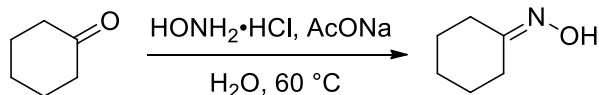


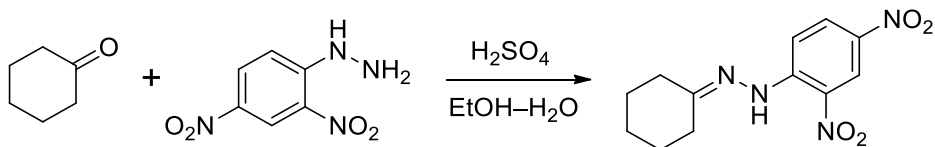
Решение

1. Принцип ТСХ основан на сорбции и десорбции различных компонентов смеси на твёрдом сорбенте (неподвижной фазе) в потоке элюента (подвижной фазы) (2 балла).

2. Образование оксима циклогексанона (3 балла):



Образование 2,4-динитрофенилгидразона (3 балла):

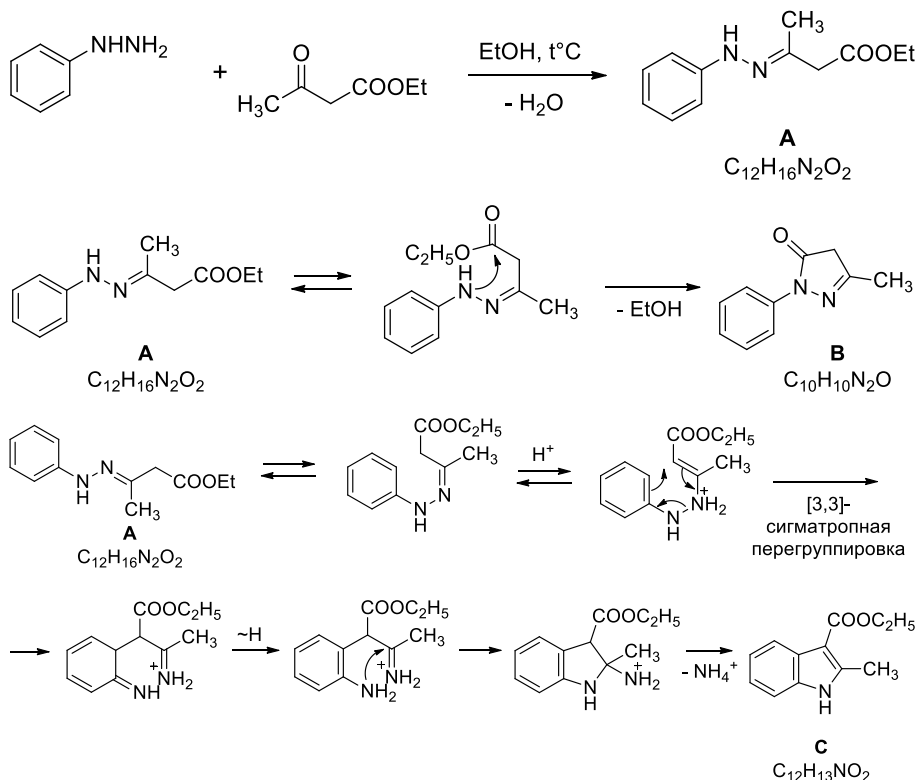


Гидроксиламин в виде гидрохлорида проявляет низкую реакционную способность из-за отсутствия у атома азота нуклеофильных свойств. Ацетат натрия выступает в качестве основания для нейтрализации хлороводорода, связанного с гидроксиламином, что повышает его нуклеофильность и приводит к образованию целевого оксима. Реакция протекает в слабокислых условиях (ацетатный буфер), что является благоприятной средой (pH 3-5) для присоединения азотсодержащих производных к карбонильной группе (2 балла).

ДНФГ обладает низкой нуклеофильностью из-за влияния акцепторных заместителей в бензольном кольце, поэтому необходимо повысить электрофильность карбонильной группы карбонильного соединения за счёт её протонирования (2 балла).

Слабая уксусная кислота не обладает достаточной кислотностью, чтобы повысить реакционную способность карбонильной группы циклогексанона для её взаимодействия с ДНФГ (2 балла).

3. При взаимодействии ацетоуксусного эфира с фенилгидразином сначала образуется фенилгидразон **A**, который при нагревании превращается в пиразолон **B**, а в кислой среде в соответствующий индол **C** по реакции Фишера (9 баллов, по 3 балла за каждое соединение).



4. За отнесения веществ со спектром ЯМР по 1 баллу за вещество (всего 5 баллов)

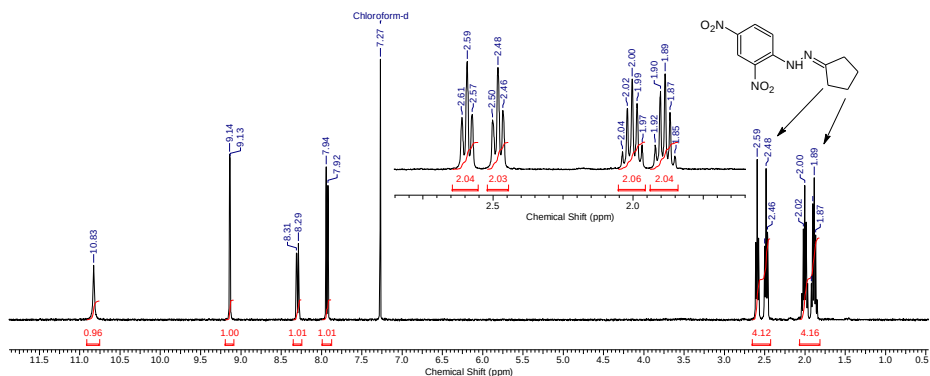


Рис.1. 2,4-Динитрофенилгидразон цикlopentanона: два триплета по 2 протона от метиленовых групп при C=N и два мультиплета по 2 протона от CH₂CH₂-фрагмента.

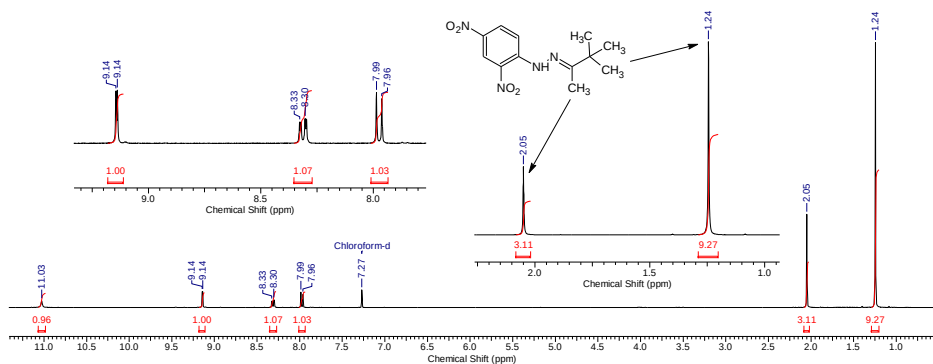


Рис. 2. 2,4-Динитрофенилгидразон 3,3-диметилбутан-2-она: синглет на 9 протонов от *tert*-бутильной группой и синглет на 3 протона от метильной группы.

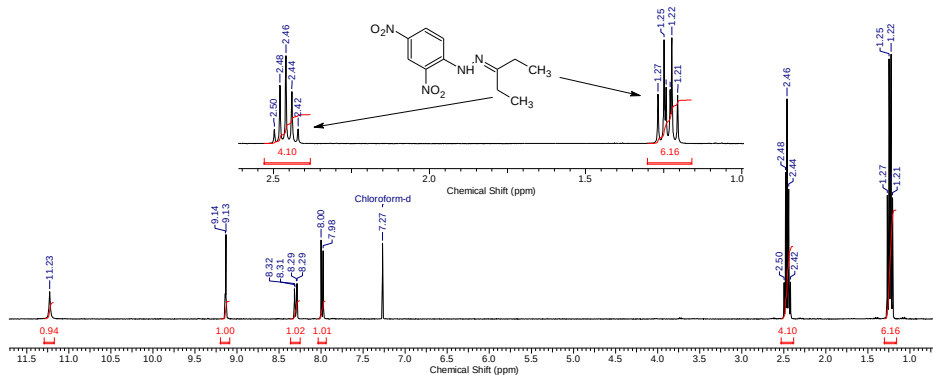


Рис. 3. 2,4-Динитрофенилгидразон пентан-3-она: мультиплет на 6 протонов от двух CH₃-групп и мультиплет на 4 протона от двух CH₂-групп.

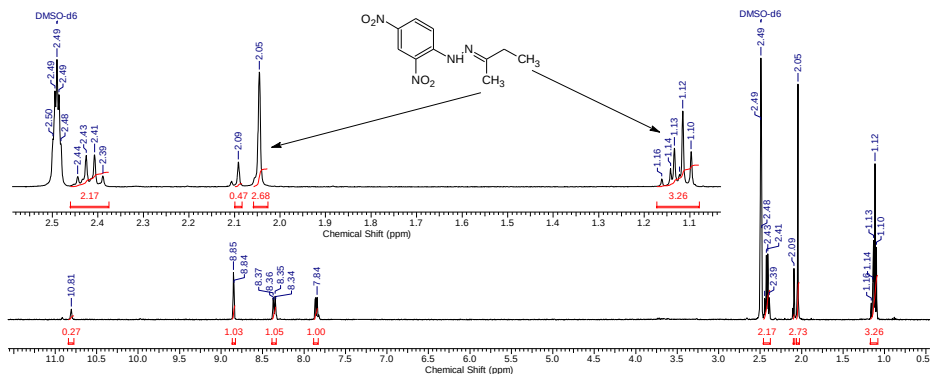


Рис. 4. 2,4-Динитрофенилгидразон бутан-2-она: два синглета суммарно на 3 протона от метильной группы, два триплета суммарно на 3 протона от CH_3 -группы этильного фрагмента и квадруплет на 2 протона от метиленовой группы.

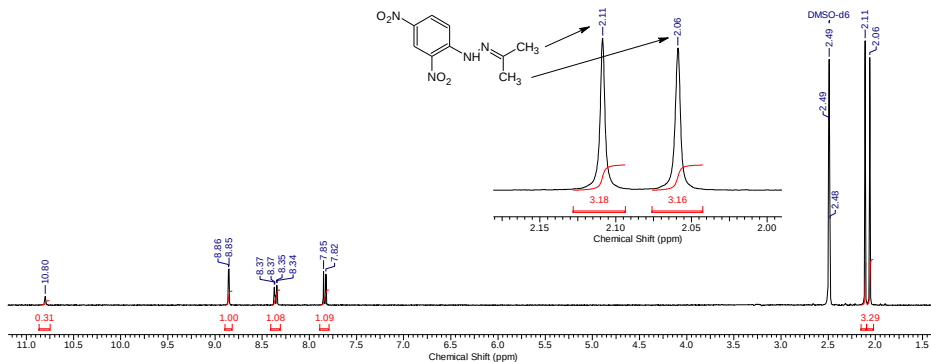
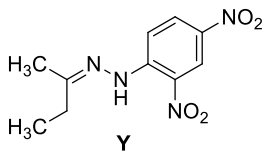
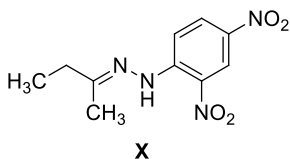


Рис. 5. 2,4-Динитрофенилгидразон ацетона: два синглета по 3 протона от двух неэквивалентных метильных групп.

а) В области 7,5-11,5 м.д. расположены 4 сигнала (два дублета, синглет и уширенный синглет) от протонов бензольного кольца в положениях 5, 6 и 2, а также протон NH -группы. Этот фрагмент является общим для всех пяти 2,4-динитрофенилгидразонов, поэтому сигналы от этих протонов наблюдаются во всех пяти спектрах ЯМР ^1H (1 балл).

б) На рис. 4 для 2,4-динитрофенилгидразона бутан-2-она наблюдается удвоение сигналов в алифатической области: два синглета при 2,05 и 2,09 м.д., а также два

триплета при 1,12 и 1,14 м.д., которые соответствуют двум стереоизомерам **X** и **Y**, образующимся из несимметричного бутан-2-она (1 балл).



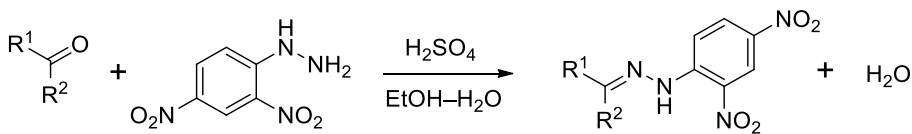
5. Наиболее предпочтительным для ТСХ анализа 2,4-динитрофенилгидразонов представленных кетонов в данных условиях является силуфол, так как на нём наблюдается лучшее разделение указанных гидразонов. В случае алуфолла все гидразоны расположены на хроматограмме около линии фронта. Силикагель, обладая большим количеством гидрофильных ОН-групп кислой природы, лучше сорбирует соответствующие гидразоны за счёт кислотно-основного взаимодействия с основными атомами азота (2 балла выбор сорбента, 3 балла объяснение, всего 5 баллов).

6. Расчёт факторов удерживания по 4 балла за стандартное вещество (всего 20 баллов). Определение составляющих двухкомпонентной смеси по 5 баллов за вещество (всего 10 баллов).

7. Проведение синтеза 2,4-динитрофенилгидразона – 5 баллов.

Определение неизвестного карбонильного соединения в результате сравнения фактора удерживания с факторами удерживания стандартных веществ – 5 баллов.

8. Уравнение реакции с неизвестным карбонильным соединением (3 балла).



9. Синтезированное вещество при недостаточном просушивании может содержать следы полярных растворителей (вода и этанол), которые смешиваясь с элюентом увеличат его полярность, что приведёт к увеличению наблюдаемого фактора удерживания данного вещества на пластинке ТСХ. Таким образом, вещество будет расположено ближе к линии фронта по сравнению с образцами сравнения, что приведёт к ошибке в определении неизвестного карбонильного соединения (2 балла).

Система оценивания:

1.	Ответ на вопрос	2 балла
2.	Уравнение реакции циклогексанона с гидроксиламином и с ДНФГ – по 3 балла. Роль AcONa , H_2SO_4 и использование AcOH – по 2 балла	12 баллов
3.	Структурные формулы А-С – по 3 балла	9 баллов
4.	Отнесение гидразона карбонильного соединения со спектром ЯМР ^1H – по 1 баллу. Ответы на вопросы в пунктах а) и б) – по 1 баллу	7 баллов
5.	Выбор сорбента -2 балла, объяснение – 3 балла	5 баллов
6.	Расчёт фактора удерживания стандартного образца (5 веществ) – по 4 балла Определение компонента в смеси (2 вещества) – по 5 баллов	30 баллов
7.	Проведение синтеза – 5 баллов Определение неизвестного кетона – 5 баллов	10 баллов
8.	Уравнение реакции	3 балла
9.	Объяснение необходимости просушки	2 балла
	ИТОГО:	80 баллов