фазы в бумажной хроматографии применяют воду, удерживаемую волокнами целлюлозы.

*Осадочная хроматография (ОХ).* Осадочная хроматография разновидность жидкостной хроматографии, основанная на различной растворимости осадков, образующихся при взаимодействии компонентов анализируемой смеси в подвижной фазе с реагентом-осадителем, который в смеси с носителем составляет неподвижную фазу. Например, при разделении галогенид-ионов реагентом-осадителем служит соль серебра. В качестве носителя используют дисперсное вещество (в частности, оксид алюминия, силикагель, целлюлозу, крахмал, уголь, иониты) или фильтровальную бумагу, а в качестве подвижной фазы - чистый растворитель или раствор, в котором растворимость осадков разного состава различно. Разделение смеси в ОХ происходит в результате многократного повторения актов образования и растворения осадков; скорость перемещения осадков пропорциональна их растворимости в данном элюенте и определяется произведением активностей образующихся малорастворимых соединений.

*Бумажная хроматография (БХ).* Бумажная хроматография - вид хроматографии, основанный на различии в скорости перемещения компонентов анализируемой смеси по бумаге в потоке растворителя (элюента). Хроматограммой в этом случае называют картину расположения хроматографических зон на бумаге после завершения разделения. В бумажной хроматографии используется главным образом специальную хроматографическую бумагу, которая должна быть максимально однородной и

содержать только целлюлозные волокна. Она может служить неподвижной фазой или инертным носителем неподвижной фазы.

*Капиллярная хроматография.* Капиллярная хроматография вариант хроматографии, в котором для разделения используют капиллярные колонки. Сорбент в таких колонках расположен только на внутренних стенках, а центральная часть по сечению остается незаполненной. Такие колонки называются полыми или открытыми. Иногда к капиллярной хроматографии относят разделение на капиллярных насадочных колонках, внутренний объем которых заполнен сорбентом. Главные особенности капиллярной хроматографии заключаются в увеличении скорости массообменных хроматографируемых соединений между подвижной и неподвижной фазами и в относительно низком сопротивлении потоку подвижной фазы на единицу длины колонки. Сорбентом в полых колонках служит пленка неподвижной жидкой фазы (НЖФ), слой сорбента или слой твердого носителя (например, диатомита), на поверхность которого нанесена пленка НЖФ. Широко используются иммобилизованные НЖФ. Колонки с тонким слоем НЖФ называются классическими. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую, жидкостную и флюидную капиллярную хроматографию.

*Тонкослойная хроматография (ТСХ).* Тонкослойная хроматография (ТСХ) вариант хроматографии, основанный на различии в скорости перемещения компонентов смеси в плоском тонком слое (толщина 0,1-0,5 мм) сорбента при их движении в потоке подвижной фазы (элюента). Последняя представляет собой, как правило, жидкость, однако осуществлен и газовый вариант ТСХ. Суспензиями сорбентов покрывают пластинки из стекла, фольги или пластика; для закрепления слоя применяют крахмал, гипс или другие связующие. Элюентами служат обычно смеси органических растворителей, водных растворов кислот, солей, комплексообразующих и других веществ. В зависимости от выбора хроматографической системы (состава подвижной и неподвижной фаз) в разделении веществ основную роль могут играть процессы

адсорбции, экстракции, ионного обмена, комплексообразования. На практике часто реализуются одновременно несколько механизмов разделения [20,7].

## **1.2. Тонкослойная хроматография**

Тонкослойная (планарная) хроматография занимает одно из ведущих мест в качественном и полуколичественном анализе сложных природных, фармацевтических, медикобиологических и химических объектов. Среди других хроматографических методов планарную хроматографию отличают следующие достоинства и особенности [2]:

- это единственный хроматографический метод, позволяющий проводить полный анализ неизвестной смеси, поскольку исследователь имеет возможность проверить, не остались ли на старте неэлюированные компоненты;
- по производительности превосходит газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию, по крайней мере, на порядок; использует более простое и дешевое оборудование;
- обладает высокой селективностью, которую легко варьировать, подбирая состав подвижной фазы; в отличие от ВЭЖХ нет ограничений в выборе растворителей;
- дает возможность одновременного разделения нескольких образцов; использования однократного или многократного элюирования (при различных условиях), а также одновременного разделения компонентов одного и того же образца с помощью различных элюентов;
- возможна оптимизация разрешающей способности хроматографической системы при разделении сложной смеси только для интересующих компонентов, что позволяет экономить время;
- возможно детектирование соединений с высокой чувствительностью и селективностью, которые легко варьировать подбором проявляющего реагента; полученные результаты разделения легко оценить визуально;

– можно сохранять хроматограммы для последующего детектирования и осуществлять спектральную идентификацию хроматографических зон после разделения в любом диапазоне длин волн, включая ИК.

У планарной хроматографии есть и некоторые недостатки:

- ограниченная разделяющая способность из-за сравнительно небольшой длины разделяющей зоны (3-10 см);
  - чувствительность ниже, чем в случае ВЭЖХ;
  - зависимость результатов анализа от окружающей среды: относительной влажности, температуры, а также наличия загрязняющих веществ в воздухе;
  - трудности в работе с образцами, имеющими высокую летучесть, а также с веществами, чувствительными к действию кислорода воздуха или света.
- Классическая, наиболее простая и широко используемая методика тонкослойной хроматографии включает проведение следующих основных операций:

- 1) нанесение анализируемой пробы на слой сорбента;
- 2) разделение компонентов пробы на отдельные зоны в потоке подвижной фазы;
- 3) обнаружение зон на слое сорбента (часто реагентом, образующим с разделенными веществами окрашенные соединения);
- 4) количественная оценка полученного разделения, включая определение величины удерживания и определение содержания вещества в зонах на хроматограмме.

Положение зоны вещества на хроматограмме характеризуется величиной **R<sub>f</sub>**, которая равна отношению расстояния от стартовой линии до центра зоны вещества к расстоянию от стартовой линии до линии фронта. Значение R<sub>f</sub> – величина постоянная для данного соединения в данной системе и зависит от ряда условий: способа элюирования, качества и активности сорбента, толщины слоя, качества растворителей, количества нанесенного вещества, длины пробега растворителей, положения стартовой линии и почти не зависит от температуры. По этой величине проводят идентификацию компонентов в смеси. На качество

разделения компонентов смеси в планарной хроматографии влияет большое число факторов: тип разделительной камеры; предварительное насыщение камеры и слоя сорбента парами подвижной фазы; стартовый размер пятна; расстояние от старта до нижнего края пластинки; относительная влажность воздуха лабораторного помещения; средний диаметр частиц и их форма; толщина и равномерность нанесения слоя сорбента; наличие микроповреждений слоя; тип вещества, связывающего сорбент; скорость элюирования; объем растворителя в камере; наличие примесей в элюенте; конвекция в газовой фазе внутри камеры [3].

Для разделения смесей веществ в тонком слое сорбента применяют адсорбционную, распределительную и ионообменную хроматографию, отличающиеся, прежде всего характером взаимодействий между растворенными веществами и твердой или жидкой фазами, с которыми они соприкасаются. На практике эти взаимодействия почти никогда не протекают изолированно, и разделение веществ обусловлено несколькими взаимодействиями. При выборе подходящего варианта хроматографии в первую очередь следует обратить внимание на строение разделяемых веществ. При помощи адсорбционной и распределительной хроматографии разделяются вещества, строение которых различается природой, числом и характером полярных и неполярных заместителей. При хроматографировании в тонком слое сорбента чаще всего применяют адсорбционную хроматографию, которая проще по выполнению, более эффективна, а результаты анализа более воспроизводимы.

### **1.2.1 Сорбенты**

В качестве сорбентов в ТСХ применяют материалы, которые отвечают следующим требованиям:

- образуют химически и физически стабильные слои;
- не образуют ковалентных связей с разделяемыми веществами;
- не растворяются в подвижной фазе или перемещаются вместе с ней по пластинке;

- не содержат компонентов, мешающих разделению или детектированию;
- не имеют собственной окраски;
- не набухают и не сжимаются под действием подвижной фазы.

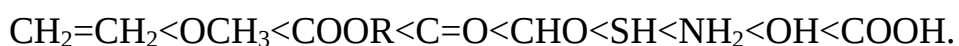
В качестве подложки для сорбента используется стекло, алюминиевая фольга, полимерные пленки (полиэтилентерефталат). Для придания стабильности слоя сорбента на подложке используются различные связующие вещества: гипс (5-10%), силиказоль, силикаты щелочных металлов, полиакриламид, полиакриловый эфир, крахмал. К адсорбенту часто добавляют флуоресцентный индикатор для детектирования веществ, поглощающих в УФ-области спектра. С этой целью используют: смесь силикатов цинка и магния; смесь сульфидов цинка и кадмия; вольфраматы щелочноземельных элементов. Большое значение, особенно для эффективности разделения, имеют такие характеристики сорбентов, как диаметр частиц, среднее распределение частиц по размерам и размер пор.

В классической тонкослойной хроматографии для производства пластинок используются частицы с размером 5 – 20 мкм. Для высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) необходим сорбент, диаметр частиц которого составляет 5 – 7 мкм.

Монолитные сорбенты представляют собой новое поколение стационарных фаз, которые могут быть использованы и в планарной хроматографии. Их получают прямой сополимеризацией метакриловых полимеров, например, сополимера глицинметакрилата и этилендиметакрилата. Монолитные стационарные фазы не содержат частиц, а роль разделительного пространства выполняют поверхность и объем проточных каналов (пор). Макропористая структура монолитных сорбентов содержит как минимум два вида пор: макро- и мезопоры. Преимущества таких носителей заключаются в заметном повышении скорости и эффективности разделения, так как для них отсутствуют обычные диффузионные ограничения межфазного массообмена.

Силикагель – полярный адсорбент, содержит активные силанольные и силоксановые группы, его применяют для разделения соединений различной полярности. Оксид алюминия – полярный адсорбент с гетерогенной поверхностью, содержит активные ОН-группы, обладает заметно выраженными протонаакцепторными свойствами; его применяют для разделения ароматических углеводов, алкалоидов, хлоруглеводородов, стероидов. Флоросил – основной силикат магния, занимает промежуточное положение между оксидом алюминия и силикагелем; удобен для разделения флаваноидов, стероидов и ацетилированных углеводов. Полиамиды – группа полярных сорбентов со смешанным механизмом разделения: карбоксамидная группа ответственна за адсорбционный механизм, метиленовые звенья – за распределительный механизм. Эти сорбенты применяют для разделения пищевых красителей, флаваноидов, танинов, нитрофенолов, спиртов, кислот. Модифицированные силикагели с привитыми группами (амино, циано, диол-,  $C_2$ -,  $C_8$ -,  $C_{18}$ -), отличными по полярности.

Важной характеристикой сорбента является его активность, она зависит от содержания воды и понижается при увеличении содержания воды в сорбенте. Для успешного разделения смесей веществ большое значение имеет выбор сорбента. В первую очередь нужно исходить из свойств разделяемых соединений: их растворимости (гидрофильности, гидрофобности), содержания и характера функциональных групп. Насыщенные углеводороды адсорбируются слабо или совсем не адсорбируются на силикагелях и оксиде алюминия. Введение двойных связей, особенно сопряженных, увеличивает адсорбционную способность соединений. Функциональные группы в еще большей степени усиливают способность веществ к адсорбции. Адсорбционная способность функциональных групп возрастает в следующем порядке:



### 1.2.2 Подвижная фаза

Растворители, применяемые в тонкослойной хроматографии, должны быть чистыми и осушенными. Смеси веществ могут разделяться с помощью одного

растворителя, однако обычно применяют системы, состоящие из двух, трех и даже четырех растворителей. Выбор растворителей определяется их элюирующей способностью, которая зависит от полярности растворителя, а также его протонодонорных и протоноакцепторных свойств. Для каждой новой пластинки систему растворителей следует готовить заново, так как в ней соотношение компонентов после хроматографирования изменяется.

Существенную роль при разделении веществ с помощью тонкослойной хроматографии играет количество наносимой смеси, оно влияет и на величину  $R_f$  и на разрешение пятен. Пробы испытуемых веществ массой от 0,1 до 50 мкг, наносят на пластинку в виде растворов в эфире, хлороформе или другом летучем растворителе.

Природа растворителя может влиять на размер пятна наносимой пробы. При нанесении пробы необходимо, чтобы: растворитель легко удалялся со стартовой зоны, и растворимость анализируемых веществ была бы не менее 0,01 г/мл. Пробы наносят в виде точки или полоски длиной 5-7 мм при помощи капилляра, пипетки на 0,1 мл или микрошприца, предварительно отметив стартовую линию на расстоянии 1,5 см от края пластинки. Расстояние между отдельными пробами должно быть не менее 1 см. После этого ждут, когда растворитель испарится, затем пластинку опускают в разделительную камеру с выбранной подвижной фазой. В зависимости от того, в каком направлении поступает растворитель на пластинку, различают методы восходящей, нисходящей и горизонтальной хроматографии. Применение многоступенчатого и двумерного элюирования позволяет повысить селективность разделения за счет изменения элюирующей способности подвижной фазы. Однако во всех указанных способах не удастся исправить существенный недостаток ТСХ – низкую эффективность разделения, поскольку движение элюента осуществляется за счет капиллярных сил. Вариант планарной хроматографии с принудительным движением элюента (под давлением) позволяет существенно улучшить эффективность разделения.

### 1.2.3 Идентификация компонентов

После разделения веществ необходимо обнаружить их на хроматограмме. Для обнаружения бесцветных веществ, в первую очередь, следует воспользоваться физическими методами, основанными на поглощении света и флуоресценции. Для обнаружения веществ, поглощающих в УФ-области спектра, часто применяют пластинки со слоем сорбента, содержащим флуоресцирующее вещество или опрыскивают хроматограмму после разделения смеси раствором флуоресцирующего вещества. При облучении пластинки УФ-излучением вещества, поглощающие в этой области спектра, обнаруживаются в виде темных зон (пятен). Флуоресцировать в УФ-свете способно значительное количество веществ, полученные пятна имеют при этом различный оттенок. Для обнаружения флуоресцирующих веществ или веществ, поглощающих в УФ-области спектра, используют источники света с максимумами излучения в области 254 и 365 мкм.

Помимо оптических методов обнаружения веществ, применяют химические методы проявления хроматограмм. К химическим методам относится использование «универсальных реагентов» и реагентов, избирательно реагирующих с определенными функциональными группами определяемых соединений.



Рисунок 1. Тонкослойная хроматограмма

Для количественной оценки содержания вещества в хроматографических зонах используют различные методы:

1. Определение с удалением хроматографической зоны с пластинки можно проводить двояким образом: переносом хроматографической зоны вместе с сорбентом либо экстрагированием хроматографической зоны со слоя сорбента.

2. Определение соединений непосредственно на пластинке методом визуального сравнения размеров площадей пятен и их окраски с соответствующими параметрами пятен стандартных образцов

3. Метод денситометрии, повышающий точность результатов определения, основан на сканировании хроматограмм в видимом и УФ-свете с помощью «хроматографических спектрофотометров» – денситометров. Денситометры позволяют измерять поглощение света веществом на хроматограмме в режиме пропускания или отражения, а также флуоресценцию и ее тушение. Режим пропускания доступен, если только исследуемое вещество имеет полосу поглощения в видимой области спектра. В УФ-области регистрацию в режиме пропускания осуществить нельзя из-за собственного поглощения силикагеля и подложки хроматограммы.

4. Метод видеоденситометрии – сравнительно новый метод для количественной обработки хроматограмм. Принцип метода заключается во введении изображения хроматограммы в компьютер с помощью видеокамеры или цифровой камеры с последующим сравнением интенсивностей пятен стандартных и определяемых соединений. Видеоденситометр включает осветительный блок, видеокамеру с платой видеоввода или сканер, персональный компьютер с установленной операционной системой Windows и соответствующим программным обеспечением. Количественную обработку пятна в видеоденситометрии проводят по двум характеристикам: по площади пятна и его «объему» в пространстве, при этом в качестве третьей координаты используют яркость (интенсивность окраски пятна).

5. Денситометрия с планшетным сканером с программным обеспечением для обработки хроматограмм практически не отличающимся от стандартных программ, применяемых для видеоденситометров, но существенно меньшей стоимости. При этом сканирование дает более четкое изображение

хроматографических зон, что можно объяснить пониженным влиянием неравномерности освещения анализируемых объектов, чем в случае видеоденситометра.

Применение для решения практических задач. Применение ТСХ особенно эффективно для предварительного разделения (по классам, группам, видам веществ) компонентов сложных смесей органических загрязнителей воды, почвы и воздуха. Индивидуальная идентификация с помощью одной лишь ТСХ затруднена из-за отсутствия выокочувствительных и селективных детекторов, кроме того, определение целевых компонентов менее точно, чем в случае ГХ и ВЭЖХ.

Часто ТСХ применяют на первом этапе анализа для разделения сложных и многокомпонентных смесей органических соединений на отдельные более простые группы, и уж потом проводят более детальное исследование этих групп «более тонкими» методами (ГХ, ВЭЖХ, ЯМР, ИК или масс-спектрометрией). ТСХ используют для обнаружения и полуколичественного определения веществ разной природы: поверхностно-активных веществ, углеводов, ПАУ, фенолов, пестицидов.

## ГЛАВА II. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Продукты конденсации Клайзена широко используют в синтезе органических соединений для получения веществ с практически полезными свойствами. Одним из направлений современных научных исследований в органическом синтезе является получение и синтезирование поликорбанильных соединений. Поликарбонильные соединения успешно применяются в органическом синтезе, в качестве удобных строительных блоков, сочетая высокую химическую активность с активной доступностью и простой методов получения. В дальнейшем могут использоваться как лиганды для получения координационных комплексов с металлами, проявляющих свойства молекулярных магнетиков. При исследовании металлохелатов было доказано что они обладают высокой реакционной способностью, а так же обладают биологической активностью: противовирусной, противомикробной, противовоспалительной видами действия. Однако химия металлохелатных комплексов практически не изучена и представляет широкие возможности для целенаправленных исследований.

В изучение металлохелатных комплексов очень важна идентификация вновь полученных соединений. Для этого проводят анализ методом ТСХ. Системы растворителей бензол - диэтиловый эфир в соотношении 1:1; бензол – эфир - ацетон в соотношении 3:2:1; бензол - диэтиловый эфир – ацетон в соотношении 1:1 являются стандартными системами, которые используются в ТСХ органического синтеза. Так как металлохелаты по структуре являются плохо растворимыми соединениями, пятна, в данных системах растворителей, тянутся от линии старта, пятна имеют сильно вытянутую форму. Не происходит четкого разделения, нельзя четко определить есть свидетель в анализируемом веществе. Поэтому возникла задача подобрать такую подвижную фазу, чтобы качественно идентифицировать металлохелатные комплексы.

В качестве исследуемого вещества в лаборатории было синтезировано 1,3,4,6-тетракарбонильное соединение - динатриевая соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион.

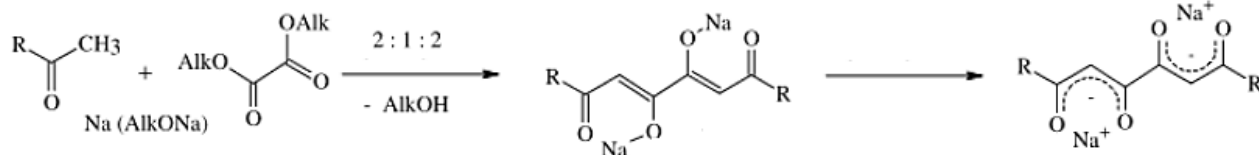


Схема 1. Общая схема получения 1,3,4,6-тетракарбонильного соединения

На основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион были получены медные (II) и никелевые (II) металлохелатные комплексы.

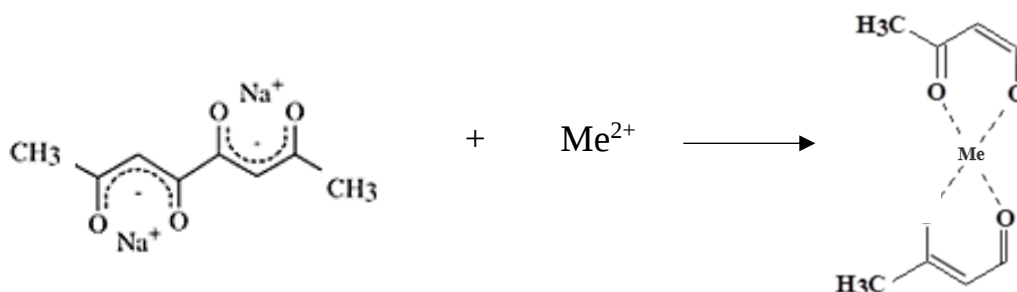


Схема 2. Общая схема получения металлического комплекса на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октадиен-2,5-диона,  $Me^{2+} = Cu^{2+}; Ni^{2+}$

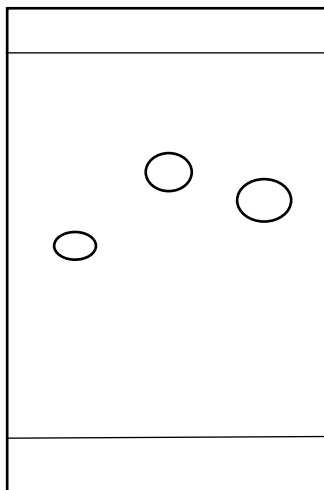
Для проведения исследования получения новых металлохелатных комплексов были выбраны несколько элюентов и систем растворителей. Полный список чистых растворителей и систем растворителей приведен в таблице 1. В ходе проведения исследования большая часть элюентов и систем не подошли так как пятна получались сильно вытянутые, например, в элюенте – ацетон, системах вода-уксусная кислота (10:1), бензол-диэтиловый эфир (1:1), спирт-диэтиловый эфир (1:1). В таких элюентах как диоксан, диметилформамид пятна подходили близко к линии финиша.

В ходе анализа было выявлено, что наиболее подходящими растворителями и системой растворителей для проведения ТСХ медных и никелевых металлохелатных комплексов является элюент - этиловый спирт; из систем

растворителей диоксан-бензол в соотношение 1:1, диоксан-бензол-гексан в соотношение 1:1:1 и в соотношение 2:2:1. В этих растворителях и системах растворителей пятна получались четкие, не имели сильно вытянутой формы, область значения  $R_f$  находилась в пределах допустимой нормы и вещества не тянулись от линии старта к линии фронта.

Методики проведения ТСХ в различных системах растворителей приведена ниже.

*Этиловый спирт.* На подготовленной хроматографической пластине отмечали линии старта и финиша. С помощью стеклянного капилляра на линию старта наносили растворы анализируемых веществ. В качестве свидетеля использовали динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. Свидетель растворяли в воде. Анализируемыми веществами выступали металлохелатные комплексы меди (II) и никеля (II), полученные на основе динатриевой соли 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. Анализируемые вещества растворяли в этиловом спирте. В хроматографическую камеру с элюентом, объем которого составлял 10 мл опускали хроматографическую пластину, так чтобы нижний край был погружен в элюент не более 0,5 см. После прохождения фронта растворителем, хроматограмма изымалась и подсушивалась на воздухе, для окончательного испарения растворителя. После этого проводили обнаружение пятен парами йода. После проявления пятна имели коричневую окраску. В дальнейшем высчитывались значения  $R_f$  для каждого пятна. Схема полученной хроматограммы представлена рисунком 1.

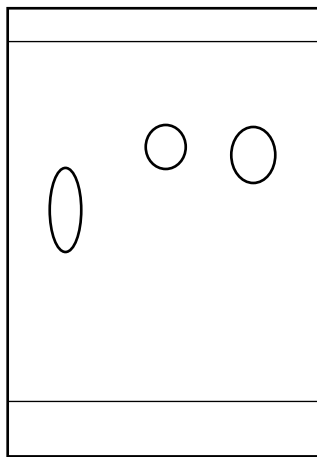


*Рисунок 1. Хроматограмма с подвижной фазой – этиловый спирт*

Полученные значения  $R_f$  для медного комплекса  $R_f = 0,83$ ; никелевого комплекса  $R_f = 0,77$

*Бензол-диоксан-гексан* соотношение *1:1:1*. На подготовленной хроматографической пластине, с помощью стеклянного капилляра на линию старта наносили анализируемые вещества. Свидетель - динатриевая соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион. Анализируемые вещества - медные (II) и никелевые (II) металлохелатные комплексы. Свидетель был растворен в воде, анализируемые вещества в этиловом спирте.

Для приготовления системы брали по 3,5 мл каждого компонента системы. Гексан растворяли в бензоле и уже потом полученный раствор приливали к диоксану. Обнаружение пятен проявляли парами йода. После проявления пятна имели коричневую окраску. Рассчитывали  $R_f$  для каждого пятна. Схема хроматограммы представлена рисунком 2.

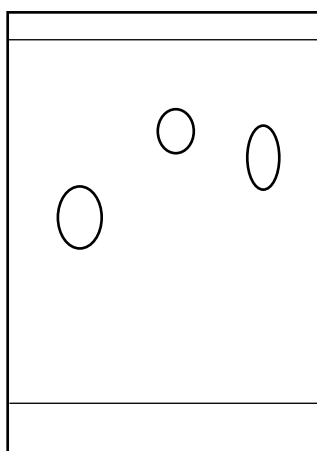


*Рисунок 2. Хроматограмма с подвижной фазой – бензол-диоксан-гексан  
соотношение 1:1:1*

Полученные значения  $R_f$  для медного комплекса  $R_f = 0,63$ ; никелевого комплекса  $R_f = 0,65$

*Бензол-диоксан-гексан соотношение 2:2:1.* На хроматографической пластине стеклянными капиллярами наносили динатриевую соль 4,7-дигидрокси-3,6-октодиен-2,5-дион в качестве свидетеля. Анализируемыми веществами выступали медные (II) и никелевые (II) металлохелатные комплексы.

Для приготовления системы растворителей смешивали 4,2 мл бензола, 4,2 мл диоксана, 1,7 мл гексана. С начала гексан растворяли в бензоле, затем к полученной смеси прибавляли диоксан. Обнаружение пятен проводилось также с помощью паров йода. Пятна имели коричневую окраску. Схема хроматограммы представлена рисунком 3.



*Рисунок 3. Хроматограмма с подвижной фазой – бензол-диоксан-гексан  
соотношение 2:2:1*

Полученные значения  $R_f$  для медного комплекса  $R_f = 0,82$ ; никелевого комплекса  $R_f = 0,79$

В таблице 1 приведены значения  $R_f$  полученные в ходе исследования металлохелатных комплексов в различных растворителях и систем растворителей.

**Таблица 1**

*Значения  $R_f$  полученные в ходе проведения ТСХ.*

| <b>Растворители</b>     | <b>Соотношения</b> | <b>Значение <math>R_f</math><br/>медных<br/>комплексов</b> | <b>Значения <math>R_f</math><br/>никелевых<br/>комплексов</b> |
|-------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Ацетон                  |                    | 0,41                                                       | 0,3                                                           |
| Бензол                  |                    | 0,48                                                       | 0,54                                                          |
| Диоксан                 |                    | 0,95                                                       | 0,98                                                          |
| Диметилформамид         |                    | 0,91                                                       | 0,93                                                          |
| Этиловый спирт          |                    | 0,83                                                       | 0,77                                                          |
| Бензол – ДЭ -<br>Ацетон | 1:1:1              | 0,35                                                       | 0,4                                                           |
| Бензол - ДЭ             | 1:1                | 0,22                                                       | 0,31                                                          |
| Вода - УК               | 10:1               | 0,32                                                       | 0,51                                                          |
| Бензол – ДЭ -<br>Ацетон | 3:2:1              | 0,54                                                       | 0,48                                                          |
| ДО - Бензол             | 1:1                | 0,88                                                       | 0,91                                                          |
| ДО - Бензол –<br>Гексан | 2:2:1              | 0,82                                                       | 0,79                                                          |
| ДО - ДЭ - Бензол        | 1:1:1              | 0,63                                                       | 0,65                                                          |
| Спирт - ДЭ              | 1:1                | 0,38                                                       | 0,47                                                          |

## ГЛАВА III. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В современном мире огромная роль отдается развитию химической промышленности и требует пополнение кадров высококвалифицированных химиков. Поэтому профориентационный аспект играет важную роль в обучении школьников. С этой целью мною был разработан элективный курс, который позволяет учащимся, выбирающим химию с профильным уровнем обучения, заниматься научно-исследовательской деятельностью.

### **3.1 Разработка элективного курса «Современные методы анализа веществ»**

Элективный курс предназначен для учащихся 10-11-х классов, которые выбирают изучение химии на профильном уровне. Курс рассчитан на 24 часа.

Актуальность курса состоит в том, что при изучении этой темы учащиеся смогут научиться современным методам анализа веществ. Благодаря этому курсу компенсируется недостаток практических работ по химии. Это делает занятие увлекательными и прививает навыки работы с химическими реактивами и химическим оборудованием, развивает умение логически мыслить и наблюдательность у школьников. В этом курсе предпринимается попытка максимального использования наглядного химического эксперимента, дать возможность учащимся самостоятельно качественно и количественно анализировать неизвестные вещества.

Цель, поставленная на данный курс:

- Расширение у учащихся представлений о методах анализа неизвестных веществ.

Задачи, поставленные на данный курс:

1. Расширить представления у учащихся о способах идентификации веществ.
2. Развить у учащихся способности к самостоятельной работе.

3. Совершенствовать умения и навыки необходимые для научно-исследовательских работ.

4. Раскрыть роль и перспективы химических знаний в профориентационном направлении.

По окончании курса учащиеся должны знать:

1. Классификацию веществ.
2. Основные методы анализа веществ.
3. Особенности идентификации веществ хроматографическим методом.
4. Способы безопасного обращения с горючими и токсичными веществами.

По окончании курса учащиеся должны уметь:

1. Проводить количественный и качественный анализ веществ
2. Использовать приобретенные знания в практической деятельности
3. Работать с лабораторным оборудованием и химической посудой
4. Ставить химический эксперимент
5. Проводить самостоятельный поиск и анализ необходимой информации.
6. Работать со справочными материалами

Программа элективного курса реализуется при использовании современных и элементов традиционных педагогических технологий. В качестве форм проведения занятий предполагается проведение лекций, семинаров, организации коллективных способов обучения.

Ход изучения курса теоретические вопросы контролируются тестированием, практические знания контролируются учебно-исследовательской деятельностью учащихся.

По окончании курса деятельность оценивается учащихся оценивается зачетом. Для получения зачета учащимся необходимо выполнить все тестовые задания минимум на 60%, защитить исследовательскую работу на уроке-конференции.

Элективный курс следует требованиям ФГОС и полноценно раскрывает предметные, метапредметные и личностные результаты обучения.

К предметным результатам относится реализация следующих требований:

1) приобретение опыта использования различных методов изучения веществ: наблюдения при проведении химических экспериментов с использованием лабораторного оборудования и приборов;

2) формирование представлений о значении химической науки.

К метапредметным результатам относятся следующие требования:

1) умение самостоятельно определять цели своего обучения, ставить и формулировать для себя новые задачи в учёбе и познавательной деятельности;

2) умение соотносить свои действия с планируемыми результатами, осуществлять контроль своей деятельности в процессе достижения результата, определять способы действий в рамках предложенных условий и требований, корректировать свои действия в соответствии с изменяющейся ситуацией;

3) владение основами самоконтроля, самооценки, принятия решений и осуществления осознанного выбора в учебной и познавательной деятельности;

4) умение создавать, применять и преобразовывать знаки и символы, модели и схемы для решения учебных и познавательных задач.

Личностные результаты реализуются следующими требованиями:

1) формирование целостного мировоззрения, соответствующего современному уровню развития химической науки;

2) формирование коммуникативной компетентности в общении и сотрудничестве со сверстниками и взрослыми в процессе образовательной, учебно-исследовательской и других видов деятельности;

3) формирование ценности здорового и безопасного образа жизни;

4) формирование основ экологической культуры соответствующей современному уровню экологического мышления, развитие опыта экологически ориентированной рефлексивно-оценочной и практической деятельности в жизненных ситуациях [21, 27]

Учебно-тематический план программы представлен в таблице 2.

**Таблица 2**

*Учебно-тематический план программы*

| <b>Темы, входящие в раздел</b>                                                                   | <b>Количество часов на каждый раздел темы</b> | <b>Форма занятия</b>                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Введение                                                                                         | 1                                             | Лекция                                            |
| <b>Раздел 1. Знакомство с методом тонкослойной хроматографии.</b>                                |                                               |                                                   |
| Виды хроматографии                                                                               | 2                                             | Лекция, групповая работа                          |
| Тонкослойная хроматография.<br>Ее виды и особенности.                                            | 2                                             | Групповая работа с элементами фронтальной беседы  |
| Количественные, полуколичественные и качественные характеристики веществ, полученные методом ТСХ | 1                                             | Лекция с элементами фронтальной беседы            |
| <b>Раздел 2. Подготовка к исследовательской работе</b>                                           |                                               |                                                   |
| Техника безопасности                                                                             | 1                                             | Фронтальный опрос                                 |
| Подготовка и сборка необходимого оборудования                                                    | 1                                             |                                                   |
| Проведение пробного исследования                                                                 | 4                                             | Практическая работа                               |
| Обработка результатов проводимого исследования                                                   | 2                                             | Самостоятельная работа со справочными материалами |
| <b>Раздел 3. Проведение исследовательской работы</b>                                             |                                               |                                                   |

| <b>Темы, входящие в раздел</b>                                                                                   | <b>Количество часов на каждый раздел темы</b> | <b>Форма занятия</b>                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Подготовка и сборка необходимого оборудования                                                                    | 2                                             |                                                                         |
| Проведение исследования<br>«Обнаружение и идентификация аминокислот в спиртовой вытяжке биологических объектов». | 4                                             | Самостоятельная практическая работа учащихся                            |
| Обработка полученных результатов                                                                                 | 2                                             | Самостоятельная работа учащихся с использованием справочного материала. |
| Защита исследовательской работы                                                                                  | 2                                             | Урок-конференция.                                                       |

Содержание элективного курса.

### **Тема 1. Введение (1ч)**

Современные методы анализа веществ. Значение анализа веществ для современного химического производства и жизнедеятельности человека. Развитие и совершенствование химических и физико-химических методов исследования.

### **Тема 2. Виды хроматографии (2ч)**

Тема включает в себя краткую историю возникновения и развития хроматографии как метода исследования в физике и химии. Многообразие видов хроматографии. Сорбция и десорбция как основа хроматографии. Примеры адсорбции. Виды хроматографии: газовая и жидкостная, колоночная, бумажная и тонкослойная хроматография(ТСХ).

### **Тема 3. Тонкослойная хроматография. Ее виды и особенности (2ч)**

Тема включает в себя виды ТСХ. Описание подвижной фазы, методы элюирования и идентификации веществ методом ТСХ. Требования к растворителю. Приборы и оборудование для тонкослойной хроматографии

### **Тема 4. Количественные, полуколичественные и качественные характеристики веществ, полученные методом ТСХ (2ч)**

Данная тема предполагает рассмотрение количественных и качественных характеристик определяемые методом ТСХ. Понятие значения  $R_f$ . Расчетные формулы используемы в ТСХ.

### **Тема 5. Техника безопасности (1ч)**

Техника безопасности при проведении лабораторных и практических работ. Правила оказания первой медицинской помощи при ожогах и отравлениях химическими реактивами.

### **Тема 6. Подготовка и сборка необходимого оборудования (2ч)**

Приборы и оборудование для тонкослойной хроматографии. Сборка приборов, подготовка пластинок, приготовление рабочих систем растворителей.

### **Тема 7. Проведение пробного исследования (4ч)**

Проведение исследование. Качественное определение аминокислот в молоке.

*Методика проведения исследования:*

Необходимые реактивы посуда и оборудование:

1. Растворитель: Смесь н-бутанола с уксусной кислотой и дистиллированной водой в объемном соотношении 4 : 1 : 5
2. Проявитель: 200 мг нингидрида растворяют в 100 см<sup>3</sup> ацетона
3. Аланин, лизин, валин, тирозин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> стандартные растворы.
4. Стеклянные капилляры
5. Пинцет
6. Пульверизатор
7. Хроматографическая камера
8. Хроматографические пластины

## 9. Анализируемое вещество (молоко)

Ход определения.

*Подготовка хроматографической пластины.* Взять хроматографическую пластину длиной 30 см. Снизу на расстояние 4 см нехимическим карандашом провести стартовую линию. Отступив от края линии на 2 см, отметить первую точку. Стандартные растворы аминокислот и анализируемое вещество наносят на линию старта на расстояние 2-3 см друг от друга.

*Хроматографирование.* Пробы объёмом 0,01 см<sup>3</sup> наносят капилляром путем прикосновения к пластине. Диаметр капли на пластине не должен превышать 3 мм. Хроматограммы подсушивают в сушильном шкафу и помещают в хроматографическую камеру с растворителем. При этом нижний край хроматограмм погружают на 1 – 1,5 см.

*Обработка хроматограмм.* Хроматограммы извлекают из камеры, отмечают фронт движения растворителя и помещают в сушильный шкаф на 10-15 мин. Хроматограммы проявляют раствором нингидрида в ацетоне, нижний край хроматограмм поддерживают пинцетом, чтобы лист бумаги располагался вертикально. После этого хроматограммы подсушивают в сушильном шкафу в течение 15 мин. При проявлении хроматограмм появляются сиренево-фиолетовые пятна на некотором расстоянии друг от друга.

*Идентификация.* Качественный анализ аминокислот проводят сопоставлением положения пятен стандартных растворов аминокислот и анализируемого вещества. Для этого высчитывают коэффициент  $R_f$  каждой аминокислоты как отношение пути, пройденного аминокислотой, к пути, пройденному растворителем. Каждая аминокислота при одинаковых условиях эксперимента характеризуется постоянной величиной  $R_f$ . Результаты оформить в виде таблицы:

|                                  |                                                                 |    |                                                            |    |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------|----|
| Смещение<br>зоны<br>растворителя | Смещение<br>зон<br>аминокислот<br>в<br>стандартных<br>растворах | Rf | Смещение зон<br>аминокислот в<br>анализируемом<br>веществе | Rf |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----|------------------------------------------------------------|----|

Сравнить величины Rf, характеризующие смещение зон аминокислот стандартных растворов и полученные при хроматографировании анализируемого вещества. Сделать заключение о качественном составе анализируемого вещества.

#### **Тема 8. Обработка результатов проводимого исследования (2ч)**

Проявление хроматографических пластин. Высчитывание значения Rf. Оформление таблицы. Вывод о полученных результатов.

#### **Тема 9. Подготовка и сборка необходимого оборудования (2ч)**

Сборка приборов, подготовка пластинок, приготовление рабочих систем растворителей. Подготовка растворов различных аминокислот.

#### **Тема 10. Проведение исследования «Обнаружение и идентификация аминокислот в спиртовой вытяжке биологических объектов» (4ч)**

Снятие проб методом ТСХ. Идентификация полученных веществ.

*Методика проведения исследования:*

Необходимые реактивы посуда и оборудование:

1. Растворитель: бутанол – уксусная кислота – вода в соотношение 15:3:7
2. Проявитель: 1% раствор нингидрида в 95% растворе ацетона
3. Аланин, лизин, валин, тирозин, аспаргиновая и глутаминовая кислоты, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> стандартные растворы.
4. Хроматографическая пластинка
5. Стеклянные капилляры
6. Пинцет
7. Сушильный шкаф
8. Хроматографическая камера
9. Вытяжка биологических объектов

### Ход работы

Взять хроматографическую пластинку длиной 10-15 см. На концах пластинки прочертить горизонтальные линии, на верхнем конце – на расстоянии 2 см, а на нижнем – 1 см. С помощью капилляра на нижнюю полосу наносят растворы аминокислот и анализируемого вещества. Расстояние между пятнами и пятном и краем пластинки не должно превышать 1 см. Диаметр пятен должен быть не более 3 мм. Полученную хроматограмму подсушивают на воздухе.

В хроматографическую камеру налить растворитель высотой 0,5 см и опустить аккуратно с помощью пинцета подготовленную хроматографическую пластинку. Камеру закрыть крышкой и следить за прохождением фронта растворителя по пластинке, до верхней прочерченной полосы. Затем вынуть хроматограмму и подсушить в сушильном шкафу в течение 10-15 мин. Далее обработать хроматограмму с помощью пульверизатора раствором нингидрида и снова выдержать в сушильном шкафу 5-10 мин. В местах присутствия аминокислот появляются сине-фиолетовые пятна. Отметить пятна и рассчитать  $R_f$  для каждого пятна. Результаты оформить в виде таблицы:

| Смещение<br>зоны<br>растворителя | Смещение зон<br>аминокислот в<br>стандартных<br>растворах | $R_f$ | Смещение зон<br>аминокислот в<br>анализируемом<br>веществе | $R_f$ |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------|-------|
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------|-------|

Сравнить величины  $R_f$ , характеризующие смещение зон аминокислот стандартных растворов и полученные при хроматографировании анализируемого вещества. Сделать заключение о качественном составе анализируемого вещества.

### Тема 11. Обработка полученных результатов (2ч)

Определение значения  $R_f$ . Заполнение таблицы. Обработка полученных значений с помощью справочного материала. Подведение итогов исследования.

## **Тема 12. Защита исследовательской работы (2ч)**

Проведение конференции, защита исследовательских работ. Заключительное подведение итогов и обратная связь с учениками. Проведение и выставление зачета.

### **Список литературы для учителя:**

- 1) Габриелян, О.С. Химия. 10 класс. Профильный уровень. Настольная книга для учителя – О.С. Габриелян, И. Г. Остроумов. – М.: Дрофа, 2007. – 480 с.
- 2) Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, пер. с англ., -т.1,-М.,1982, с.58-151.
- 3) Нифантьев Э. Е., Котлярова О. Э., Верзилина М. К. Внеклассная работа по химии с использованием хроматографии».- М: Просвещение, 2001.
- 4) Козьминых Е. Н. Биологическая химия: лабораторный практикум. – Пермь: ПГГПУ, 2016. – 136 с.
- 5) Тяглова Е.В. Исследовательская деятельность учащихся по химии.- М. Глобус, 2007
- 6) Соколова Д. Н., Бочкова А. С. Хроматографический анализ окружающей среды.- М: Химия, 1979

### **Список литературы для учащихся:**

- 1) Габриелян О.С. Химия 10 класс - М.: Дрофа, 2002-2006
- 2) Большой справочник. Химия -М.: Дрофа, 1999
- 3) Лидин Р. А., Молочко В.А. Химия Для школьников старших классов и поступающих в ВУЗы.- М.: Дрофа, 2001
- 4) Крицман В.А., Станцо В. В Энциклопедический словарь юного химика -М: Педагогика, 1990.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.**

1. Был произведен подбор подвижной фазы для лучшего разделения и качественного анализа металлохелатных комплексов методом ТСХ
2. Определены полуколичественные характеристики синтезируемого енолята и его металлохелатных комплексов.
3. Было произведено определение конца реакций образования металлохелатных комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Березкин В.Г. Об использовании различных форм пластинки в тонкослойной хроматографии./ В.Г. Березкин, А.В. Чаусов.// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011.- Вып.1.- С.111-125
- 2) Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1970.
- 3) Березкин В.Г., Конусная тонкослойная хроматография.//В.Г. Березкин, Е. В. Кормишкина.// Научная статья. – 2008. – Вып.8. – С.556-559.
- 4) Будунова А.Ю., Количественная тонкослойная хроматография перспективный метод определения органических и неорганических веществ.// А.Ю. Будунова, М.А. Гольцберг, Г.А. Красивский //Известие высших учебных заведений. Пищевая технологи. – 2003. – Вып.6. – С.115-118.
- 5) Ваталев А.А., Тонкослойная хроматография в анализе некоторых противовоспалительных средств./А.А. Ваталев, Т.В. Горбачева,А.В.Киреева, К.Н. Куклин// Судебно-медицинская экспертиза. – 2010. – Вып.5. – С. 25-30.
- 6) Видершайн Г.Я. Руководство по тонкослойной хроматографии/ Г.Я. Видершайн.// Биохимия ( Москва). – 2004. – Вып. 6. – 836.
- 7) Галимова З.И. Тонкослойная хроматография.// материалы международ. науч.-практич. конф. – Екатеринбург. – 2017. – С.18-21.
- 8) Козьминых В. О. Топология карбонильных систем и их аналогов со сближенными функциями  $C=X$  ( $X = O, NR$ ). Сообщение 4. Основы топологически ориентированного дизайна координационных систем с полиоксолигандами // Естественные и математические науки в современном мире. Сборник статей по материалам XVII международной науч.-практ. конф., Новосибирск, 2 апреля 2014 г. – Новосибирск: изд-во "СибАК", 2014. – № 4 (16). – С. 120-126.
- 9) Козьминых В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных

соединений: обзор: Ч. 2 / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых: // Вестник Оренбургского гос. ун-та. – 2007. – Вып. 4 (68). – С. 121–129.

10) Козьминых, В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений обзор: Ч. 1 / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых, И.Н. Ноздрин // Вестник ОГУ. – 2007. – Вып. 2. – С. 56–63.

11) Козьминых, В.О. Конденсация Клайзена метилкетонов с диалкилоксалатами в синтезе биологически активных карбонильных соединений обзор: Ч. 2 / В.О. Козьминых, В.И. Гончаров, Е.Н. Козьминых // Вестник ОГУ. – 2007. – Вып. 4. – С. 121–129.

12) Количественный анализ хроматографическими методами. /Под ред. Э.Кац. – М.: Химия, 1990.

13) Крабиров Г.Ф., Тонкослойная хроматография – экспрессметод анализа химических соединений.// Г.Ф. Крабиров, Р.Г. Кадырова.// Научная статья. – 2011. – Вып.7. – С. 88-94.

14) Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методами: Пер. с англ./Под ред. О. Микеша. – М.: Мир, 1982. – Ч. II. 381 с.,ил.

15) Литвинова Л.С. Способ проведения проточной тонкослойно хроматографии и устройство для его реуализации/ Л.С. Литвинова.// С.П.: Наука. – 2003.

16) Литвинова Л.С., Изучение закономерности хроматографии полиметилметакрилатов в бинарных подвижных фазах методом тонкослойной хроматографии: переход от адсорбции к эксклюзии/Л.С.Литвинова, Н.Г. Белькевич// Физико-химия полимеров, свойства и применение. – 2010. - Вып.16. – 50-53

17) Михайлова И.И. Тонкослойная хроматография ряда переходных металлов./ И.И. Михайлова, А.Н. Беляев, В.Д. Красиков.// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Вып.6. – С.802 -810.

- 18) Мякинков А.Г. Определение гистамина методом тонкослойной хроматографии.// М.: Центральная научная библиотека. – 2003. – С.418
- 19) Ольшанова К.М. Практикум по хроматографическому анализу. М., Высш. школа, 1970. -312с
- 20) Онучак Л. А., Колоночная и тонкослойная жидкосная хроматография гипотизивных лекарственных средств./ Л.А. Онучак, М.В. Васильева, Е.Л. Кудашкина// <sup>1</sup> ГОУ ВПО Самарский государственный университет. – 2012. – Вып.3 – С. 355-362
- 21) Приказ об утверждении федерального государственного образовательного стандарта среднего (полного) общего образования от 15 мая 2010 г. №337 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://минобрнауки.рф> (дата обращения: 1.06.2018).
- 22) Сакодынский В.И. Аналитическая хроматография / Под ред. В.И. Сакодынского и др. М.: Химия, 1993, с. 19 – 21
- 23) Скопенко В.В., Амирханов В.М., Слива Т.Ю., Васильченко И.С., Анпилова Е.Л., Гарновский А.Д. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих  $\beta$ -дикетонных и их структурных аналогов: // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – Вып. 8. – С. 797 – 813.
- 24) Сумина Е.Г. Поверхностно-активные вещества в тонкослойной хроматографии./ Е.Г. Сумина, С.Н. Штыков, Н.В. Тюрина.// Журнал аналитической химии. – 2003. – Вып.6. – С.808-818.
- 25) Сумина Е.Г. Тонкослойная хроматография. Теоритические основы и практическое применение. / Е.Г. Сумина, С.Н. Штыков. – Саратов.: Наука. – 2006
- 26) Темердашев З.А. Разделение и идентификация соединений ряда фенотиазина методом тонкослойной хроматографии./ З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, А.В. Удалов.// Журнал аналитической химии. – 2006. – Вып.1. – С.6-9
- 27) Федеральный государственный образовательный стандарт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://window.edu.ru> (дата обращения: 1.06.2018).

28) Штыков Н. С. Тонкослойная хроматография./ Н.С. Штыков, Е.Г. Сумина, Н.В. Тюрина // Журнал аналитической химии. - 2002. – С. 388