

Одиннадцатый класс

Задание

Тонкослойная хроматография 2,4-динитрофенилгидразонов алифатических кетонов

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – метод распределительной хроматографии, разделение веществ в которой обусловлено их различными коэффициентами распределения между двумя несмешивающимися фазами. Для получения хроматограмм используют специальные пластинки, покрытые тонким слоем сорбента (силикагель или оксид алюминия). С помощью капилляра разбавленный раствор вещества наносят в виде пятен на стартовую линию, а после пластинку подсушивают и помещают в вертикальном положении в хроматографическую камеру, на дне которой налит элюент – растворитель, проходящий через слой сорбента. Уровень элюента должен быть ниже стартовой линии. Благодаря действию капиллярных сил растворитель поднимается по пластине, увлекая за собой разделяемые вещества. Камера должна быть закрыта, поскольку пластина должна находиться в атмосфере, насыщенной парами растворителя. По окончании движения растворителя хроматограмму извлекают из камеры, отмечают фронт растворителя и положения центров пятен исследуемых веществ.

Основной количественной характеристикой вещества в тонкослойной хроматографии является фактор удерживания R_f – отношение расстояния, пройденного веществом, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя от линии старта. При постоянстве условий эксперимента R_f определяется природой вещества, параметрами сорбента и свойствами растворителя.

Для идентификации и качественного определения веществ в исследуемой пробе хроматограмму после разделения, если компоненты не окрашены, обрабатывают специально подобранным реагентом, образующим с разделяемыми веществами окрашенные соединения, проявляющиеся в виде пятен.

1. На каких физико-химических явлениях основан принцип ТСХ?

2. Известно, что оксим циклогексанона получают взаимодействием гидрохлорида гидросиламина с циклогексаноном в водной среде в присутствии ацетата натрия, а 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанона получают в водно-спиртовой среде взаимодействием 2,4-динитрофенилгидразина (ДНФГ) и циклогексанона в присутствии конц. H_2SO_4 . Напишите указанные реакции и объясните роль ацетата натрия и серной кислоты в указанных превращениях. Можно ли заменить серную кислоту на уксусную?

3. При взаимодействии фенилгидразина с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты в зависимости от условий образуются различные соединения **A-C** (см. схему 1). Приведите строение этих соединений.

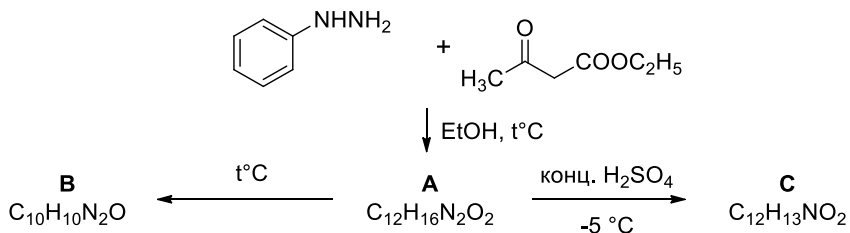


Схема 1. Взаимодействие фенилгидразина с ацетоуксусным эфиром.

4. Ниже приведены изображения реальных спектров ЯМР ^1H 2,4-динитрофенилгидразонов 5 карбонильных соединений: ацетона, бутан-2-она, 3,3-диметилбутан-2-она, пентан-3-она и циклопентанона (рис. 1-5). Отнесите спектры с соответствующими структурами гидразонов и кратко обоснуйте свой выбор. Объясните, почему в спектре ЯМР ^1H :

- в области 7,5-11,5 м.д. наблюдаются похожие сигналы для всех пяти соединений;
- для одного из гидразонов наблюдается удвоенный набор сигналов (два синглета и два триплета с разной интегральной интенсивностью) в области алифатических протонов.

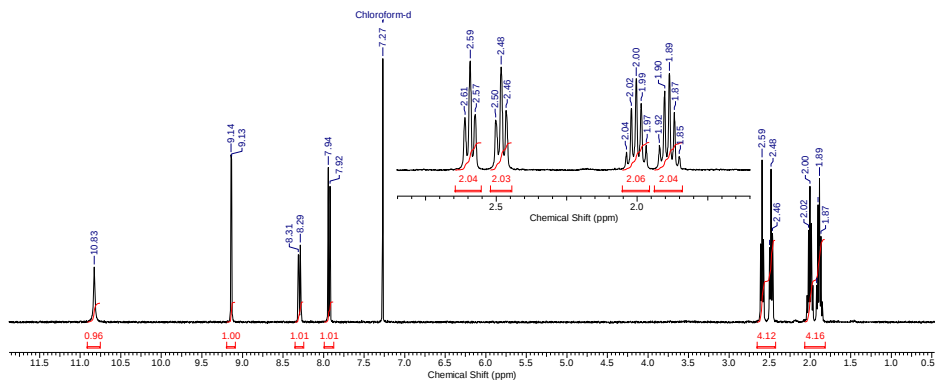


Рис. 1

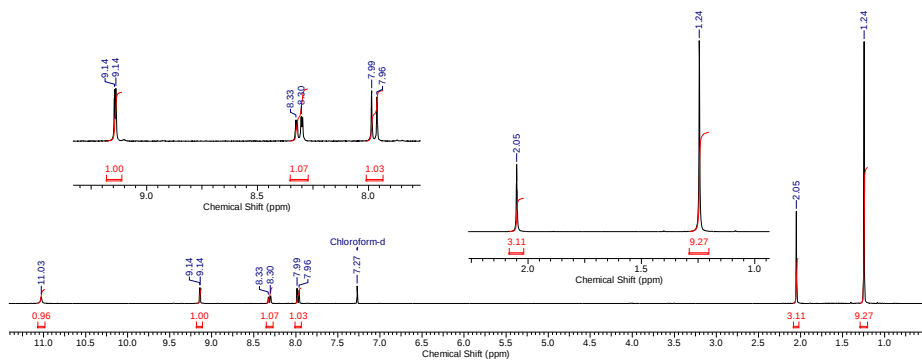


Рис. 2

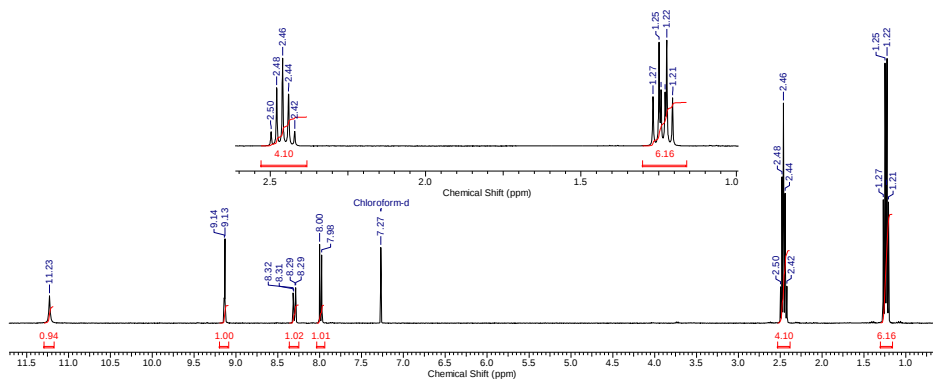


Рис. 3.

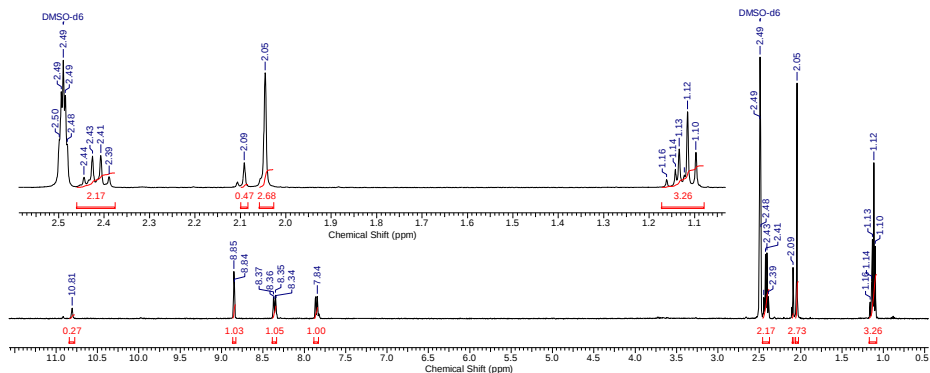


Рис. 4.

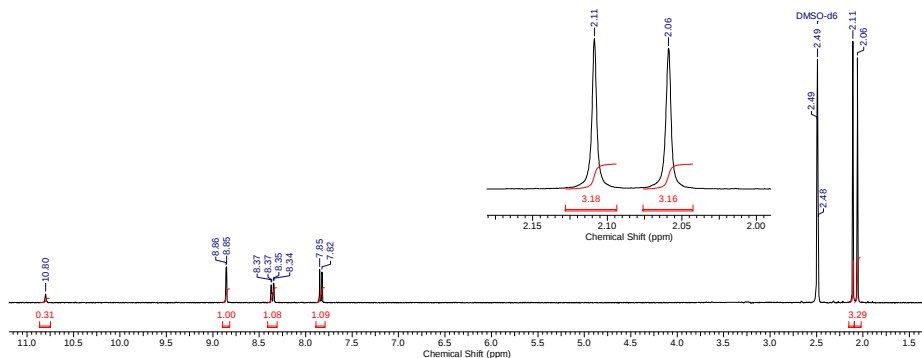


Рис. 5.

Практическая часть

В Вашем распоряжении есть контрольные растворы 2,4-динитрофенилгидразонов 5 карбонильных соединений: ацетона, бутан-2-она, 3,3-диметилбутан-2-она, пентан-3-она и циклопентанона.

На пластинку с сорбентом (Вам выданы две пластинки с сорбентами на основе силикагеля и оксида алюминия) по горизонтали (можно аккуратно обозначить простым карандашом) на расстоянии ~1 см от нижнего края пластинки наносят с помощью капилляра образцы стандартных 2,4-динитрофенилгидразонов (растворы в CHCl_3) и контрольную смесь 2,4-динитрофенилгидразонов, содержащую несколько компонентов. Для нанесения каждого раствора

пользуются отдельным капилляром, диаметр пятна должен быть не более 3 мм. В стакан наливают элюент – смесь растворителей (хлороформ : гексан = 17 : 3) в таком количестве, чтобы конец помещаемой туда пластинки мог быть погружен в растворитель на 5 мм, при этом пятна 2,4-динитрофенилгидразонов не должны размываться элюентом. Пластинку следует помещать в элюент очень аккуратно, чтобы фронт растворителя был горизонтальным. Стакан сверху накрывают стеклянной пластиной или чашкой Петри. В стакане присутствует фильтровальная бумага для повышения эффективности движения фронта элюента. После того, как растворитель поднимется почти до верха пластины, её вынимают, отмечают карандашом пробег фронта растворителя (отметить линию финиша горизонтальной чертой) и положение пятен на хроматограмме (возможный пример хроматограммы приведён на рис. 6). В итоге должно получиться две хроматограммы на разных носителях. Рекомендуем начать опыт с хроматограммы на алуфоле (пластинка отмечена в правом верхнем углу).

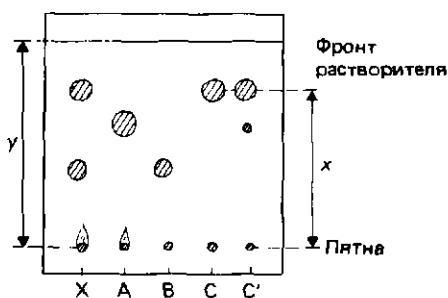


Рис. 6. Результат разделения на ТСХ после абстрактного опыта: X – неизвестное вещество (смесь веществ); A, B и C – чистые вещества (вещество C представлено двумя образцами C и C').

5. Выберите наиболее подходящий сорбент для разделения 2,4-динитрофенилгидразонов кетонов в предложенном элюенте. Как Вы можете объяснить наблюдаемую разницу при использовании сорбентов на основе силикагеля и оксида алюминия?
6. Рассчитайте значения факторов удерживания R_f для стандартных 2,4-динитрофенилгидразонов и смеси. Определите состав контрольной смеси. (Результат в виде двух хроматограмм должен быть представлен преподавателю). Отметьте на хроматограмме идентифицированные соединения, обведя

соответствующие им стандартные образцы простым карандашом (следует делать это аккуратно, без излишнего нажима, чтобы избежать повреждения слоя сорбента).

В пробирку с ~2 мл водно-спиртового раствора 2,4-динитрофенилгидразина, содержащего небольшое количество H_2SO_4 , добавляют ~1 мл спиртового раствора неизвестного карбонильного соединения (одно из пяти указанных выше веществ, которое выдаёт преподаватель). Реакционную смесь взбалтывают и оставляют на 5-10 минут до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают на бумажном фильтре (не обязательно переносить вещество на фильтр количественно), промывают 3 мл воды и затем этанолом (три раза по 2 мл). Полученное вещество перенесите на фильтровальную бумагу и подсушите до рассыпчатого состояния.

После подсушивания синтезированных кристаллов отбирают небольшое их количество в пустую пробирку и растворяют в 1-2 мл хлороформа. В случае появления эмульсии добавить небольшое количество (на кончике шпателя) безводного Na_2SO_4 для удаления воды (в случае необходимости показать преподавателю).

Полученный раствор наносят на пластинку силифола с помощью капилляра рядом с образцами стандартных 2,4-динитрофенилгидразонов. Очень важно просушить пятно от синтезированного 2,4-динитрофенилгидразона прежде, чем поместить пластинку силифола в стакан с элюентом. Полученный результат хроматографического разделения на пластинке сорбента должен быть представлен преподавателю.

7. Рассчитайте значение фактора удерживания R_f для синтезированного 2,4-динитрофенилгидразона и сделайте заключение о том, какое карбонильное соединение было в пробирке.

8. Напишите уравнение реакции выданного карбонильного соединения с 2,4-динитрофенилгидразином.

9. Почему важно просушить хроматограмму после нанесения пятна синтезированного 2,4-динитрофенилгидразона? Как изменится вид хроматограммы, если её не просушить перед погружением в стакан с элюентом?