

Univerzita Karlova
Pedagogická fakulta
Katedra chemie a didaktiky chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Tenkovrstevná chromatografie a výukové modely slabých
mezimolekulárních síl

Thin layer chromatography and teaching models of weak intermolecular
forces

Tenkovrstvá chromatografie a výukové modely slabých mezimolekulárních
síl

Karolína Kolenková

Vedoucí práce: prof. Ing. Karel Kolář, CSc.

Studijní program: Specializace v pedagogice

Studijní obor: B BI-CH

Rok odevzdání: 2020

Odovzdaním tejto bakalárskej práce na tému Tenkovrstevní chromatografie a výukové modely slabých mezimolekulárných síl potvrdzujem, že som ju vypracovala pod vedením vedúceho práce samostatne za použitia v práci uvedených prameňov a literatúry. Ďalej potvrdzujem, že tato práca nebola využitá k získaniu iného alebo rovnakého titulu.

V Prahe, dňa

(podpis autorky)

Za odborné vedenie, rady, pripomienky a ochotu spolupracovať počas náročného obdobia pandémie by som chcela poďakovať vedúcemu tejto bakalárskej práce prof. Ing. Karlovi Kolárovi, CSc . Taktiež by som chcela poďakovať rodine za trpezlivosť pri mojej nervozite a všetkým mojim priateľom, ktorí mi pomáhali najlepšie ako vedeli.

ABSTRAKT

Bakalárska práca sa venuje prezentovaniu možných slabých medzimolekulárnych interakcií pomocou analytickej metódy tenkovrstvej chromatografie. Medzi jej ciele patrí sprostredkovanie vedomostí o slabých medzimolekulárnych interakciách pre žiakov stredných škôl so záujmom o predmet chémie a študentom vysokých škôl. V tejto súvislosti boli navrhnuté modelové rady organických zlúčenín, ktorých súčasťou sú hlavne aromatické amíny, fenoly, aldehydy, karboxylové kyseliny a ich deriváty.

Tenkovrstevná chromatografia je jedným z relatívne jednoduchých nástrojov, ako na tieto interakcie upozorniť. Sice je táto metóda najčastejšie používaná na identifikáciu látok, v našom prípade ju využívame na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií.

Medzi slabé medzimolekulárne interakcie zaraďujeme disperzné interakcie, vodíkové väzby a dipolárne interakcie. Tieto slabé medzimolekulárne interakcie sú prezentované na modelových radoch obsahujúcich organické látky často s podobnými súhrnnými vzorcami, no rozdielnymi hodnotami retardačného faktora (R_F). Retardačný faktor je fyzikálna konštanta, charakteristická pre každú látku na chromatograme a vyjadruje podiel vzdialenosti ťažiska škvrny na chromatograme od štartu ku vzdialenosti čela chromatogramu od štartu. Retardačný faktor vyjadruje taktiež možné slabé interakcie, ktoré sa uplatňujú v systéme chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo a sorbent – elučné činidlo.

Na základe získaných výsledkov pri jednotlivých modelových radoch boli vybrané skupiny látok vhodné na prezentovanie slabých medzimolekulárnych interakcií. Následne boli tieto skupiny látok spracované do experimentálnych úloh zameraných na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

tenkovrstevná chromatografia, slabé medzimolekulárne interakcie, organické zlúčeniny

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the presentation of possible weak intermolecular interactions using the analytical method of thin layer chromatography. Its goals include providing knowledge about weak intermolecular interactions for high school students with an interest in chemistry and university students. In this context, model series of organic compounds have been proposed, which mainly include aromatic amines, phenols, aldehydes, carboxylic acids and their derivatives.

Thin layer chromatography is one of the relatively simple tools to highlight these interactions. Although this method is most often used to identify substances, in our case we use it to demonstrate weak intermolecular interactions.

Weak intermolecular interactions include disperse interactions, hydrogen bonds, and dipolar interactions. These weak intermolecular interactions are presented on model series containing organic substances, often with similar summary formulas but different values of the retardation factor (R_F). The retardation factor is a physical constant characteristic for each substance in the chromatogram. The retardation factor expresses the ratio of the distance between the center of gravity of the spot in the chromatogram and the start of the chromatogram to the distance between the front and the start of the chromatogram. The retardation factor also expresses possible weak interactions that apply in the systems chromatographed substance - sorbent, chromatographed substance - eluent and sorbent - eluent.

Based on the obtained results in individual model series, groups of substances suitable for the presentation of weak intermolecular interactions were selected. Subsequently, these groups of substances were processed into experimental tasks aimed at demonstrating weak intermolecular interactions.

KEYWORDS

thin-layer chromatography, weak intermolecular interactions, organic compounds

Obsah

Úvod	3
1 Teoretická časť	5
1.1 Slabé medzimolekulárne interakcie a ich charakteristika.....	5
1.2 Tenkovrstevná chromatografia, jej podstata a využitie	15
1.3 Tenkovrstevná chromatografia a slabé medzimolekulárne interakcie.....	18
1.4 Slabé medzimolekulárne interakcie vo výuke chémie na vysokej škole a strednej škole	21
1.5 Využitie chromatografie na tenkej vrstve k demonštrácii slabých medzimolekulárnych interakcií vo výuke.....	23
2 Cieľ práce	25
3 Praktická časť	26
3.1 Použité chemikálie	26
3.2 Použitá laboratórna technika.....	26
3.3 Chromatografia na tenkej vrstve – metodika experimentálnej činnosti.....	27
3.4 Chromatografia na tenkej vrstve – vyhodnocovanie chromatogramov	28
4 Výsledky a diskusia	31
5 Záver.....	51
6 Zoznam použitých informačných zdrojov	52
Zoznam obrázkov	55
Zoznam tabuliek	56
Zoznam príloh	57

Úvod

Chromatografia patrí k základným analytickým a separačným metódam, používanými nielen v chémii, ale aj v iných prírodných vedách, vo vedách lekárskejších, technických a pod. Jedná sa o metódu, ktorá je aplikovaná v praxi v rôznych podobách. Existuje stĺpcová (kolónová) chromatografia, planárna chromatografia, podľa iných kritérií napríklad z hľadiska použitej mobilnej fázy chromatografia kvapalinová alebo plynová. Objektom nášho záujmu je planárna chromatografia, označovaná ako chromatografia na tenkej vrstve. Ide o analytickú metódu, ktorá je široko používaná k dôkazom a identifikáciám predovšetkým organických zlúčenín.

Zámerom našej bakalárskej práce nie je využitie tejto metódy k identifikácií, prípadne k separáciám látok, ale ako nástroj pre demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií.

Existenciu slabých medzimolekulárnych interakcií je možné dokázať pomocou fyzikálnych konštánt, akými sú napríklad teplota varu, ktorú je možné jednoducho stanoviť. Chromatografia na tenkej vrstve predstavuje alternatívnu metódu. Identifikačným prvkom tejto metódy je konštanta označovaná ako retardačný faktor (R_F). Vzhľadom k tomu, že ide o experimentálne veľmi jednoduchú metódu, ktorá umožňuje dôkaz existencie vybraných typov slabých medzimolekulárnych interakcií, bola vytvorená sústava modelových radov organických zlúčenín. Pomocou analýzy chromatografického správania, ktoré sa premieta do hodnoty retardačného faktora, sme sa pokúsili prítomnosť jednotlivých typov medzimolekulárnych interakcií identifikovať a ukázať, akým spôsobom sa u jednotlivých typov modelových látok uplatňujú.

Ak sa jedná o slabé interakcie, sústredili sme sa v podstate na tri základné typy :

1. disperzné interakcie,
2. dipolárne interakcie,
3. vodíkové väzby.

Okrem týchto troch typov základných interakcií, sme prihliadali napr. aj k možnostiam tzv. koordinačných väzieb.

Jednotlivé modelové rady, ktoré predovšetkým tvoria fenoly, aromatické amíny, aromatické aldehydy a karboxylové kyseliny, sme usporiadali spôsobom, ktorý umožňuje optimálne posúdiť jednotlivé typy interakcií.

Štúdium modelových radov by malo vyústiť do súboru výukových úloh použiteľných k demonštrácií slabých medzimolekulárnych interakcií v rámci výuky, a to najlepšie formou workshopu, ktorý je určený stredoškolským učiteľom, študentom učiteľstva chémie na vysokých školách, prípadne záujemcom z radov stredoškolských žiakov.

1 Teoretická časť

1.1 Slabé medzimolekulárne interakcie a ich charakteristika

Okrem tradičných typov väzieb, ktoré sa nachádzajú v organických zlúčeninách (kovalentné a iónové väzby) sa objavujú medzi molekulami tiež takzvané slabé interakcie (Hobza, Zahradník 1988, Oertel 1990, Clark 2000). Medzi tradičnými väzbami a slabými medzimolekulárnymi interakciami je celý rad rozdielov. Napríklad už len energia väzby kovalentnej, či iónovej sa pohybuje rádovo v stovkách $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pričom slabé medzimolekulárne interakcie sa vyznačujú energiou v rade jednotiek až desiatok $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Je teda badateľné, že tieto interakcie sú omnoho slabšie, než tradičné typy väzieb.

Tabuľka 1 Energie väzieb

Väzba	Energia [kJ/mol]
H-H	432
C-H	411
C-C	346
C=C	602
C \equiv C	835
C=N	615

Tabuľka 2 Energie slabých medzimolekulárnych interakcií

Slabé medzimolekulárne interakcie	Energia [kJ/mol]
disperzné interakcie	<0,5; 40>
vodíkové väzby	<10; 40>
dipolárne interakcie	<5; 25>

Tak ako sa klasifikujú jednotlivé typy väzieb (väzba kovalentná, väzba iónová, koordinačná a pod.) sa analogickým spôsobom klasifikujú aj slabé medzimolekulárne interakcie. Tieto interakcie je možné zaradiť do troch základných kategórií :

1. disperzné interakcie,
2. vodíkové väzby,
3. dipolárne interakcie.

Dipolárne interakcie môžu byť rôznych typov (Clark, 2000). Ide napríklad o interakcie medzi permanentnými dipólmi, ale môžu to byť aj interakcie, ktorých sa zúčastňujú indukované dipóly aj ióny. Do úvahy prichádzajú nasledujúce alternatívy interakcií :

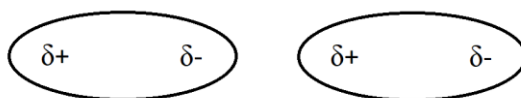
1. permanentný dipól – permanentný dipól,
2. permanentný dipól – indukovaný dipól,
3. indukovaný dipól – indukovaný dipól,
4. ión – permanentný dipól,
5. ión – indukovaný dipól.

Z vyššie vymenovaného vyplýva, že slabé medzimolekulárne interakcie môžu mať celé rady konkrétnych podôb.

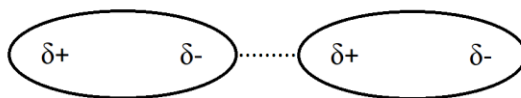
Áká je podstata slabých medzimolekulárnych interakcií, je ďalším okruhom nášho záujmu. Opäť budeme vychádzať z tradičných väzieb, ktoré sú prítomné v organických zlúčeninách. Najčastejšie sa vyskytujúcou väzbou v organických zlúčeninách, je väzba kovalentná. Táto väzba vzniká v dôsledku zdieľania dvojice elektrónov, pričom každý atóm spojený kovalentnou väzbou prispieva jedným elektrónom. Podobný charakter má väzba koordinačná, s tým rozdielom, že dvojicu elektrónov poskytuje iba jeden atóm. V organických zlúčeninách je možné sa stretnúť taktiež s iónovými väzbami, ktoré sú založené na vzájomnom priťahovaní častíc nesúcich kladný a záporný náboj. V tomto prípade je väzba založená na princípoch Coulombovho zákona o priťahovaní častíc s opačným nábojom. Tento princíp tvorby iónovej väzby sa viac menej uplatňuje u takmer všetkých typov slabých medzimolekulárnych interakcií. Odlišnosť sa nachádza v tom, že v prípade iónovej väzby prichádza k vzájomnému priťahovaniu častíc, ktoré nosia celistvý kladný a záporný náboj. Pri slabých medzimolekulárnych interakciách dochádza ku vzájomnému priťahovaniu atómov, ktoré nosia parciálny (čiastočný) kladný a záporný náboj.

Uplatnenie tohto princípu bude poukazované na konkrétnych príkladoch jednotlivých typov slabých medzimolekulárných interakcií.

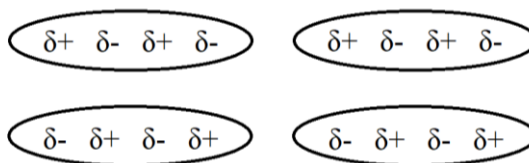
Aj keď to nie je na prvý pohľad zrejmé, tento princíp sa taktiež prejavuje pri disperzných interakciách. Tieto interakcie sa uplatňujú predovšetkým medzi uhľovodíkovými reťazcami. Uhľovodíky alifatické aj aromatické sú považované za látky nepolárne. Aj napriek tomu sa vyššie uvedený princíp u týchto látok uplatňuje. Napríklad molekula akéhokoľvek alkánu je navonok elektroneutrálna, avšak v tejto molekule sa vyskytuje veľké množstvo parciálnych kladných a záporných nábojov, pričom počet parciálnych kladných a záporných nábojov je identický. Disperzné sily medzi jednotlivými molekulami alkánov sú založené na vzájomnom priťahovaní opačných parciálnych nábojov v molekule.



Obrázok 1 Molekuly s charakterom dipólov

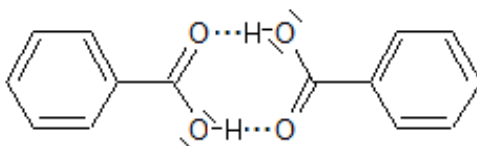


Obrázok 2 Interakcie dipólov



Obrázok 3 Model disperzných interakcií

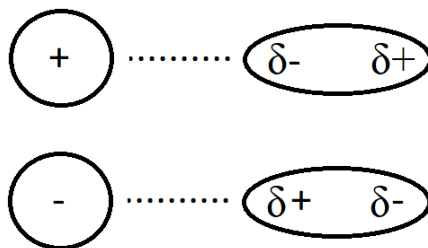
Ďalšou veľmi významnou skupinou slabých medzimolekulárnych interakcií sú vodíkové väzby. Tie sú založené na interakcii atómu vodíka, ktorý nesie parciálny kladný náboj s donorm a s atómom, ktorý nesie parciálny záporný náboj. Takéto atómy vodíka sa vyskytujú v zlúčeninách, ktoré sú viazané na atóm s vyššou elektronegativitou, napr. kyslík. Organické zlúčeniny, ktoré môžu obsahovať takýto atóm vodíka sú napríklad alkoholy, alebo karboxylové kyseliny, prípadne zlúčeniny obsahujúce niektoré elektronegatívne heteroatómy, napríklad dusík, kyslík, síru atď., na ktorých sú parciálne záporné náboje. Konkrétnymi príkladmi takýchto zlúčenín sú alkoholy, amíny, tioly atď. Vodíková väzba sa tvorí medzi molekulami donoru atómov vodíka s parciálnym kladným nábojom a molekulami donoru atómov s parciálnym záporným nábojom (dusík, kyslík, síra a pod.). Môžu sa vyskytnúť prípady, že molekula je zároveň donorm atómu s parciálnym kladným nábojom a atómom s parciálnym záporným nábojom. Príkladom takejto látky sú alkoholy, kde molekula vystupuje zároveň ako donor a akceptor atómu vodíka. Odlišným príkladom môže byť interakcia medzi molekulou alkoholu a molekulou amínu. V tomto prípade vystupuje alkohol ako donor atómu vodíka s parciálnym kladným nábojom a amín je donorm atómu dusíka s parciálnym záporným nábojom. Veľmi pozoruhodná vodíková väzba sa tvorí medzi molekulami karboxylových kyselín, pričom často vznikajú veľmi stabilné diméry (zlúčeniny dvoch molekúl tej istej látky).



Obrázok 4 Dimér kyseliny benzoovej

Dipolárne interakcie nastávajú u molekúl, ktoré obsahujú polárne charakteristické skupiny. Interakcia je založená na vzájomnom priťahovaní atómov nesúcich opačné parciálne náboje. Tieto interakcie majú mnoho konkrétnych podôb, ako už bolo spomenuté, môže sa uvažovať nad interakciou molekuly obsahujúcou polárnu skupinu s permanentným dipólom s inými molekulami obsahujúcimi skupinu s permanentným dipólom, prípadne indukovaným

dipólom alebo iónmi. Opäť môžu nastať situácie, kde molekuly interagujú vzájomne medzi sebou, prípadne s inou molekulou. Príkladom vzájomnej interakcie molekúl jedného typu môže predstavovať molekula acetónu. Dipolárne interakcie môžu nastať medzi molekulami acetónu a nitrobenzenu (príklad interakcie molekúl rôzneho typu). Špecifickým prípadom tohto typu je interakcia iónu s molekulou, ktorá vykazuje permanentný dipól.



Obrázok 5 Interakcia iónov s dipólmi

Pre posúdenie slabých interakcií je potrebné zobrať do úvahy nasledujúce kritéria:

1. relatívna molekulová hmotnosť látky,
2. veľkosť a tvar molekuly,
3. polarita molekuly.

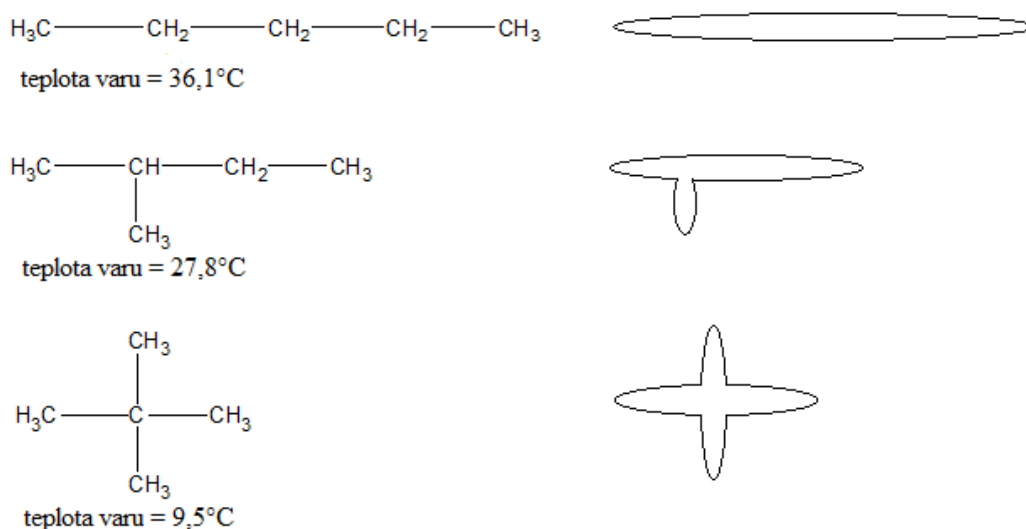
Otázkou je, akým spôsobom sa do tvorby slabých medzimolekulárnych interakcií premieta relatívna molekulová hmotnosť látky. S rastúcou relatívnou molekulovou hmotnosťou, a taktiež veľkosťou molekuly, sa slabé medzimolekulárne interakcie zväčšujú.

Druhou možnou otázkou je, akým spôsobom sa premieta veľkosť a tvar molekuly do existencie slabých interakcií. Čím väčšia je molekula, tým väčšie sú slabé medzimolekulárne interakcie. Ďalšou vhodnou otázkou je, aký vplyv na slabé medzimolekulárne interakcie má tvar molekúl? Čím je molekula menej rozvetvená, tým silnejšie sú slabé medzimolekulárne interakcie a naopak.

Čím má molekula väčšiu polaritu, tým sú silnejšie medzimolekulárne interakcie.

Otázkou je tiež, akým jednoduchým spôsobom dokázať existenciu vplyvu slabých medzimolekulárnych interakcií, prípadne tieto interakcie hodnotiť. K tomu môžu veľmi dobre poslúžiť jednoduché fyzikálne konštanty, napríklad už spomenutá teplota varu látok.

Ak porovnáваме teploty varu v homologickom rade alkánov, zistíme, že s rastúcou veľkosťou molekuly, a teda aj relatívnou molekulovou hmotnosťou, rastú hodnoty teploty varu. Rast teploty varu je spojený s rastom slabých medzimolekulárnych interakcií, ktoré sa uplatňujú medzi molekulami alkánov. Čím dlhší je reťazec alkánu, tým väčšie sú slabé medzimolekulárne interakcie. Ako sa premieta vetvenie reťazca alkánov na ich teplotu varu? Príkladom je možné uviesť molekulu pentánu, ktorá sa môže nachádzať v podobe troch reťazcových izomérov : pentán, izopentán, neopentán. Všetky uvedené látky majú rovnaký súhrnný vzorec C_5H_{12} , majú teda aj rovnakú relatívnu molekulovú hmotnosť, ale ich teploty varu klesajú s rastúcim vetvením reťazca.



Obrázok 6 Vplyv rozvetvenia molekuly na teplotu varu *n*-pentánu a jeho izomérov

Alkány patria medzi látky nepolárne, preto sa v dôsledku toho nemôžu uplatňovať typy reakcií ako pri látkach polárnych. Pri alkánoch sa uplatňujú disperzné interakcie.

Okrem teploty varu látok sa dajú hodnotiť slabé medzimolekulárne interakcie aj pomocou teploty topenia. Teplota topenia tiež poskytuje čiastočnú informáciu o usporiadaní molekúl organických zlúčenín v kryštalickej mriežke.

Slabé medzimolekulárne interakcie je možné hodnotiť prostredníctvom rozpustnosti látok. Môžeme vychádzať z empirického pravidla, že *podobné sa mieša s podobným*. Slovo podobné sa vzťahuje ku štruktúre látok, to znamená, že dokonale sa miešajú látky podobnej

štruktúry. S tým súvisí podobný typ medzimolekulárnej interakcie, ktorý je príčinou rozpustnosti. Príkladom môže byť neobmedzená miešateľnosť metanolu s vodou a obmedzená miešateľnosť butan-1-olu s vodou. V prvom prípade jednoznačne prevláda tvorba vodíkových väzieb medzi molekulami vody a metanolu, v druhom prípade zásadným spôsobom konkuruje vodíkovým väzbám disperzná interakcia medzi uhl'ovodíkovými zbytkami.

Tabuľka 3 Vplyv štruktúry látok na rozpustnosť vo vode

Látka	Rozpustnosť vo vode [g.cm ⁻³]
metanol	neobmedzene
etanol	neobmedzene
propan-1-ol	neobmedzene
butan-1-ol	73,0
pentan-1-ol	22,0

Existencia slabých medzimolekulárnych interakcií sa dá skúmať aj chromatograficky. Slabé interakcie sa uplatňujú pri chromatografickom delení látok, podľa známeho princípu:

1. chromatografovaná látka – elučné činidlo
2. chromatografovaná látka – sorbent
3. elučné činidlo – sorbent.

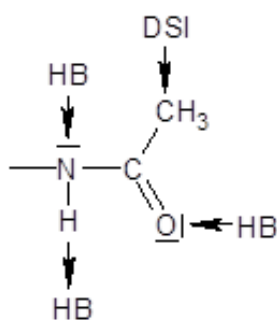
Na základe individuálneho hodnotenia jednotlivých typov interakcií je možné posúdiť ich celkový vplyv na chromatografické správanie látok. Môžeme uviesť mnoho konkrétnych príkladov. Ak zvolíme aspoň jeden prípad, jedná sa o chromatografiu anilínu, N-metylanilínu a N,N-dimetylnilínu. Pri chromatografii na tenkej vrstve silikagelu s využitím toluénu ako elučného činidla. N nižšiu hodnotu retardačného faktora má anilín, o niečo vyššiu hodnotu faktora má N-metylanilín a najvyššiu hodnotu retardačného faktora má N,N-dimetylanilín. Vysvetliť dané chromatografické správanie jednotlivých látok je možné na základe práve slabých medzimolekulárnych interakcií. V modelovom rade týchto látok sú atómy vodíka aminoskupiny postupne nahradzované metylovými substituentami.

Z toho vyplýva, že v tomto modelovom rade sa znižuje možnosť vytvorenia vodíkového mostíka prostredníctvom aminoskupiny a zároveň sa zvyšuje hydrofóbny charakter molekuly. Postupný rast retardačného faktora v modelovom rade je daný obmedzenou možnosťou tvorby vodíkovej väzby so silikagelom a zvyšujúcou sa možnosťou disperznej interakcie medzi amínom a toluénom.

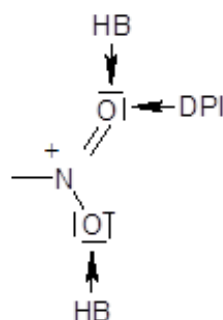
Z uvedeného konkrétneho príkladu je jasné, že slabé medzimolekulárne interakcie je možné identifikovať a posudzovať ich uplatnenie s využitím celého radu fyzikálnych a chemických faktorov.

Prehľad možných typov slabých interakcií vybraných charakteristických (funkčných) skupín modelových organických zlúčenín:

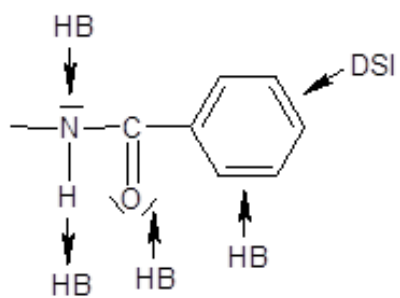
Skratka HB označuje vodíkovú väzbu, DSI je použité pre disperzné interakcie, DPI pre možné dipolárne interakcie, IB značí iónovú väzbu a CB označuje koordinačnú väzbu.



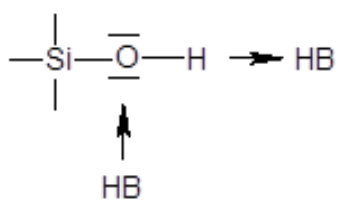
Obrázok 7 Možné interakcie amidickej skupiny



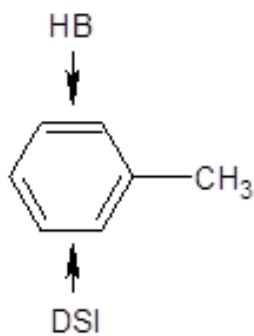
Obrázok 8 Možné interakcie nitro skupiny



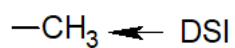
Obrázok 9 Možné interakcie amidickej skupiny



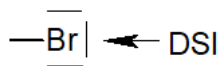
Obrázok 10 Možné interakcie hydroxylovej skupiny silikagelu



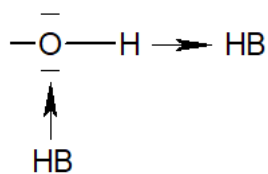
Obrázok 11 Možné interakcie toluénu



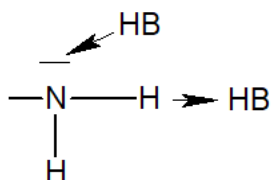
Obrázok 12 Možná interakcia metylového zvyšku



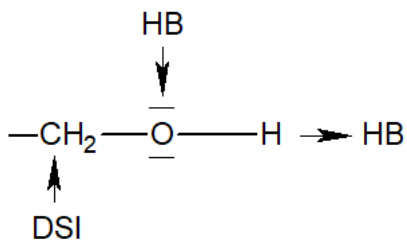
Obrázok 13 Možná interakcia halogénu



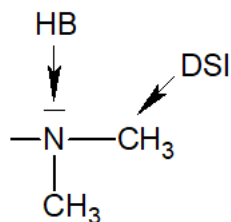
Obrázok 14 Možné interakcie hydroxylovej skupiny



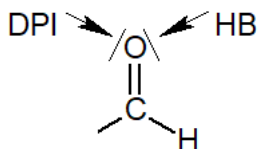
Obrázok 15 Možné interakcie aminoskupiny



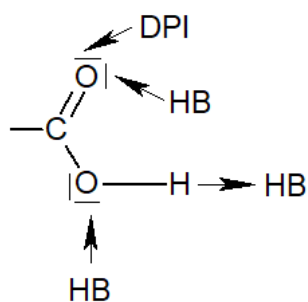
Obrázok 16 Možné interakcie hydroxylovej skupiny na alifatickom zbytku



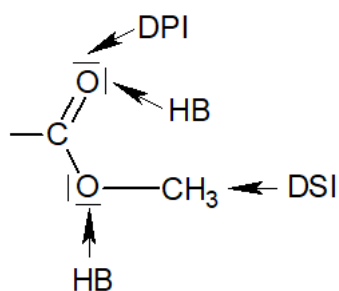
Obrázok 17 Možné interakcie dimetylaminoskupiny



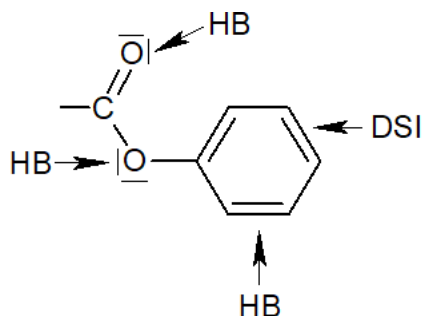
Obrázok 18 Možné interakcie aldehydovej skupiny



Obrázok 19 Možné interakcie karboxylovej skupiny



Obrázok 20 Možné interakcie metylesterovej skupiny



Obrázok 21 Možné interakcie fenylesterovej skupiny

1.2 Tenkovrstevná chromatografia, jej podstata a využitie

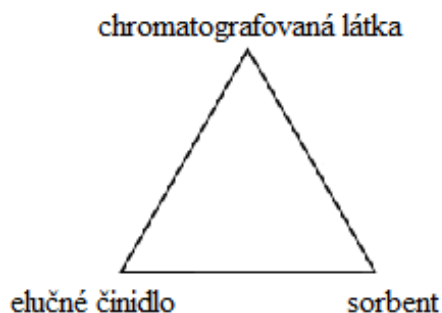
Chromatografia je separačná a analytická metóda, ktorá je využívaná v preparatívnej chémii a zároveň pre identifikáciu zlúčenín. Podľa usporiadania, princípu delenia a ďalších faktorov sa chromatografia klasifikuje do rôznych kategórií. Stĺpcová chromatografia sa v laboratóriách používa k rozdeleniu zmesí na základe adsorpčných vlastností jednotlivých zložiek zmesi. Podľa princípu delenia sa rozlišuje chromatografia adsorpčná a chromatografia rozdeľovacia, podľa charakteru mobilnej fázy sa rozlišuje plynová chromatografia a kvapalinová chromatografia. Takýmto spôsobom by bolo možné ďalej

pokračovať v klasifikácii danej metódy. Pre každú individuálnu situáciu je možné príslušnú chromatografickú metódu jednoznačne definovať.

Z hľadiska našich potrieb sa zamierame pri bakalárskej práci bližšie na tenkovrstevnú chromatografiu (Zweig, Scherma 1972) (Šaršúnová a kol. 1977), (Gasparič, Churáček, 1981), (Touchstone, 1992) (Fried, Scherma, 1994), ktorá býva označovaná ako chromatografia planárna. Jedná sa o metódu, ktorá využíva, za účelom separácie alebo identifikácie, tenkú vrstvu sorbentu. Sorbent je fixovaný na podložku a vlastný chromatografický proces je následne realizovaný v tzv. chromatografickej komore. Mobilná fáza, ktorá je používaná v procese chromatografie, je kvapalnou látkou, prípadne zmesou kvapalných látok.

V našom prípade boli pri práci používané tenké vrstvy silikagelu na hliníkovej podložke a za elučné činidlo bol vybraný toluén. Ak sa jedná o zviditeľnenie látok na chromatograme, bola použitá detekcia pomocou ultrafialového žiarenia o vlnovej dĺžke 254nm. Pri aplikovaní tejto metódy v praxi, môže byť povedané, že sa jedná o chromatografiu adsorpčnú s kvapalným elučným činidlom. Tenkovrstevná chromatografia, v našom prípade, je použitá menej zvyčajným spôsobom, a to ako experimentálna metóda zameraná na štúdium a demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií.

Aby bolo možné identifikovať jednotlivé typy slabých medzimolekulárnych interakcií je potrebné detailne preskúmať štruktúru jednotlivých látok, ktoré sa zúčastňujú chromatografického procesu a navrhnúť alternatívy možných interakcií. Tento vzťah je možné znázorniť pomocou trojuholníka, ktorého vrcholy predstavujú: typ sorbentu, typ elučného činidla a typ chromatografovanej látky. V chromatografickom systéme potom dochádza k interakcii chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo a sorbent – elučné činidlo.



Obrázok 22 Interakcie medzi zložkami chromatografického procesu

Vlastné chromatografické správanie látky je výslednicou týchto troch efektov a vo finálnej podobe sa prejavuje umiestnením látky na chromatograme, ktoré v číselnej podobe predstavuje už spomenutý retardačný faktor R_F . Jedná sa o konštantu (bezrozmernú veličinu), ktorej hodnota sa pohybuje v rozmedzí nula až jedna.

Aký je vlastný postup pri tenkovrstvej chromatografii? Roztok chromatografovanej látky sa naniesie na pripravený bod na štarte chromatogramu a nechá sa odpariť rozpúšťadlo. Po odparení rozpúšťadla sa tenká vrstva vloží do chromatografickej komory, v ktorej je približne jedno centimetrová vrstva elučného činidla. Elučné činidlo vzlína tenkou vrstvou smerom nahor, chromatografovaná látka putuje tenkou vrstvou zo štartu nahor, a to v dôsledku troch vzájomných interakcií, ktoré sa uplatňujú pri chromatografickom procese. Keď čelo chromatogramu dosiahne od horného okraja 0,5 cm, chromatografický proces je potrebné ukončiť, taktiež je potrebné vyznačiť, kam až doputovalo elučné činidlo. Chromatogram sa následne opatrne vyberie z komory a v sušiarňi sa odparia zbytky elučného činidla, po vysušení sa prevedie zviditeľnenie chromatogramu pomocou ciest chemických alebo fyzikálnych. Fyzikálna cesta predstavuje napr. ožiarenie zdrojom krátkovlnného žiarenia a chemická cesta je spojená s prevedením bezfarebnej látky na chromatograme na farebný produkt, pomocou tzv. detekčného činidla. Konkrétnym príkladom „zviditeľnenia“ je reakcia bezfarebných aromatických amínov s 4-dimetylamino-benzaldehydom (Ehrlichovo činidlo). Bezfarebný amín je prevedený na žltý až oranžový imín. Fyzikálna konštanta, charakteristická pre každú látku na chromatograme, retardačný faktor za definovaných podmienok sa získa ako podiel vzdialenosti ťažiska škrvny na chromatograme od štartu, ku vzdialenosti čela

chromatogramu od štartu. Do hodnoty retardačného faktora sa premietajú tri vzájomné interakcie, ku ktorým pri chromatografickom procese dochádza.

Aby hodnota retardačného faktora priniesla požadovanú informáciu, je potrebné previesť detailnú analýzu štruktúry chromatografovanej látky vo vzťahu ku štruktúre elučného činidla a štruktúre sorbentu. Táto analýza umožní aspoň približne odhadnúť, aké typy slabých interakcií sa uplatňujú pri chromatografickom procese, ktoré z nich sú významné a ktoré nie.

1.3 Tenkovrstevná chromatografia a slabé medzimolekulárne interakcie

Ako bolo zmienené v predchádzajúcej kapitole tenkovrstevná chromatografia sa dá použiť ako prostriedok demonštrácie slabých medzimolekulárnych interakcií (Šaršúnová a kol., 1977), (Kolář, Cejnar, Hellberg, 1992). Tieto slabé medzimolekulárne interakcie sa prejavujú v už zmienenom systéme – interakcie chromatografovanej látky, elučného činidla a sorbentu. Všetky tieto skutočnosti majú charakter slabých medzimolekulárnych interakcií a predstavujú rozhodujúce procesy, ktoré sa pri chromatografickom procese uplatňujú. Okrem takých interakcií, ako sú disperzné interakcie, vodíkové väzby a dipolárne interakcie, sa môžu realizovať aj koordinačné interakcie a prípadné iónové interakcie. Z tohto hľadiska je potrebné posúdiť vo vzťahu ku štruktúre chromatografovanej látky jednotlivé kroky chromatografického procesu.

Chromatografovaná látka – sorbent

Pre posúdenie možných interakcií je potrebné analyzovať štruktúru chromatografovanej látky, štruktúru elučného činidla aj štruktúru sorbentu. Žiada sa zohľadniť, aké typy sorbentov pripadajú do úvahy. Predovšetkým sa jedná o silikagel, avšak ako sorbent sa používa aj oxid hlinitý, celulóza, prípadne polyamid. Každý z týchto sorbentov vykazuje svoje špecifické vlastnosti ku vzťahu k slabým medzimolekulárnym interakciám. Silikagel môže tvoriť vodíkové väzby ako donor atómu vodíka, prípadne ako akceptor atómu vodíka. Ďalej sa môže interakcie zúčastňovať atóm kremíka silikagelu, čo môže viesť k vzniku koordinačnej väzby. Podobné vlastnosti má aj oxid hlinitý, ktorý sa nachádza vo forme polymérov a dokáže tiež tvoriť vodíkové väzby ako donor a akceptor vodíka a koordinačné väzby prostredníctvom atómu hliníka. Aj napriek tomu sa môžu obe látky líšiť rozdielnymi retardačnými faktormi, pretože jednotlivé interakcie nemajú rovnako intenzitný prejav.

Silikagel zvykne byť označovaný ako kyslý sorbent (pH=4-5) na rozdiel od oxidu hlinitého (pH=9-10). Ak sa porovnajú sorbenty typu silikagelu a oxidu hlinitého s celulózu, je identifikované množstvo rozdielov. Ako príklad je možné uviesť, že na celulóze nie je možné uplatniť vznik koordinačných väzieb a vzniknuté vodíkové väzby sú veľmi slabé, či už celulóza vystupuje ako donor alebo akceptor atómu vodíka. Retardačné faktory pre celulózu budú vyššie ako na oxide hlinitom a silikagele. Konkrétnym príkladom môže byť chromatografia anilínu na silikagele a celulóze (Kolář, 1996). Retardačný faktor anilínu na celulóze je oveľa vyšší ako na silikagele. Medzi bázičným anilínom a kyslým silikagelom sa tvoria silné vodíkové väzby, čo je príčinou rozdielneho správania sa anilínu na oboch sorbentoch.

Chromatografovaná látka – elučné činidlo

V tomto prípade je situácia veľmi individuálna pre jednotlivé elučné činidlá, ktoré sa môžu veľmi líšiť. Znamená to, že musí byť jednoznačne charakterizovaná štruktúra chromatografovanej látky a aj štruktúra elučného činidla, ak máme odhadnúť, ako bude chromatografický proces prebiehať. Ako konkrétny príklad môžeme uviesť chromatografiu fenolu a thymolu na tenkej vrstve silikagelu s toluénom ako elučným činidlom. Tymol patrí medzi prírodné látky z kategórie terpénov. Ukázalo sa, že tymol vykazuje vyšší retardačný faktor (Karásková, Kolář, 2015) ako fenol, aj keď má väčšiu molekulu. Je to dané zvýšením hydrofóbného charakteru molekuly kvôli prítomnosti metylovej a izopropylovej skupiny. Ich prítomnosťou sa zvýšila možnosť disperzných interakcií s toluénom, ktorý je látkou nepolárnou. Podobné modely je možné navrhovať a analyzovať v nich špecifické charakteristické správanie jednotlivých látok.

Sorbent – elučné činidlo

V tomto prípade je situácia pomerne jednoduchá, pretože sa jedná o jeden typ sorbentu – silikagel, a jedno elučné činidlo, ktorým je toluén. Prichádza do úvahy tvorba vodíkovej väzby medzi OH skupinou silikagelu ako donorom atómu vodíka a π -elektróny toluénu ako akceptorom atómu vodíka.

Pre hodnotenie slabých interakcií je vhodné použiť nasledujúce tabuľky, v ktorých je uvedený príslušný typ slabej medzimolekulárnej interakcie, vrátane možnosti semikvantitatívneho hodnotenia (Šaršúnová a kol., 1977). Tabuľky umožňujú orientovať sa

v miere uplatnenia jednotlivých typov interakcií, ktoré môžu nastať medzi látkou, sorbentom a elučným činidlom.

Tabuľka 4 Miera uplatnenia interakcií so sorbentom

Interakcie S	H-väzba akceptor	H-väzba donor	Asociácia dipólov	Disperzné interakcie	Koordinačné sily	Iónové sily
Silikagel + 5% vody	2	3	3	1	3	1

S – sorbent

Tabuľka 5 Miera uplatnenia interakcií s elučným činidlom

Interakcie EČ	H-väzba akceptor	H-väzba donor	Asociácia dipólov	Disperzné interakcie	Koordinačné sily	Iónové sily
Toluén	1	-	-	3	1	-

EČ – elučné činidlo

Tabuľka 6 Miera uplatnenia interakcií s možnými funkčnými skupinami

Interakcie FS	H-väzba akceptor	H-väzba donor	Asociácia dipólov	Disperzné interakcie	Koordinačné sily	Iónové sily
CH ₂	-	-	-	4	-	-
C=C	(1)	-	-	3	1	-
C ₆ H ₅	1	-	-	3	2	-
Halogény	1	-	2	2	2	-
OH	3	4	3	1	3	(2)
NH ₂	4	3	3	1	3(4)	3(4)
NR ₂	3	-	3	3	4	4
NO ₂	3	-	4	2	2	-
CO	3	-	3	2	3	-
COOR	2(3)	-	3	3	2(3)	-
COOH	2(3)	-	3	1	2	4
CONH ₃	3	2(3)	3	1	3	2
CONR ₂	3(4)	-	4	3	3	-

FS – funkčná (charakteristická) skupina

1.4 Slabé medzimolekulárne interakcie vo výuke chémie na vysokej škole a strednej škole

Česká učebnica chémie (Mareček, Honza, 1997) – 1. diel obsahuje vymenovanie a vysvetlenie slabých medzimolekulárnych síl. Pri vodíkových väzbách je spomenuté, ako ovplyvňujú teplotu varu na príklade vody a prvými štyrmi prvkami 6. skupiny (O, S, Se, Te). Závislosti boli ukázané pomocou grafov. Učebnica (Mareček, Honza, 1997) – 2. diel obsahuje celú kapitolu venujúcu sa fyzikálnym vlastnostiam organických zlúčenín, kam patrí aj teploty varu. Učebnica (Mareček, Honza, 1997) – 3. diel každá hlavná kapitola

obsahuje tabuľku s daným bodom varu pre danú zlúčeninu bez bližšej špecifikácie prečo, taktiež obsahuje podkapitolu Fyzikálne vlastnosti látok, kde je spomenutá rozpustnosť, avšak bez diskusie.

V učebnici v časti Obecnej a anorganickej chémie (Flemer, Dušek, 2001) nie sú slabé interakcie spomenuté, časť Organická chemie a biochemie (Kolář a kol., 2005) sa vyskytujú stručné zmienky pri tématickom celku Chemie a biochemie bielkovín a nukleových kyselín. Ak sa jedná o bielkoviny, ide o demonštráciu vodíkovej väzby medzi karbonylovou skupinou a skupinou NH peptidickej väzby. Ak sa jedná o nukleové kyseliny a ich štruktúru, ide najčastejšie o párovanie báz adenín – tymín a cytozín – guanín prostredníctvom vodíkových väzieb.

Slovenská učebnica chémie (Kmeťová a kol., 2019) – 1. diel obsahuje rozsiahle informácie venujúce sa medzimolekulárnym silám a ich vplyvu na skupenský stav látok, na ich dôležitosť pre živé organizmy a fyzikálne vlastnosti látok. Učebnica (Kmeťová a kol., 2019) – 2. diel obsahuje jedine zmienku vplyvu vodíkových väzieb na teplotu varu pri fenoloch, no aj to len v rozširujúcom učive. Učebnica (Kmeťová a kol., 2011) – 3. diel v časti rozširujúceho učiva pri téme Štruktúra bielkovín spomína slabé interakcie a ich dôležitosť pri vzniku terciárnej štruktúry proteínov medzi bočnými reťazcami aminokyselín viazaných v polypeptide. V tematickom celku Nukleové kyseliny sa pri ich štruktúre spomína spôsob viazania jednotlivých vlákien sekundárnej štruktúry DNA prostredníctvom vodíkových väzieb, taktiež sa spomínajú pri komplementarite báz obdobne ako v českých učebniciach. V celku zameranom na Enzýmy sa pomocou slabých medzimolekulárných síl vysvetľuje spôsob väzby substrátu s enzýmom v jeho aktívnom mieste.

Všeobecne používaná vysokoškolská učebnica (McMurry, 2007) obsahuje informácie o disperzných interakciách v učive o alkánoch, vodíkové väzby sú diskutované v učive o alkoholoch, amínoch a karboxylových kyselinách. Ďalej v učive o bielkovinách (α -helix a β -štruktúra), pri párovaní báz adenín – tymín a cytozín – guanín.

Aplikáciu tenkovrstvej chromatografie vo výuke na vysokej a strednej škole z rôznych uhlov pohľadu zohľadňujú publikácie napr. (Engler, 1983), (Kolář 1997), (Richt, Kraitr, 2004), (Kolář, Machková, Bílek, 2015).

1.5 Využitie chromatografie na tenkej vrstve k demonštrácii slabých medzimolekulárnych interakcií vo výuke

V predchádzajúcich kapitolách sme konštatovali, že slabé medzimolekulárne interakcie sa prejavujú vo fyzikálnych konštantách (teplota varu, teplota topenia), prípadne v rámci rozpúšťania látok. Ak sa jedná o slabé medzimolekulárne interakcie vo vzťahu k teplote varu, ide o vzájomné pôsobenie medzi rovnakými molekulami. V prípade rozpúšťania látok ide o vzájomnú interakciu molekúl rozpúšťanej látky a rozpúšťadla. Chromatografia na tenkej vrstve je v porovnaní s predchádzajúcimi prípadmi, ako už bolo spomenuté, viac komplexný proces, zahrňujúci tri typy interakcií, ktoré sa vzájomne ovplyvňujú (chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo). Je možné konštatovať, že chromatografické správanie látok vo vzťahu k slabým interakciám je komplikovaným procesom.

Doteraz sa chromatografia na tenkej vrstve vo výuke na vysokej a strednej škole používala najmä k identifikáciám neznámych látok za pomoci štandardov látok. Toto využitie tenkovrstvej chromatografie priamo nesúvisí s problematikou chromatografického správania a súvisiacich slabých medzimolekulárnych interakcií. Okrem identifikácie látok má využitie tenkovrstvej chromatografie vo výuke taktiež motivačný charakter. Jedným z konkrétnych prípadov tohto typu je chromatografická analýza farieb, ktoré sú obsiahnuté v bežne dostupných fixkách. Sú známe veľmi motivujúce prípady analýzy farbiva obsiahnutého v zelenej fixke, pretože práve pomocou tenkovrstvej chromatografie je možné dokázať, že zelená farba fixky je tvorená zmesou dvoch farieb, a to žltej a modrej. Ak sa jedná o dôkazy prítomnosti látok v rôznych produktoch, je vo výuke obzvlášť populárna analýza potravinárskych a poľnohospodárskych produktov (Chmel, K. a kol., 1987). Dokazuje sa napríklad prítomnosť kyseliny askorbovej v nápojoch, prípadne iná možnosť predstavuje dôkaz kyseliny askorbovej v ovocí a zelenine a podobne. Ďalším príkladom je dôkaz prítomnosti kofeínu v káve a čaji, ale i v Coca Cole a ďalších nápojoch. Je taktiež možné jednoducho dokázať prítomnosť chuťových aditív v potravinách, napr. kyseliny glutámovej v instantných polievkach. Jednoducho je možné dokázať prítomnosť konzervačných prostriedkov v potravinách, napr. benzoanu sodného v kečupe a horčici.

Za účelom demonštrácie slabých medzimolekulárnych interakcií sa táto metóda vo výuke využíva len v obmedzenom rozsahu. Ide napríklad o rôzne anomálie vzťahujúce sa k chromatografickému správaniu. Konkrétnym príkladom môže byť demonštrácia *orto*-efektu. K tomuto zámeru sa využíva modelový rad 2-nitrofenol, 3-nitrofenol a 4-nitrofenol (Daecke, 1974), (Feiganbaum, 1986). V tomto danom prípade sa jedná o polohové izoméry, pri ktorých je rovnaká relatívna molekulová hmotnosť, líšia sa len vzájomnými polohami hydroxylovej skupiny a nitroskupiny. Tieto konkrétne modelové látky ukazujú prekvapujúce výsledky experimentov. Najvyššiu hodnotu retardačného faktora má 2-nitrofenol, 3-nitrofenol má podstatne nižšiu hodnotu retardačného faktora a najnižšiu hodnotu má 4-nitrofenol.

Tenkovrstevná chromatografia nie je jedinou vhodnou metódou k demonštrácii *orto*-efektu, je to uskutočniteľné dokázať na inom existujúcom konkrétnom prípade. Ak porovnávame rozpustnosť 2-nitrofenolu, 3-nitrofenolu a 4-nitrofenolu v toluéne, 2-nitrofenol sa veľmi ľahko rozpúšťa, 3-nitrofenol a 4-nitrofenol sú rozpustné náročnejšie. Podstatou rozdielnej rozpustnosti izomérov sú intramolekulárne vodíkové mostíky pri 2-nitrofenole a intermolekulárne vodíkové mostíky pri 3-nitrofenole a 4-nitrofenole. Vysoká hodnota retardačného faktora 2-nitrofenolu súvisí s intramolekulárnym vodíkovým mostíkom, látka preto môže iba náročne tvoriť intermolekulárne vodíkové mostíky so sorbentom. Pričom 3-nitrofenol a 4-nitrofenol tieto intermolekulárne vodíkové mostíky so sorbentom môžu tvoriť.

2 Cieľ práce

Tenkovrstevná chromatografia, ako bolo konštatované, patrí vo výuke chémie predovšetkým k identifikačným metódam. Naším zámerom bolo využiť chromatografiu na tenkej vrstve k demonštrácii slabých medzimolekulárnych interakcií. Medzimolekulárne interakcie patria k najvýznamnejším javom v prírodných vedách. Sú spojené s radom vlastností látok, ktoré nás obklopujú v každodennom živote. K priblíženiu dôležitosti na pohľad možno nevýznamných interakcií bolo navrhnutých 26 modelových radov s látkami, ktorých úlohou je pomerne jednoduchým spôsobom poukázať na ich dôležitosť. Zvolené modelové látky patria prevažne medzi aromatické amíny, fenoly a ich funkčné deriváty. Interpretácia chromatografického správania vychádza predovšetkým z analýzy štruktúry látok a ich možných interakcií so sorbentom a elučným činidlom. Tieto interpretácie experimentálnych výsledkov ukazujú nielen na interakcie látok so sorbentom a elučným činidlom, ale preukazujú aj na vzájomné interakcie substituentov v rámci molekuly modelových látok.

Cieľom bakalárskej práce je ukázať existenciu slabých medzimolekulárnych interakcií počas chromatografického procesu a navrhnúť experimentálne úlohy, pomocou ktorých je možné jednotlivé typy slabých medzimolekulárnych interakcií demonštrovať. Experimentálne úlohy sú určené pre študentov vysokých škôl, vzdelávajúcich sa budúcich učiteľov chémie, ale aj učiteľom a žiakom stredných škôl, predovšetkým gymnázií. Úlohy je možné realizovať ako demonštračné experimenty v rámci laboratórnych cvičení (napr. z analytickej chémie, fyzikálnej chémie, praktík školných chemických experimentov a pod.), alebo ako veľmi vhodná alternatíva pre učiteľov a žiakov stredných škôl sa javí forma workshopu.

Hlavným výstupom bakalárskej práce by mal byť poznatok o tom, či metóda tenkovrstvej chromatografie prispela k poznávaniu slabých medzimolekulárnych interakcií a podstate jej pôsobenia.

3 Praktická část

3.1 Použité chemikálie

fenol, p.a.	Lachema, ČR
2-metylphenol, p.	Lachema, ČR
3-metylphenol, p.	Lachema, ČR
4-metylphenol, p.	Lachema, ČR
2-nitrofenol, p.	Lachema, ČR
3-nitrofenol, p.	Sigma-Aldrich, BRD
4-nitrofenol, p.a.	Lachema, ČR
2,3-dinitrofenol, p.	Sigma-Aldrich, BRD
2,4-dinitrofenol, p.	Reachim, RF
2,5-dinitrofenol, p.	připravené v laboratoriu
3,4-dinitrofenol, p.	Sigma-Aldrich, BRD
2,4,6-trinitrofenol, p.	Lachema, ČR
4-aminofenol, p.	Lachema, ČR
nitrobenzén, p.	Lachema, ČR
anilín, p.	Reachim, RF
4-nitroanilín, p.	Lachema, ČR
brombenzén, p.	Lachema, ČR
4-bromanilín, p.	Lachema, ČR
benzylalkohol, p.	Reachim, RF
benzaldehyd, p.	Reachim, RF
benzoová kyselina, p.	Lachema, ČR
4-nitrobenzaldehyd, p.	Sigma-Aldrich, BRD
benzoan metylnatý, p.	Lachema, ČR
benzoan fenylnatý, p.	Sigma-Aldrich, BRD
N-fenylacetamid, p.	Lachema, BRD
N-fenylbenzamid, p.	F. Künstler, BRD
N,N-dimetylanilín, p.	Spolek pro chemickou a hutní výrobu, ČR
4-dimethylaminobenzaldehyd, p.	Lachema, ČR
2-metylanilín, p.	Lachema, ČR
1-naftol, p.	Lachema, ČR
2-naftol, p.	Lachema, ČR
toluén, p.	Lachema, ČR

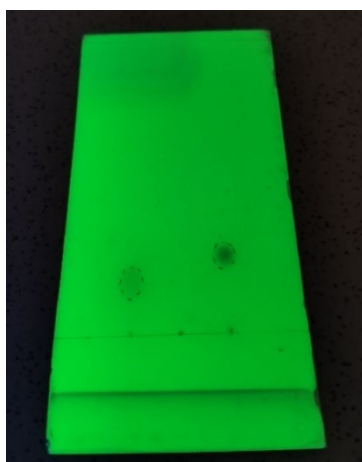
3.2 Použitá laboratorní technika

Tenké vrstvy DC-Fertigfolien ALUGRAM SIL G/UV ₂₅₄	Macherey – Nagel, BRD
Chromatografická komora	Kavalier, ČR
UV lampa pro detekci chromatogramů	A. Krüss Optronic, BRD

Kadičky	Kavalier, ČR
Skúmavky	Kavalier, ČR
Mikrokapiláry	Kavalier, ČR

3.3 Chromatografia na tenkej vrstve – metodika experimentálnej činnosti

Pre experimenty boli zvolené tenké vrstvy silikagelu o rozmeroch 10x20cm s fluorescenčným indikátorom pre detekciu pri vlnovej dĺžke 254 nm. Pre účely experimentu boli tenké vrstvy rozdelené na štyri (prípadne dve) rovnaké časti 5x10cm (10x10cm). Na tenkej vrstve bol vyznačený štart 2cm od spodného okraja. Po ukončení chromatografického procesu bolo na chromatograme vyznačené čelo približne 0,5cm od vrchného okraja. Mikrokapilármi boli nanášané na tenkú vrstvu menších rozmerov (5x10cm) 2 až 4 vzorky, na tenkú vrstvu väčších rozmerov 6 až 9 vzoriek. Chromatogram s nanesenými vzorkami bol vložený do chromatografickej komory s jednocentimetrovou vrstvou elučného činidla (toluén) na dne a ponechaný na vyvíjanie. Keď čelo chromatogramu dosiahlo požadovanej vzdialenosti od horného okraja, chromatogram bol s opatnosťou vybratý z komory a sušený fénom pomocou prúdu teplého vzduchu. Po vysušení chromatogramu bola prevedená jeho detekcia pod UV lampou pri vlnovej dĺžke 254 nm. Všetky modelové látky bez výnimky zhasínajú luminiscenciu, dané zhasínanie sa prejavuje tmavými škvrnami na žltozelenom svetielkujúcom pozadí. Na chromatograme boli mäkkou ceruzkou vyznačené škvrny jednotlivých látok. Následne bolo prevedené vyhodnotenie chromatogramu.



Obrázok 23 Zobrazenie zhasínania luminiscencie modelovou látkou

3.4 Chromatografia na tenkej vrstve – vyhodnocovanie chromatogramov

V rámci vyhodnocovania chromatogramov bola odmeraná vzdialenosť ťažiska škvry od štartu a vzdialenosť čela od štartu. Podiel vzdialenosti škvry – štart a vzdialenosti čela – štart (v cm) je charakteristickou konštantou danej látky za definovaných podmienok a nazýva sa retardačný faktor R_F , ktorý nadobúda, ako už bolo spomenuté predtým, hodnoty v intervale $<0; 1>$. Hodnoty retardačných faktorov boli diskutované úmerne možným slabým interakciám prichádzajúcimi do úvahy, ktoré sa uplatňujú v systéme chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo a sorbent – elučné činidlo.

Tabuľka 7 Prehľad hodnôt R_F zlúčenín v jednotlivých modelových radoch

Modelový rad	látka	R_F
1	fenol	0,19
	4-metylfenol	0,15
	4-nitrofenol	0,06
	4-aminofenol	0,00
2	fenol	0,16
	nitrobenzen	0,72
	4-nitrofenol	0,05
3	anilín	0,14
	nitrobenzen	0,76
	4-nitroanilín	0,12
4	fenol	0,16
	anilín	0,14
	4-aminofenol	0,00
5	anilín	0,14
	brombenzén	*
	4-bromanilin	0,21
6	benzylalkohol	0,54
	benzaldehyd	0,40
	benzoová kyselina	0,04
7	benzaldehyd	0,43
	4-nitrobenzaldehyd	0,33
	nitrobenzen	0,75
8	benzylalkohol	0,57
	4-metylfenol	0,14
	benzoová kyselina	0,04
	benzoan metylnatý	0,45
9	anilín	0,13
	N-fenylacetamid	0,01
10	benzoová kyselina	0,03
	benzoan metylnatý	0,43
	benzoan fenylntý	0,60

11	N-fenylacetamid	0,00
	N-fenylbenzamid	0,06
12	anilín	0,16
	N,N-dimetylanilín	0,40
13	2-metylfenol	0,23
	3-metylfenol	0,19
	4-metylfenol	0,15
14	2-nitrofenol	0,70
	4-nitrofenol	0,04
15	2-nitrofenol	0,73
	3-nitrofenol	0,09
	4-nitrofenol	0,05
16	benzaldehyd	0,45
	4-nitrobenzaldehyd	0,35
	4-dimetylamino-benzaldehyd	0,05
17	dimetylanilín	0,42
	benzaldehyd	0,47
	4-dimetylamino-benzaldehyd	0,05
18	fenol	0,15
	4-nitrofenol	0,05
	anilín	0,18
	4-nitroanilín	0,13
19	fenol	0,15
	2-metylfenol	0,23
	anilín	0,16
	2-metylanilin	0,09
20	1-naftol	0,23
	2-naftol	0,15
21	fenol	0,16
	2-nitrofenol	0,70
	3-nitrofenol	0,08
	4-nitrofenol	0,05
	2,3-dinitrofenol	0,07
	3,4-dinitrofenol	0,01
	2,5-dinitrofenol	0,47
	nitrobenzén	0,73
	fenol	0,16
22	fenol	0,17
	2-nitrofenol	0,70
	4-nitrofenol	0,05
	2,4-dinitrofenol	0,29
	2,4,6-trinitrofenol	0,00
	nitrobenzén	0,70

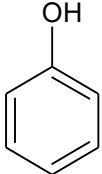
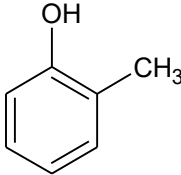
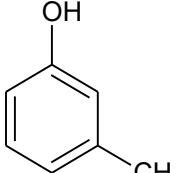
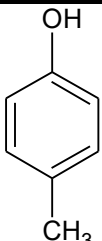
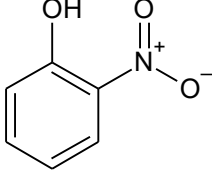
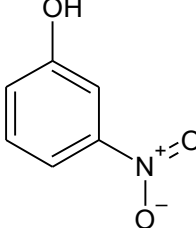
23	fenol	0,16
	2-nitrofenol	0,68
	3-nitrofenol	0,07
	4-nitrofenol	0,04
	2,3-dinitrofenol	0,05
	2,4-dinitrofenol	0,27
	2,5-dinitrofenol	0,43
	3,4-dinitrofenol	0,02
	nitrobenzén	0,74
24	fenol	0,13
	2-metylphenol	0,20
	4-metylphenol	0,14
25	fenol	0,14
	2-metylphenol	0,21
	3-metylphenol	0,18
	4-metylphenol	0,14
26	fenol	0,16
	2-nitrofenol	0,68
	4-nitrofenol	0,04
	2,4-dinitrofenol	0,27
	2,6-dinitrofenol	0,18
	2,4,6-trinitrofenol	0,00

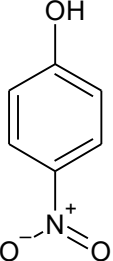
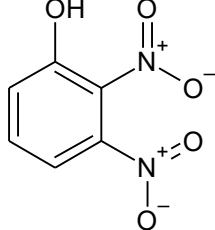
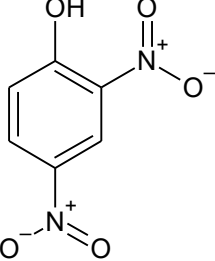
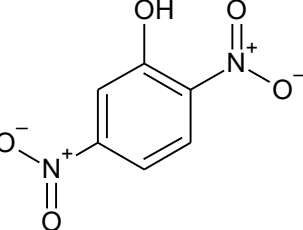
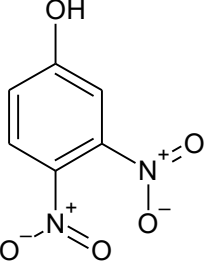
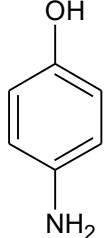
*Brombenzén sa nepodarilo detegovať.

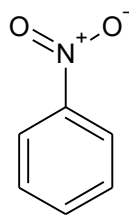
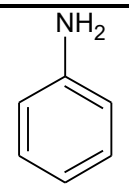
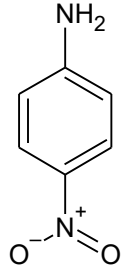
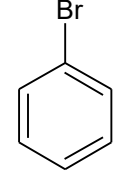
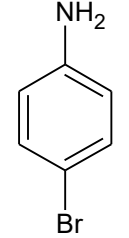
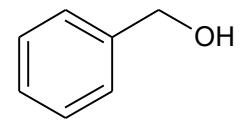
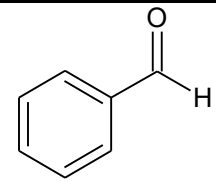
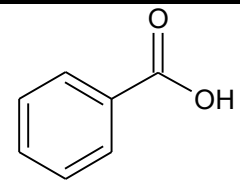
4 Výsledky a diskusia

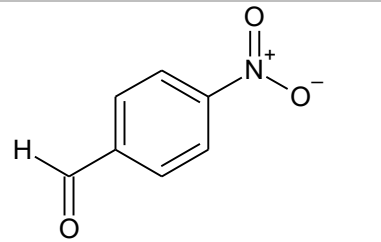
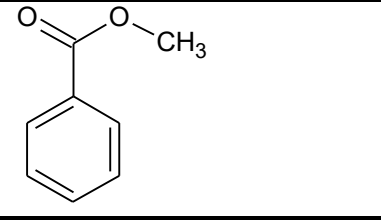
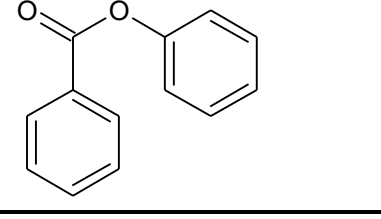
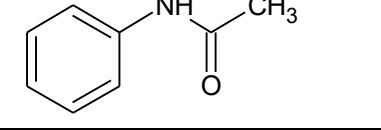
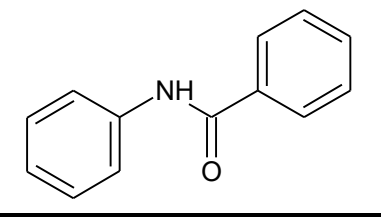
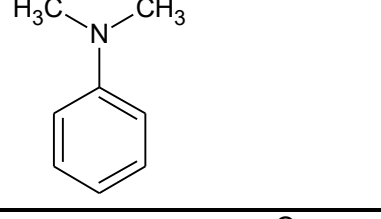
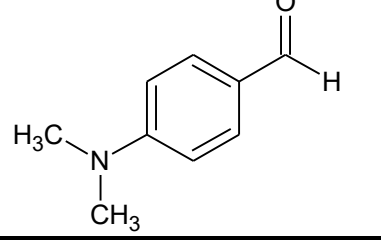
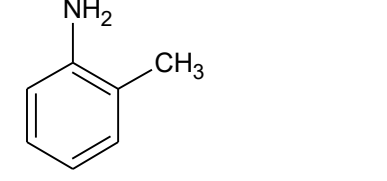
Pre priblíženie štruktúry látok bola vytvorená Tabuľka 8, ktorá obsahuje všetky použité modelové látky a ich vzorce. Pri študovaní štruktúry vzorcov modelových látok je potrebné si osobitne všimnúť umiestnenie substituentov na benzénovom skelete.

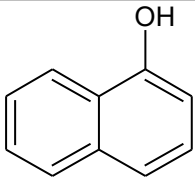
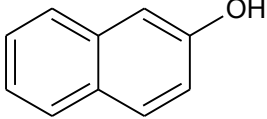
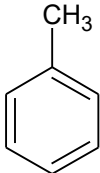
Tabuľka 8 Prehľad modelových látok

fenol	
2-metylfenol	
3-metylfenol	
4-metylfenol	
2-nitrofenol	
3-nitrofenol	

4-nitrofenol	
2,3-dinitrofenol	
2,4-dinitrofenol	
2,5-dinitrofenol	
3,4-dinitrofenol	
4-aminofenol	

nitrobenzén	
anilín	
4-nitroanilín	
brombenzén	
4-bromanilín	
benzylalkohol	
benzaldehyd	
benzoová kyselina	

4-nitrobenzaldehyd	
benzoan metylnatý	
benzoan fenylnatý	
N-fenylacetamid	
N-fenylbenzamid	
N,N-dimetylanilín	
4-dimetylamino-benzaldehyd	
2-metylanilín	

1-naftol	
2-naftol	
toluén	

Pre demonštráciu neväzbových interakcií bolo navrhnutých 26 modelových radov organických zlúčenín. Všetky experimenty boli uskutočňované na tenkej vrstve silikagelu s využitím toluénu ako elučného činidla. Pretože bola použitá tenká vrstva silikagelu s luminiscenčným indikátorom, chromatogramy boli detegované prostredníctvom ultrafialového žiarenia o vlnovej dĺžke 254 nm. Chromatografované látky bez výnimky zhasínajú luminiscenciu, a preto sa detegované látky objavujú na chromatograme ako tmavé škvrny na žltozelenom pozadí.

1. Tento modelový rad bol tvorený štyrmi látkami: fenol, 4-metylfenol, 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Retardačný faktor fenolu je 0,19. Nízka hodnota je vysvetliteľná tvorbou vodíkových mostíkov medzi fenolom a silikagelom. Fenol vystupuje ako donor aj akceptor atómu vodíka s parciálnym kladným nábojom. Druhou látkou modelového radu je 4-metylfenol, retardačný faktor tejto zlúčeniny je 0,15. To znamená, že je o niečo nižší než retardačný faktor fenolu. Ak analyzujeme štruktúru tejto zlúčeniny, metylová skupina v polohe 4 pôsobí kladným indukčným efektom a znižuje kyslosť fenolu. Táto látka je teda slabšou Brønstedovou kyselinou než fenol. V porovnaní s fenolom je 4-metylfenol slabším donorom vodíka a silnejším akceptorom vodíka. Táto okolnosť umožňuje hodnotiť mierny pokles retardačného faktora v porovnaní s fenolom. Pri 4-metylfenole je potrebné zohľadniť zvýšené uplatnenie hydrofóbnych (disperzných) interakcií, ktoré sa ale pravdepodobne výrazne neprejavujú. 4-nitrofenol obsahuje v polohe 4 silný elektrónakceptorový

substituent, ktorý zvyšuje aciditu fenolu. V porovnaní s fenolom výrazne rastie charakter 4-nitrofenolu ako donoru vodíka a klesá charakter 4-nitrofenolu ako akceptoru vodíka. 4-nitrofenol je v dôsledku záporného indukčného a mezoméneho efektu výrazne kyslejší než fenol, vytvára pevnejšiu vodíkovú väzbu medzi látkou a silikagelom ako donor vodíka. Poslednou modelovou látkou je 4-aminofenol. Amin skupina je silným elektrón-donorom, ktorý spôsobuje zníženie kyslosti v porovnaní s fenolom. Okrem tohto efektu, vykazuje amin skupina bezprostredné väzby na silikagel, predovšetkým ako akceptor, ale aj donor vodíka. Amin skupina a hydroxylová skupina pôsobia zároveň ako donory a akceptory vodíka. V dôsledku menovaných efektov má retardačný faktor hodnotu 0.

2. Tento rad tvorí trojica látok: fenol, nitrobenzén a 4-nitrofenol. Fenol má hodnotu retardačného faktora 0,16, nitrobenzén má hodnotu 0,72. Z uvedených hodnôt je jasné, že interakcia fenolu so silikagelom je intenzívnejšia, čo sa nedá povedať o nitrobenzéne. Vodíkové väzby, ktoré sa tvoria medzi OH-skupinou fenolu a silikagelom sú oveľa silnejšie než vodíkové väzby, ktoré sa tvoria medzi nitrobenzénom a silikagelom. Tento fenomén je pre správanie oboch látok rozhodujúci. 4-nitrofenol má hodnotu retardačného faktora len 0,05. Nitro skupina zvyšuje aciditu fenolu a zvyšuje polaritu jeho molekuly. Je možné predpokladať, že vodíková väzba na silikagel je pevnejšia, ako keď sa jedná o fenol. 4-nitrofenol je silnejší donor vodíka ako fenol.
3. V tomto rade sú zaradené tri modelové látky: anilín, nitrobenzén a 4-nitroanilín. Anilín má hodnotu retardačného faktora 0,14, nitrobenzén má hodnotu retardačného faktora 0,76, 4-nitroanilín má hodnotu retardačného faktora 0,12. Anilín má o niečo nižšiu hodnotu retardačného faktora ako fenol, čo je dané charakterom amin skupiny, ktorá je donorom atómu vodíka, ale predovšetkým silným akceptorom atómu vodíka. Nitro skupina v polohe 4 je príčinou zvýšenia acidity 4-nitroanilínu a predovšetkým poklesu jeho bázičného charakteru. Tento vplyv sa výrazne neprejavuje v chromatografickom správaní.
4. Tento modelový rad tvoria tri látky: fenol, anilín, 4-aminofenol. Fenol je silný donor atómu vodíka a slabý akceptor atómu vodíka, anilín je slabý donor atómu vodíka a silný akceptor atómu vodíka. Retardačný faktor fenolu je 0,16, retardačný faktor

- anilínu je 0,12. 4-aminofenol je zlúčenina, ktorá má dva substituenty v molekule, silný donor a silný akceptor atómu vodíka, preto je retardačný faktor 0. Vodíkové väzby, ktoré sa tvoria medzi OH-skupinou fenolu a silikagelom sú slabšie než vodíkové väzby, ktoré sa tvoria medzi anilínom a silikagelom.
5. Ďalší rad je tvorený látkami: anilín, brombenzén a 4-bromanilín. Retardačný faktor anilínu je 0,14, brombenzén má s najväčšou pravdepodobnosťou vyšší retardačný faktor, 4-bromanilín má retardačný faktor 0,21, čo znamená, že 4-bromanilín, ktorý má nižšiu bazicitu, bude slabším akceptorom vodíka. Atóm brómu zvyšuje hydrofóbny charakter molekuly. Anilín má nižšiu hodnotu retardačného faktora, čo je dané charakterom aminoskupiny, ktorá je donorom atómu vodíka, ale aj silným akceptorom atómu vodíka.
 6. Modelový rad tvorí benzylalkohol, benzaldehyd a kyselina benzoová. Benzylalkohol má retardačný faktor 0,54, benzaldehyd 0,40 a kyselina benzoová 0,04. Kyselina benzoová má najnižší retardačný faktor, pretože vytvára pevné vodíkové väzby so silikagelom, kde funguje ako donor aj akceptor atómu vodíka. Benzaldehyd vytvára vodíkové väzby iba ako akceptor vodíka a benzylalkohol vytvára porovnateľné vodíkové väzby, v ktorých vystupuje ako donor aj akceptor vodíka.
 7. Ďalší modelový rad tvoria benzaldehyd, nitrobenzén a 4-nitrobenzaldehyd. Nitrobenzén má hodnotu retardačného faktora 0,75, rozhodujúca je len slabá vodíková väzba medzi silikagelom a nitroskupinou molekuly nitrobenzenu. Benzaldehyd má retardačný faktor 0,43 a jedná sa o uplatnenie dipolárnych interakcií medzi benzaldehydom a silikagelom. Taktiež sa jedná o uplatnenie vodíkových väzieb, v ktorých je donorom vodíka silikagel. 4-nitrobenzaldehyd ($R_F=0,33$) je látka, ktorá umožňuje tvorbu vodíkových väzieb medzi OH skupinou silikagelu a aldehydickou skupinou a nitroskupinou 4-nitrobenzaldehydu.
 8. Modelový rad obsahuje benzylalkohol, 4-metylfenol, kyselinu benzoovú a benzoan metylatý. Modelový rad je možné rozdeliť na dve dvojice. Benzylalkohol a 4-metylfenol, ktoré tvoria prvú dvojicu. Druhú dvojicu tvorí kyselina benzoová a benzoan metylatý. Benzylalkohol má retardačný faktor 0,57 a 4-metylfenol 0,14. 4-metylfenol je silným donorom vodíka a slabým akceptorom vodíka, benzylalkohol

je slabý donor vodíka a silnejší akceptor vodíka, čo je príčinou rozdielnych hodnôt retardačných faktorov. Kyselina benzoová má retardačný faktor 0,04 a benzoan metylnatý 0,45. Kyseliny benzoová vytvára pevné vodíkové väzby so silikagelom, kde funguje ako donor aj akceptor atómu vodíka. Vyššia hodnota retardačného faktora benzoanu metylnatého je spôsobená odstránením atómu vodíka a obmedzením tvorby vodíkových väzieb. Náhrada atómu vodíka metylovou skupinou zvyšuje hydrofóbny charakter molekuly s tým, že sa viac uplatňujú tzv. disperzné sily medzi metylovou skupinou a molekulou toluénu.

9. Modelový rad je tvorený dvoma látkami: anilín a N-fenylacetamid. Retardačný faktor anilínu je na hodnote 0,13 a retardačný faktor N-fenylacetamidu je 0,01. Z toho je možné usúdiť, že acetylácia aminoskupiny zvyšuje charakter molekuly anilínu ako donoru atómu vodíka.
10. Modelový rad je tvorený zlúčeninami: kyselina benzoová, benzoan metylnatý a benzoan fenylntatý. Retardačný faktor kyseliny benzoovej je 0,03, retardačný faktor benzoanu metylantého je 0,43 a retardačný faktor benzoanu fenylntatého je 0,60. Výrazný vzrast retardačného faktora benzoanu metylnatého v porovnaní s kyselinou benzoovou je v odstránení atómu vodíka a možnosti tvorby vodíkovej väzby so sorbentom. Vzrast retardačného faktora benzoanu fenylntatého je v zvýšení hydrofóbneho charakteru molekuly, a tým sa posilňujú disperzné interakcie.
11. Modelový rad je tvorený dvoma zlúčeninami: N-fenylacetamidom a N-fenylbenzamid. Prvá menovaná látka má retardačný faktor 0, druhá látka má retardačný faktor 0,06. Nízke hodnoty retardačných faktorov môžu byť spôsobené vodíkovými väzbami, ktoré tvoria obe látky so silikagelom. Vyšší retardačný faktor N-fenylbenzamidu môže byť spôsobený výraznejším hydrofóbnym charakterom molekuly.
12. Ďalší modelový rad je tvorený látkami: anilín a N,N-dimetylanilín. Druhá zlúčenina má oveľa vyšší retardačný faktor 0,40 ako anilín s 0,16. Substitúcia atómu vodíka aminoskupiny metylovou skupinou obmedzuje tvorbu vodíkových väzieb a zvyšuje hydrofóbny charakter molekuly.
13. Rad je tvorený zlúčeninami: 2-metylfenol, 3-metylfenol a 4-metylfenol. V uvedenom poradí klesá retardačný faktor ($R_{F1}=0,23$, $R_{F2}=0,19$, $R_{F3}=0,15$). Z veľmi

- malých rozdielov hodnôt retardačných faktorov vyplýva, že pri 2-metylfenole sa v podstate neuplatňuje *orto*-efekt.
14. Ďalší rad tvoria dve zlúčeniny: 2-nitrofenol a 4-nitrofenol. Prvá látka má retardačný faktor 0,70 a druhá látka 0,04. Hodnoty retardačných faktorov ukazujú na výraznú tvorbu intramolekulárneho vodíkového mostíka pri 2-nitrofenole a intermolekulárnych vodíkových mostíkov pri 4-nitrofenole.
 15. Ďalší modelový rad je rozšírením radu predchádzajúceho: 2-nitrofenol, 3-nitrofenol a 4-nitrofenol. Retardačný faktor 2-nitrofenolu je 0,73, retardačný faktor 3-nitrofenolu je 0,09, retardačný faktor 4-nitrofenolu je 0,05. Z hodnôt retardačných faktorov je možné usúdiť, že existuje intramolekulárny vodíkový mostík pri 2-nitrofenole a intermolekulárneho vodíkového mostíka pri 3-nitrofenole a 4-nitrofenole.
 16. Ďalší rad je tvorený modelovými látkami: benzaldehyd, 4-nitrobenzaldehyd a 4-dimetylaminobenzaldehyd. Jednotlivé látky majú nasledujúce retardačné faktory: 0,45, 0,35 a 0,05. Nitroskupina zvyšuje polaritu molekuly benzaldehydu a možnosť tvorby vodíkových väzieb. Benzaldehyd vytvára vodíkové väzby iba ako akceptor vodíka. Dimetylaminoskupina zvyšuje nielen polaritu molekuly, ale aj schopnosť molekuly tvoriť vodíkové väzby.
 17. Analogický rozbor je taktiež pri ďalšom modelovom rade: N,N-dimetylamin, benzaldehyd a 4-dimetylaminobenzaldehyd. Retardačné faktory zlúčením sú 0,42, 0,47 a 0,05. Z hodnôt retardačných faktorov vyplýva, že dimetylaminoskupina v polohe 4 v kombinácii s aldehydickou skupinou vytvára priestor pre tvorbu vodíkových väzieb so sorbentom, ktorý je donorom atómu vodíka. Benzaldehyd vytvára vodíkové väzby iba ako akceptor vodíka.
 18. Modelové látky ďalšieho modelového radu sú: fenol, 4-nitrofenol, anilín a 4-nitroanilín. Hodnoty retardačných faktorov sú nasledujúce 0,15, 0,05, 0,18 a 0,13. Hodnoty ukazujú na výrazné intermolekulárne vodíkové väzby 4-nitrofenolu. Podobná situácia vzniku intermolekulárnych vodíkových väzieb nastáva tiež pri 4-nitroanilíne. Vodíkové väzby, ktoré sa tvoria medzi OH-skupinou fenolu a silikagelom sú oveľa silnejšie než vodíkové väzby, ktoré sa tvoria medzi anilínom a silikagelom.

19. Analógiou predchádzajúceho radu je nasledujúci modelový rad, v ktorom je nitroskupina nahradená metylovou skupinou. Substituent je umiestnený do polohy 2. Jedná sa o látky: fenol, 2-metylfenol, anilín a 2-metylanilín. Retardačné faktory sú nasledujúce: 0,15, 0,23, 0,16 a 0,09. V tomto prípade metylová skupina zvyšuje bazicitu anilínu a umožňuje vznik vodíkovej väzby prostredníctvom silikagelu.
20. Modelový rad obsahuje dve látky: 1-naftol a 2-naftol. Retardačný faktor 1-naftolu má hodnotu 0,23 a 2-naftol má retardačný faktor 0,15. Rozdielne hodnoty retardačných faktorov je možné prisúdiť rôznemu umiestneniu hydroxylovej skupiny na naftalénovom skelete. Umiestnenie OH skupiny v polohe 2 (β -naftol) sa premieta do nižšej hodnoty retardačného faktora.
21. Ďalšie modelové rady boli orientované na mono a viac substituované fenoly. Prvý rad sa skladá z nasledujúcich modelových látok: fenol, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,3-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol, 3,4-dinitrofenol a nitrobenzén. Retardačný faktor fenolu je 0,16, 2-nitrofenolu je 0,70, 3-nitrofenolu je 0,08, 4-nitrofenolu je 0,05, 2,3-dinitrofenolu 0,07, 3,4-dinitrofenolu je 0,01, 2,5-dinitrofenolu je 0,47 a nitrobenzén je 0,73. Z jednotlivých hodnôt R_F nitrofenolov vyplýva, že 2-nitrofenol vykazuje *orto*-efekt spôsobený intramolekulárnym vodíkovým mostíkom, 3 a 4-nitrofenoly vytvárajú silné intermolekulárne vodíkové mostíky. Pri 2,3-dinitrofenole je veľmi zaujímavá nízka hodnota retardačného faktora. Látka nevykazuje *orto*-efekt (pravdepodobne zo stericých dôvodov) a hodnota retardačného faktora sa viac blíži 3-nitrofenolu, než 2-nitrofenolu. Z toho vyplýva, že v tomto usporiadaní sa *orto*-efekt (intramolekulárny vodíkový mostík) nevytvára. Ak sa jedná o 2,5-dinitrofenol hodnota retardačného faktora ukazuje určité na uplatnenie *orto*-efektu. Samotný fenol je silný donor atómu vodíka a slabý akceptor atómu vodíka.
22. Nasledujúci modelový rad a ďalšie sú modifikáciami predchádzajúceho radu, obsahuje látky: fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,3,4-trinitrofenol a nitrobenzén (retardační faktory 0,17, 0,70, 0,05, 0,29, 0, 0,70). Uvedený rad ukazuje na intramolekulárny vodíkový mostík pri 2-nitrofenole a intermolekulárny vodíkový mostík pri 4-nitrofenole. Pri 2,4-dinitrofenole sa prejavuje čiastočný *orto*-efekt a pri 2,4,6-dinitrofenole sa *orto*-efekt neobjavuje.

23. Modelový rad obsahuje látky: fenol, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,3-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol, 3,4-dinitrofenol a nitrobenzén. Retardačný faktor nadobúdal hodnoty 0,16, 0,68, 0,07, 0,04, 0,05, 0,27, 0,43, 0,02 a 0,74. Najväčšie uplatnenie *orto*-efektu má 2-nitrofenol, nasleduje 2,5-dinitrofenol a 2,4-dinitrofenol.
24. Modelový rad obsahuje: fenol, 2-metylfenol, 4-metylfenol. Fenol nadobúda hodnotu retardačného faktora 0,13, 2-metylfenol 0,20 a 4-metylfenol 0,14. Metylová skupina znižuje aciditu fenolu a zvyšuje jeho hydrofóbny charakter. Výsledky experimentov ukazujú na vcelku nevýrazný vplyv metylovej skupiny na chromatografické správanie fenolov (na rozdiel od nitroskupiny).
25. Modelový rad obsahuje: fenol, 2-metylfenol, 3-metylfenol a 4-metylfenol. Retardačné faktory nadobúdali hodnoty 0,14, 0,21, 0,18 a 0,14. hodnoty retardačných faktorov ukazujú, že *orto*-efekt sa v tomto prípade takmer neuplatňuje.
26. Modelový rad obsahuje modelové látky: fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,6-dinitrofenol a 2,4,6-dinitrofenol. Retardačné faktory sú v poradí 0,16, 0,68, 0,04, 0,27, 0,18 a 0,0. *Orto*-efekt sa najviac prejavuje pri 2-nitrofenole, čiastočne pri 2,4-dinitrofenole a neprejavuje sa pri 2,6-dinitrofenole a 2,4,6-trinitrofenole. V prípade, že sú tri substituenty (jedna hydroxylová skupina a dve nitroskupiny) na susediacich atómoch v reťazci, dochádza k narušeniu *orto*-efektu viac-menej zo stérických dôvodov.

Z výsledkov a diskusií bol vybratý modelový rad vhodný na vytvorenie pomerne jednoduchšej experimentálnej úlohy. Predlohu tvoril modelový rad 10 obsahujúci kyselinu benzoovú, benzoan metylnatý a benzoan fenylatý. Ďalšie dve náročnejšie úlohy boli vytvorené a nachádzajú sa v Prílohe I a jej autorské riešenie v Prílohe II a Prílohe III s autorským riešením v Prílohe IV.

Experimentálne úloha zameraná na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií 1

Téma: Vplyv štruktúry na chromatografické správanie organických zlúčenín

Názov: Tenkovrstevná chromatografia karboxylových kyselín a ich esterov

Úloha: Prostredníctvom identifikácie slabých interakcií rozhodnite ako ovplyvňujú chromatografické správanie kyseliny benzoovej, benzoanu metylnatého a benzoanu fenylnatého.

Teoretická časť: Chromatografické správanie organických zlúčenín závisí na ich štruktúre, na type sorbentu a type elučného činidla. Charakteristickou konštantou typickou pre tenkovrstevnú chromatografiu je retardačný faktor, ktorý nadobúda hodnotu $<0;1>$. V hodnote retardačného faktora sa premietajú tri interakcie: chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo. Podstatou vzájomného pôsobenia chemickej látky, sorbentu a elučného činidla sú slabé medzimolekulárne interakcie. Medzi základné typy slabých medzimolekulárnych interakcií patria:

1. vodíkové väzby,
2. dipolárne interakcie,
3. disperzné interakcie.

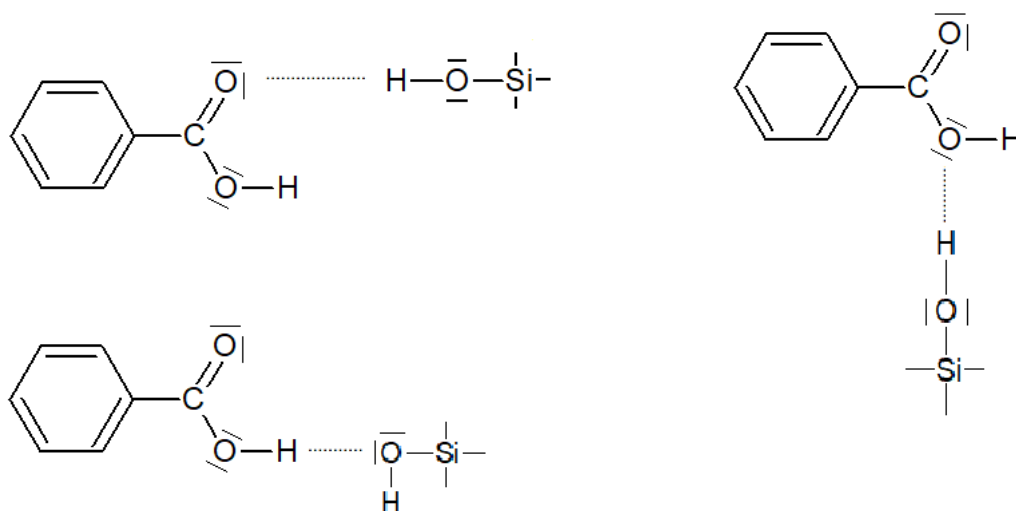
Na základe rozboru štruktúry chromatografovanej látky, sorbentu a elučného činidla, je možné vytipovať konkrétne typy slabých interakcií, ktoré sa pri chromatografickom procese môžu uplatniť a v akom zastúpení. Konkrétnymi látkami, ktoré budú skúmané na tenkej vrstve silikagelu pri použití toluénu ako elučného činidla sú:

1. kyselina benzoová,
2. benzoan metylnatý,
3. benzoan fenylnatý.

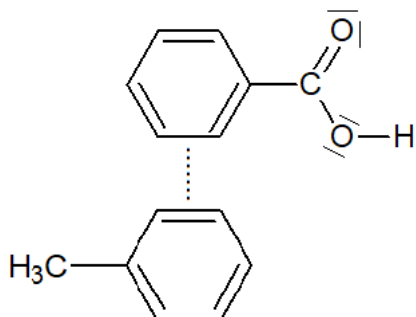
Dané látky sú detegované pomocou ultrafialové žiarenia pri vlnovej dĺžke 254 nm. Jednotlivé látky za týchto podmienok tvoria tmavé škvrny na žltozelenom pozadí.

Príklady možných slabých interakcií medzi kyselinou benzoovou, silikagelom a toluénom:

Typy vodíkových väzieb:



Typy disperzných interakcií:



Pomôcky a chemikálie: kyselina benzoová, benzoan metylnatý, benzoan fenylnatý, toluén

chromatografická komora, tenká vrstva silikagelu, mikrokapiláry, kadičky

Praktická časť:

1. Do troch suchých skúmavok sa predloží cca 5 cm³ toluénu.

2. Do každej skúmavky s toluénom sa pridá cca špička lyžičky kryštalickej benzoovej kyseliny a do ostatných skúmaviek pomocou pipety cca 5 kvapiek benzoanu metylnatého a cca 5 kvapiek benzoanu fenylnatého.
3. Obsah skúmaviek sa premiešava tak, aby sa kyselina benzoová, benzoan metylnatý a benzoan fenylnatý bez zbytku rozpustili v toluéne.
4. Pre experimenty pripravte tenkú vrstvu o rozmeroch 5x10 cm.
5. Na túto tenkú vrstvu sa mäkkou ceruzkou vyznačí 2 cm od spodného okraja štart.
6. Na štart tenkej vrstvy sa mäkkou ceruzkou vyznačia miesta pre nanesenie chromatografovaných vzoriek vo forme čiarky, prvá a tretia vzorka musí byť nanesená minimálne 1 cm od okraja tenkej vrstvy.
7. Pomocou mikrokapilár sa nanesú roztoky chromatografovaných látok na vyznačené miesta.
8. Po odparení rozpúšťadla sa chromatogram vloží do chromatografickej komory, ktorá obsahuje 1 cm vrstvu toluénu ako elučného činidla, komora sa uzavrie krycím sklom a ponechá vyvíjaniu.
9. Akonáhle dosiahne čelo chromatogramu vzdialenosti 0,5 cm od horného okraja tenkej vrstvy, chromatogram sa vyberie z komory a tenkou ceruzkou sa hneď vyznačí, kam až dosiahlo čelo chromatogramu.
10. Chromatogram sa suší pomocou fénu teplým vzduchom.
11. Chromatogram sa ožiari UV lampou ($\lambda=254$ nm), na žltozelenom pozadí sa objavia tmavé škvrny.
12. Škvry na chromatograme sa opatrne obkreslia mäkkou ceruzkou čiarkovanou čiarou.
13. Pre jednotlivé látky sa vypočíta hodnota retardačného faktora, ako podiel vzdialenosti ťažiska škvrny a štartu a vzdialenosť štartu a čela.
14. Následne sa vypočítajú hodnoty retardačných faktorov pre jednotlivé látky.
15. Hodnoty retardačných faktorov budú diskutované vzhľadom na možnosti slabých interakcií v systéme chromatografovaná látka – sorbent – elučné činidlo.

Otázky a úlohy:

1. Rozhodnite akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje benzénový kruh. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
2. Rozhodnite akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje karboxylová skupina. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
3. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka karboxylovej skupiny metylovou skupinou. Uveďte konkrétne príklady slabých interakcií.
4. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka karboxylovej skupiny fenylovou skupinou. Uveďte konkrétne príklady slabých interakcií.

Výsledky a diskusia:

Záver:

Literatúra: GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

Experimentálna úloha zameraná na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií 1 – autorské riešenie

Téma: Vplyv štruktúry na chromatografické správanie organických zlúčenín

Názov: Tenkovrstevná chromatografia karboxylových kyselín a ich esterov

Úloha: Prostredníctvom identifikácie slabých interakcií rozhodnite ako ovplyvňujú chromatografické správanie kyseliny benzoovej, benzoanu metylnatého a benzoanu fenylnatého.

Teoretická časť: Chromatografické správanie organických zlúčenín závisí na ich štruktúre, na type sorbentu a type elučného činidla. Charakteristickou konštantou typickou pre tenkovrstevnú chromatografiu je retardačný faktor, ktorý nadobúda hodnotu $<0;1>$. V hodnote retardačného faktora sa premietajú tri interakcie: chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo. Podstatou vzájomného pôsobenia chemickej látky, sorbentu a elučného činidla sú slabé medzimolekulárne interakcie. Medzi základné typy slabých medzimolekulárnych interakcií patria:

1. vodíkové väzby,
2. dipolárne interakcie,
3. disperzné interakcie.

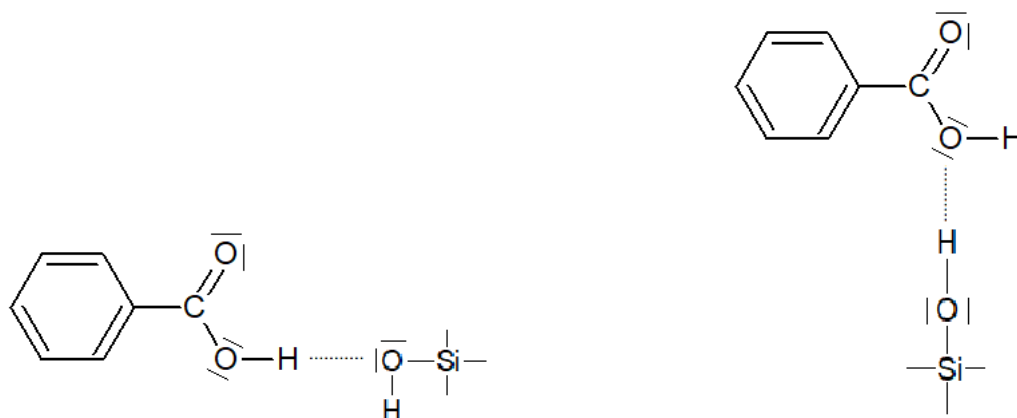
Na základe rozboru štruktúry chromatografovanej látky, sorbentu a elučného činidla, je možné vytipovať konkrétne typy slabých interakcií, ktoré sa pri chromatografickom procese môžu uplatniť a v akom zastúpení. Konkrétnymi látkami, ktoré budú skúmané na tenkej vrstve silikagelu pri použití toluénu ako elučného činidla sú:

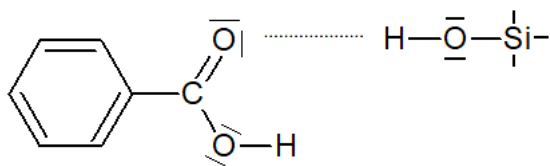
1. kyselina benzoová,
2. benzoan metylnatý,
3. benzoan fenylntý.

Dané látky sú detegované pomocou ultrafialové žiarenia pri vlnovej dĺžke 254 nm. Jednotlivé látky za týchto podmienok tvoria tmavé škvrny na žltozelenom pozadí.

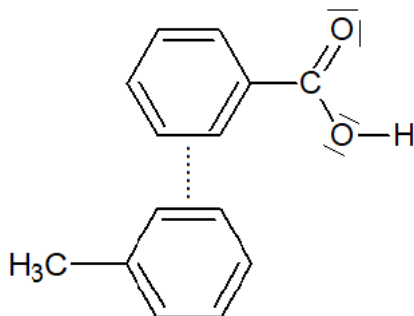
Príklady možných slabých interakcií medzi kyselinou benzoovou, silikagelom a toluénom:

Typy vodíkových väzieb:





Typy disperzných interakcií:



Pomôcky a chemikálie: kyselina benzoová, benzoan metylnatý, benzoan fenylnatý, toluén

chromatografická komora, tenká vrstva silikagelu, mikrokapiláry, kadičky

Praktická časť:

1. Do troch suchých skúmavok sa predloží cca 5 cm³ toluénu.
2. Do každej skúmavky s toluénom sa pridá cca špička lyžičky kryštalickej benzoovej kyseliny a do ostatných skúmaviek pomocou pipety cca 5 kvapiek benzoanu metylnatého a cca 5 kvapiek benzoanu fenylnatého.
3. Obsah skúmaviek sa premiešava tak, aby sa kyselina benzoová, benzoan metylnatý a benzoan fenylnatý bez zbytku rozpustili v toluéne.
4. Pre experimenty pripravte tenkú vrstvu o rozmeroch 5x10 cm.
5. Na túto tenkú vrstvu sa mäkkou ceruzkou vyznačí 2 cm od spodného okraju štart.
6. Na štart tenkej vrstvy sa mäkkou ceruzkou vyznačia miesta pre nanosenie chromatografovaných vzoriek vo forme čiarky, prvá a tretia vzorka musí byť nanosená minimálne 1 cm od okraja tenkej vrstvy.

7. Pomocou mikrokapilár sa nanesú roztoky chromatografovaných látok na vyznačené miesta.
8. Po odparení rozpúšťadla sa chromatogram vloží do chromatografickej komory, ktorá obsahuje 1 cm vrstvu toluénu ako elučného činidla, komora sa uzavrie krycím sklom a ponechá vyvíjaniu.
9. Akonáhle dosiahne čelo chromatogramu vzdialenosti 0,5 cm od horného okraja tenkej vrstvy, chromatogram sa vyberie z komory a tenkou ceruzkou sa hneď vyznačí, kam až dosiahlo čelo chromatogramu.
10. Chromatogram sa suší pomocou fénu teplým vzduchom.
11. Chromatogram sa ožiari UV lampou ($\lambda=254$ nm), na žltozelenom pozadí sa objavia tmavé škvrny.
12. Škvry na chromatograme sa opatrne obkreslia mäkkou ceruzkou čiarkovanou čiarou.
13. Pre jednotlivé látky sa vypočíta hodnota retardačného faktora, ako podiel vzdialenosti ťažiska škvrny a štartu a vzdialenosť štartu a čela.
14. Následne sa vypočítajú hodnoty retardačných faktorov pre jednotlivé látky.
15. Hodnoty retardačných faktorov budú diskutované vzhľadom na možnosti slabých interakcií v systéme chromatografovaná látka – sorbent – elučné činidlo.

Otázky a úlohy:

1. Rozhodnite akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje benzénový kruh. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
2. Rozhodnite akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje karboxylová skupina. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
3. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka karboxylovej skupiny metylovou skupinou. Uveďte konkrétne príklady slabých interakcií.

4. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka karboxylovej skupiny fenylovou skupinou. Uveďte konkrétne príklady slabých interakcií.

Výsledky a diskusia: V rámci chromatografického procesu bolo zistené, že retardačný faktor kyseliny benzoovej je 0,03, benzoanu metylnatého je 0,43 a benzoanu fenylnatého je 0,60.

1. Kyselina benzoová – je látka, ktorá obsahuje v molekule časť polárnu a časť nepolárnu. Nepolárnou časťou je benzénový kruh, polárnou časťou je karboxylová skupina. Aké typy slabých interakcií prichádzajú do úvahy? Ak sa jedná o kyselinu benzoovú prostredníctvom benzénového kruhu sa môžu uplatňovať disperzné interakcie s benzénovým skeletom toluénu. Medzi karboxylovou skupinou kyseliny benzoovej a benzénovým kruhom toluénu sa môže vytvoriť vodíková väzba. Iný typ vodíkovej väzby predstavuje interakcie karboxylovej skupiny kyseliny benzoovej s OH skupinou silikagelu. Vzhľadom na to, že karboxylová skupina kyseliny benzoovej obsahuje dva atómy kyslíku, ako donory elektrónov, môže sa tvoriť vodíková väzba medzi OH skupinou silikagelu a atómom kyslíka karboxylovej skupiny kyseliny benzoovej alebo vodíková väzba medzi OH skupinou silikagelu a atómom kyslíka hydroxylovej skupiny kyseliny benzoovej.
2. Benzoan metylnatý a benzoan fenylnatý – sú látky, v ktorých je atóm vodíka karboxylovej skupiny nahradený metylovou skupinou alebo fenylovou skupinou. Prevedenie karboxylovej kyseliny na estery je spojené so znížením polaritu molekuly. Všetky alkylové skupiny, t.z. metylová a fenylová skupina, v prípade benzoanu metylnatého a dve fenylové skupiny v prípade benzoanu fenylnatého sú príčinou zníženia polaritu, ktorá tak má dve centrá pre disperzné interakcie.
3. Polárna molekula kyseliny benzoovej umožňuje tvorbu niekoľkých typov vodíkových väzieb, ktoré sú príčinou toho, že molekula kyseliny benzoovej je na silikagele pevne viazaná, čo odpovedá veľmi malej hodnote retardačného faktora. V prípade benzoanu metylnatého je potlačená existencia jedného typu vodíkovej väzby, a zároveň dochádza ku zvýšeniu disperzných interakcií v dôsledku prítomnosti metylovej skupiny. Ak sa jedná o benzoan fenylnatý, atóm vodíka

karboxylovej skupine je nahradený fenylovou skupinou. Dochádza k výraznému zvýšeniu hydrofóbného charakteru molekuly, a tým k výraznému zvýšeniu disperzných interakcií. Opäť je potlačená existencia jedného typu vodíkovej väzby. K týmto zmenám v štruktúre molekuly základnej modelovej látky je spojené so zmenami retardačného faktora. Obmedzenie vodíkových väzieb pri esteroch a zvýšenie hydrofóbného charakteru molekuly je spojené so zvýšením hodnoty retardačného faktora.

Záver: Kyselina benzoová obsahujúca polárnu karboxylovú skupinu je pevne viazaná prostredníctvom vodíkových väzieb k sorbentu. Náhrada atómu vodíka v karboxylovej skupine je príčinou odstránenia jedného typu vodíkovej väzby a zvýšenie možnosti disperzných interakcií. Metylová skupina len málo zvyšuje možnosť disperzných interakcií a fenolová skupina naopak výrazne zvyšuje možnosť disperzných interakcií. Modelový rad ukazuje na uplatnenie vodíkových väzieb a disperzných interakcií.

Literatúra: GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

5 Záver

Bakalárska práca sa venovala slabým medzimolekulárnym interakciám, ktorých prejavy boli testované na 26 modelových radoch organických zlúčenín pomocou tenkovrstvej chromatografie. Zvolené zlúčeniny preukazovali možnosti zobrazenia interakcií vhodných pre demonštráciu. Medzi použité organické zlúčeniny boli zaradované hlavne látky jednoducho prístupné k použitiu, aby sa zachovala opakovateľnosť a zároveň možnosť demonštrácie na stredných a vysokých školách.

Modelové látky boli chromatografované na tenkej vrstve silikagelu s využitím toluénu ako elučného činidla. Zvolený sorbent aj elučné činidlo boli opäť volené vzhľadom na možnosti a dostupnosť.

Na základe analýzy štruktúry modelových organických zlúčenín, sorbentu a elučného činidla, boli diskutované možné slabé medzimolekulárne interakcie vo vzťahu k retardačnému faktora jednotlivých látok. Vzhľadom na nerozsiahlu literatúru venujúcu sa tejto vybranej téme, sú výsledky získané experimentálnymi pokusmi možným prínosom v danej problematike s alternatívou do budúcnosti v podobe ďalšieho rozvíjania.

Z vzniknutých modelových radov boli vybraté tri, ktoré boli zužitkované na vypracovanie návrhov experimentálnych úloh pre laboratórne cvičenia z analytickej a fyzikálnej chémie, pre praktiká školských experimentov, prípadne pre workshop, zameraný na problematiku slabých medzimolekulárnych interakcií.

Poznatky získané z vypracovania tejto bakalárskej práce by bolo možné zhodnotiť ako uspokojivé. Táto práca je tvorená ako koncept, ako by sa mohla pomocou experimentov na tenkej vrstve priblížiť problematika slabých medzimolekulárnych interakcií. Metóda by prispela k poznávaniu tenkovrstvej chromatografie a zároveň k pochopeniu slabých medzimolekulárnych interakcií na úrovni zrozumiteľnej pre cieľové skupiny.

6 Zoznam použitých informačných zdrojov

A. BELE, Archana a Anubha KHALE. AN OVERVIEW ON THIN LAYER CHROMATOGRAPHY. *International journal of pharmaceutical sciences and research* [online]. 2011, (6), 256-267 [cit. 2020-07-09]. DOI: [http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.2\(2\).256-67](http://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.2(2).256-67)

CLARK, Jim. *Intermolecular Bonding-van der Waals Forces*. 2000. <https://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/vdw.html>

DAECKE, Herbert. *Laborbücher Chemie, Chromatographie*. Frankfurt am Main, Berlin, München: Diesterweg Salle, Sauerländer, 1974.

ENGLER, Rudolf. *Papier-Chromatographie, Dünnschicht-Chromatographie und Elektrophorese im Naturwissenschaftlichen Unterricht*. Stuttgart: Dr. Flad, 1983.

FEIGENBAUM, Alexandre. Hydrogen Bonding and Retention on Silica: A concept Illustrated by TLC Chromatography of Nitrophenols. *Journal of Chemical Education*. 63. 1986. p. 815-817

FRIED, Bernard and Joseph SCHERMA. *Thin-Layer Chromatography, Techniques and Applications*. New York: Marcel Dekker, 1994. ISBN 08247-0895-4.

FLEMR, Vratislav a Bohuslav DUŠEK. *Chemie (obecná a anorganická chemie) I pro gymnázia*. Praha: Státní pedagogický nakladatelství, 2001.

GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

HOBZA, Pavel a Záhradník RUDOLF. *Mezimolekulové komplexy*. Praha: Academia, 1988.

CHMEL, Karel, CVAK, Zdeněk, DĚDEK, Miroslav a Věra GAJDŮŠKOVÁ. *Chromatografie na tenké vrstvě a její využití pro důkaz cizorodých látek v potravinářství a zemědělství*. Praha: STIPP, VÚPP, 1987.

KARÁSKOVÁ Natálie a Karel KOLÁŘ. Thymol a jeho důkaz v různých druzích koření. *Biologie-Chemie-Zeměpis*. 24.2015. s. 80-82

KMEŤOVÁ, Jarmila, SILNÝ, Peter, MEDVEĎ, Miroslav a Mária VYDROVÁ. *CHÉMIA pre 1. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 5. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Tretie vydanie. Bratislava: Expol Pedagogika, 2019. ISBN 978-80-8091-561-2.

KMEŤOVÁ, Jarmila, SKORŠEPA, Marek a Peter MÄČKO. *CHÉMIA pre 2. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 6. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Tretie vydanie. Bratislava: Expol Pedagogika, 2019. ISBN 978-80-8091-586-5.

KMEŤOVÁ, Jarmila, SKORŠEPA, Marek a Mária VYDROVÁ. *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7 ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Martin: Vydavateľstvo Matice slovenskej, 2011. ISBN 978-80-8115-042-5.

KOLÁŘ, Karel, Milan KODÍČEK a Jiří POSPÍŠIL. *Chemie (organická a biochemie) II pro gymnázia*. Praha: SPN, 2005.

KOLÁŘ, Karel, Petr CEJNAR a Jindřich HELLBERG. *Struktura organických sloučenin a jejich chromatografické chování. Občasník pro učitele chemie: 3*. Brno: Pedagogická fakulta Masarykovy Univerzity, 1992. str 7-13

KOLÁŘ, Karel, Veronika MACHKOVÁ a Martin BÍLEK. *Badatelsky orientovaná výuka chemie na střední škole* [online]. Hradec Králové: UHK, 2015 [cit. 2020-07-09].

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia, 1.díl*. 3. opravené vydání. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2005. ISBN 80-7182-055-5.

MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia, 2.díl*. Třetí prepracované vydání. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2005. ISBN 80-7182-141-1.

MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. *Chemie pro čtyřletá gymnázia, 3.díl*. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 2005. ISBN 80-7182-057-1.

McMURRY, John. *Organická chemie*. Brno: Akademické nakladatelství, VUTIUM, 2015. ISBN 978-80-214-4769-1.

OERTEL, Siegfried. *Zwischenmolekulare Kräfte*. Stuttgart: Dr. Flad, 1990.

RICHTER, Václav a Milan KRAITR. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie. Chemie XX, Sborník ZČU PLZEŇ*, Plzeň: PedF ZČU, 2004, s. 57-71

ŠARŠŮNOVÁ, Magda, Vladimír SCHWARZ a Čestmír MICHALEC. *Chromatografia na tenkých vrstvách vo farmácii a v klinickej biochémií*. 2. preprac. a dopl. vyd. Martin: Osveta, 1977.

TOUCHSTONE, Joseph C. *Practice of Thin Layer Chromatography*. New York: John Wiley Sons, 1992. ISBN 978-0471612223.

ZWEIG, Stefan a Joseph SHERMA. *Handbook of Chromatography Vol. 1*. Cleveland: CRC Press, 1972.

ZWEIG, Stefan a Joseph SHERMA. *Handbook of Chromatography Vol. 2*. Cleveland: CRC Press, 1972.

Zoznam obrázkov

Obrázok 1 Molekuly s charakterom dipólov	7
Obrázok 2 Interakcie dipólov	7
Obrázok 3 Model disperzných interakcií.....	7
Obrázok 4 Dimér kyseliny benzoovej	8
Obrázok 5 Interakcia iónov s dipólmi	9
Obrázok 6 Vplyv rozvetvenia molekuly na teplotu varu n-pentánu a jeho izomérov	10
Obrázok 7 Možné interakcie amidickej skupiny	12
Obrázok 8 Možné interakcie nitro skupiny	12
Obrázok 9 Možné interakcie amidickej skupiny	13
Obrázok 10 Možné interakcie hydroxylovej skupiny silikagelu	13
Obrázok 11 Možné interakcie toluénu.....	13
Obrázok 12 Možná interakcia metylového zvyšku	13
Obrázok 13 Možná interakcia halogénu	13
Obrázok 14 Možné interakcie hydroxylovej skupiny.....	14
Obrázok 15 Možné interakcie aminoskupiny	14
Obrázok 16 Možné interakcie hydroxylovej skupiny na alifatickom zbytku.....	14
Obrázok 17 Možné interakcie dimetylaminoskupiny.....	14
Obrázok 18 Možné interakcie aldehydovej skupiny	14
Obrázok 19 Možné interakcie karboxylovej skupiny	15
Obrázok 20 Možné interakcie metylesterovej skupiny	15
Obrázok 21 Možné interakcie fenylesterovej skupiny	15
Obrázok 22 Interakcie medzi zložkami chromatografického procesu	17
Obrázok 23 Zobrazenie zhasínania luminiscencie modelovou látkou	27

Zoznam tabuliek

Tabuľka 1 Energie väzieb.....	5
Tabuľka 2 Energie slabých medzimolekulárnych interakcií	5
Tabuľka 3 Vplyv štruktúry látok na rozpustnosť vo vode.....	11
Tabuľka 4 Miera uplatnenia interakcií so sorbentom.....	20
Tabuľka 5 Miera uplatnenia interakcií s elučným činidlom.....	20
Tabuľka 6 Miera uplatnenia interakcií s možnými funkčnými skupinami.....	21
Tabuľka 7 Prehľad hodnôt R_F zlúčenín v jednotlivých modelových radoch	28
Tabuľka 8 Prehľad modelových látok	31

Zoznam príloh

Príloha I Experimentálne úlohy zamerané na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií – Úloha 2

Príloha II Experimentálne úlohy zamerané na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií – Úloha 2 – autorské riešenie

Príloha III Experimentálne úlohy zamerané na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií – Úloha 3

Príloha IV Experimentálne úlohy zamerané na demonštráciu slabých medzimolekulárnych interakcií – Úloha 3 – autorské riešenie

Príloha V Prehľad fotografií chromatogramov

Príloha I Experimentálna úloha 2

Téma: Vplyv štruktúry na chromatografické správanie organických zlúčenín

Názov: Tenkovrstevná chromatografia fenolu, nitrobenzénu a nitrofenolov

Úloha: Prostredníctvom identifikácie slabých interakcií rozhodnite, ako ovplyvňujú chromatografické správanie fenolu, nitrobenzénu, 2-nitrofenolu, 3-nitrofenolu a 4-nitrofenolu

Teoretická časť: Chromatografické správanie organických zlúčenín závisí na ich štruktúre, na type sorbentu a type elučného činidla. Charakteristickou konštantou typickou pre tenkovrstevnú chromatografiu je retardačný faktor, ktorý nadobúda hodnotu $<0;1>$. V hodnote retardačného faktora sa premietajú tri interakcie: chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo. Podstatou vzájomného pôsobenia chemickej látky, sorbentu a elučného činidla sú slabé medzimolekulárne interakcie. Medzi základné typy slabých medzimolekulárnych interakcií patria:

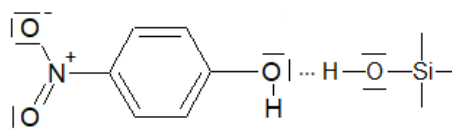
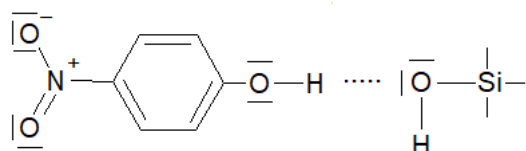
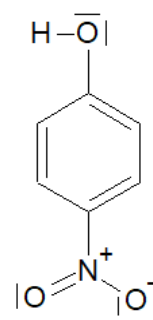
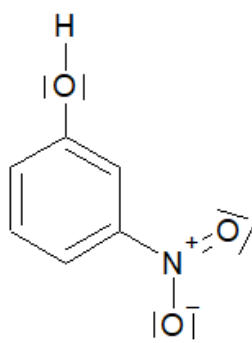
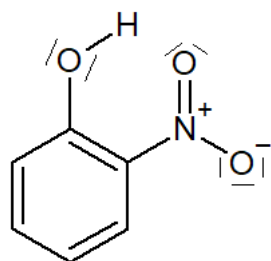
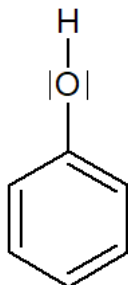
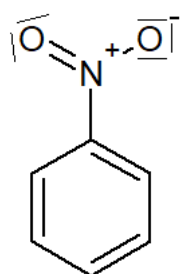
1. vodíkové väzby,
2. dipolárne interakcie,
3. disperzné interakcie.

Na základe rozboru štruktúry chromatografovanej látky, sorbentu a elučného činidla, je možné vytipovať konkrétne typy slabých interakcií, ktoré sa pri chromatografickom procese môžu uplatniť a v akom zastúpení. Konkrétnymi látkami, ktoré budú skúmané na tenkej vrstve silikagelu pri použití toluénu ako elučného činidla, sú:

1. fenol,
2. nitrobenzén,
3. 2-nitrofenol,
4. 3-nitrofenol,
5. 4-nitrofenol.

Dané látky sú detegované pomocou ultrafialového žiarenia pri vlnovej dĺžke 254 nm. Jednotlivé látky za týchto podmienok tvoria tmavé škvrny na žltozelenom pozadí.

Príklady možných slabých interakcií medzi nitrobenzénom, fenolom, 2-nitrofenolom, 3-nitrofenolom a 4-nitrofenolom a silikagelom:



Pomôcky a chemikálie:

fenol, nitrobenzén, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, toluén

chromatografická komora, tenká vrstva silikagelu, mikrokapiláry, kadičky

Praktická časť:

1. Do piatich suchých skúmavok sa predloží cca 5 cm³ toluénu.

2. Do každej skúmavky s toluénom sa pridá cca 5 kvapiek nitrobenzénu, fenolu, 2-nitrofenolu, 3-nitrofenolu a 4-nitrofenolu. Obsah skúmaviek sa premiešava tak, aby sa všetky látky bez zbytku rozpustili v toluéne.
3. Pre experimenty pripravte tenkú vrstvu o rozmeroch 10x10 cm.
4. Na túto tenkú vrstvu sa mäkkou ceruzkou vyznačí 2 cm od spodného okraju štart.
5. Na štart tenkej vrstvy sa mäkkou ceruzkou vyznačia miesta pre naniesenie chromatografovaných vzoriek vo forme čiarky, prvá a piata vzorka musí byť nanesená minimálne 1 cm od okraja tenkej vrstvy.
6. Pomocou mikrokapilár sa nanesú roztoky chromatografovaných látok na vyznačené miesta.
7. Po odparení rozpúšťadla sa chromatogram vloží do chromatografickej komory, ktorá obsahuje 1 cm vrstvu toluénu ako elučného činidla, komora sa uzavrie krycím sklom a ponechá vyvíjaniu.
8. Akonáhle dosiahne čelo chromatogramu vzdialenosti 0,5 cm od horného okraja tenkej vrstvy, chromatogram sa vyberie z komory a tenkou ceruzkou sa hneď vyznačí, kam až dosiahlo čelo chromatogramu.
9. Chromatogram sa suší pomocou fěnu teplým vzduchom.
10. Chromatogram sa ožiari UV lampou ($\lambda=254$ nm), na žltozelenom pozadí sa objavia tmavé škvrny.
11. Škvryny na chromatograme sa opatrne obkreslia mäkkou ceruzkou čiarkovanou čiarou.
12. Pre jednotlivé látky sa vypočíta hodnota retardačného faktora, ako podiel vzdialenosti ťažiska škvrny a štartu a vzdialenosť štartu a čela.
13. Následne sa vypočítajú hodnoty retardačných faktorov pre jednotlivé látky.
14. Hodnoty retardačných faktorov budú diskutované vzhľadom na možnosti slabých interakcií v systéme chromatografovaná látka – sorbent – elučné činidlo.

Otázky a úlohy:

1. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje benzénový kruh. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.

2. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje nitroskupina a hydroxylová skupina v nitrobenzéne a fenole. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
3. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňujú nitroskupina a hydroxylová skupina v mononitrofenoloch. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
4. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje substitučný efekt nitroskupiny.
5. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje vzájomná poloha nitroskupiny a hydroxylovej skupiny v molekule.
6. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka benzénového skeletu fenolu jednou nitroskupinou.
7. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta vzájomná poloha nitroskupiny a hydroxylovej skupiny.

Výsledky a diskusia:

Záver:

Literatúra: GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

Príloha I1 Experimentálna úloha 2 – autorské riešenie

Téma: Vplyv štruktúry na chromatografické správanie organických zlúčenín

Názov: Tenkovrstevná chromatografia fenolu, nitrobenzénu a nitrofenolov

Úloha: Prostredníctvom identifikácie slabých interakcií rozhodnite, ako ovplyvňujú chromatografické správanie fenolu, nitrobenzénu, 2-nitrofenolu, 3-nitrofenolu a 4-nitrofenolu

Teoretická časť: Chromatografické správanie organických zlúčenín závisí na ich štruktúre, na type sorbentu a type elučného činidla. Charakteristickou konštantou typickou pre tenkovrstevnú chromatografiu je retardačný faktor, ktorý nadobúda hodnotu $<0;1>$. V hodnote retardačného faktora sa premietajú tri interakcie: chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo. Podstatou vzájomného pôsobenia chemickej látky, sorbentu a elučného činidla sú slabé medzimolekulárne interakcie. Medzi základné typy slabých medzimolekulárnych interakcií patria:

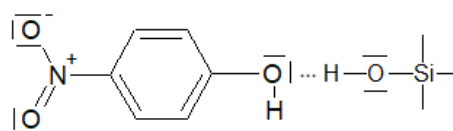
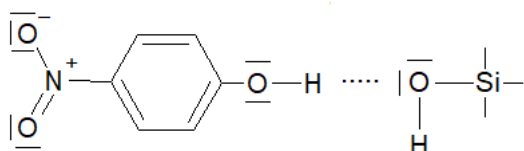
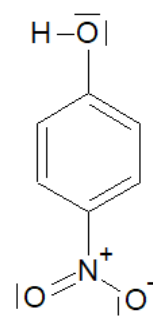
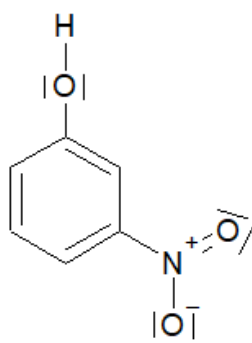
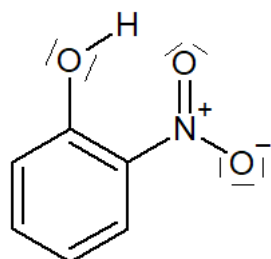
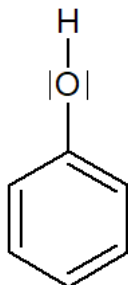
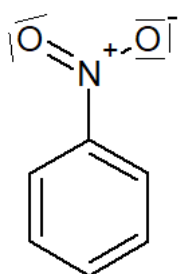
1. vodíkové väzby,
2. dipolárne interakcie,
3. disperzné interakcie.

Na základe rozboru štruktúry chromatografovanej látky, sorbentu a elučného činidla, je možné vytipovať konkrétne typy slabých interakcií, ktoré sa pri chromatografickom procese môžu uplatniť a v akom zastúpení. Konkrétnymi látkami, ktoré budú skúmané na tenkej vrstve silikagelu pri použití toluénu ako elučného činidla, sú:

1. fenol,
2. nitrobenzén,
3. 2-nitrofenol,
4. 3-nitrofenol,
5. 4-nitrofenol.

Dané látky sú detegované pomocou ultrafialového žiarenia pri vlnovej dĺžke 254 nm. Jednotlivé látky za týchto podmienok tvoria tmavé škvrny na žltozelenom pozadí.

Príklady možných slabých interakcií medzi nitrobenzénom, fenolom, 2-nitrofenolom, 3-nitrofenolom a 4-nitrofenolom a silikagelom:



Pomôcky a chemikálie:

fenol, nitrobenzén, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, toluén

chromatografická komora, tenká vrstva silikagelu, mikropiláry, kadičky

Praktická časť:

1. Do piatich suchých skúmavok sa predloží cca 5 cm³ toluénu.

2. Do každej skúmavky s toluénom sa pridá cca 5 kvapiek nitrobenzénu, fenolu, 2-nitrofenolu, 3-nitrofenolu a 4-nitrofenolu. Obsah skúmaviek sa premiešava tak, aby sa všetky látky bez zbytku rozpustili v toluéne.
3. Pre experimenty pripravte tenkú vrstvu o rozmeroch 10x10 cm.
4. Na túto tenkú vrstvu sa mäkkou ceruzkou vyznačí 2 cm od spodného okraju štart.
5. Na štart tenkej vrstvy sa mäkkou ceruzkou vyznačia miesta pre nanosenie chromatografovaných vzoriek vo forme čiarky, prvá a piata vzorka musí byť nanosená minimálne 1 cm od okraja tenkej vrstvy.
6. Pomocou mikrokapilár sa nanesú roztoky chromatografovaných látok na vyznačené miesta.
7. Po odparení rozpúšťadla sa chromatogram vloží do chromatografickej komory, ktorá obsahuje 1 cm vrstvu toluénu ako elučného činidla, komora sa uzavrie krycím sklom a ponechá vyvíjaniu.
8. Akonáhle dosiahne čelo chromatogramu vzdialenosti 0,5 cm od horného okraja tenkej vrstvy, chromatogram sa vyberie z komory a tenkou ceruzkou sa hneď vyznačí, kam až dosiahlo čelo chromatogramu.
9. Chromatogram sa suší pomocou fěnu teplým vzduchom.
10. Chromatogram sa ožiari UV lampou ($\lambda=254$ nm), na žltozelenom pozadí sa objavia tmavé škvrny.
11. Škvrnny na chromatograme sa opatrne obkreslia mäkkou ceruzkou čiarkovanou čiarou.
12. Pre jednotlivé látky sa vypočíta hodnota retardačného faktora, ako podiel vzdialenosti ťažiska škvrny a štartu a vzdialenosť štartu a čela.
13. Následne sa vypočítajú hodnoty retardačných faktorov pre jednotlivé látky.
14. Hodnoty retardačných faktorov budú diskutované vzhľadom na možnosti slabých interakcií v systéme chromatografovaná látka – sorbent – elučné činidlo.

Otázky a úlohy:

1. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje benzénový kruh. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.

2. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňuje nitroskupina a hydroxylová skupina v nitrobenzéne a fenole. Uved'te konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
3. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňujú nitroskupina a hydroxylová skupina v mononitrofenoloch. Uved'te konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
4. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje substitučný efekt nitroskupiny.
5. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje vzájomná poloha nitroskupiny a hydroxylovej skupiny v molekule.
6. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka benzénového skeletu fenolu jednou nitroskupinou.
7. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta vzájomná poloha nitroskupiny a hydroxylovej skupiny.

Výsledky a diskusia: V rámci chromatografického procesu bolo zistené, že retardačný faktor fenolu nadobudol hodnotu 0,16, retardačný faktor nitrobenzénu 0,74, 2-nitrofenolu 0,68, 3-nitrofenolu 0,07 a 4-nitrofenolu 0,04.

1. Fenol – obsahuje v molekule polárnu (hydroxylová skupina) a časť nepolárnu (benzénový kruh). Nepolárna časť – benzénový kruh, sa zúčastňuje disperznej interakcie s molekulou toluénu. Do úvahy prichádzajú vodíkové väzby, v ktorých je donorom vodíka silikagel alebo fenol a akceptorom vodíka môže byť opäť silikagel alebo fenol. Nie je možné vylúčiť ani vodíkovú väzbu medzi π -elektróny benzénového kruhu a atómom vodíku OH skupiny silikagelu.
2. Nitrobenzén – molekula obsahuje polárnu nitroskupinu a nepolárnu zložku, ktorou je benzénový kruh. Nepolárna časť – benzénový kruh môže interagovať s molekulou toluénu v zmysle disperznej interakcie. Medzi molekulou nitrobenzénu a silikagelom sa môžu tvoriť vodíkové väzby, pričom donorom vodíka je OH skupina silikagelu. Jeho akceptorom je atóm kyslíku nitroskupiny.
3. 2-nitrofenol – je látka, ktorá obsahuje dve polárne skupiny, hydroxylovú skupinu a nitroskupinu. Nitroskupina pôsobí elektrónakceptorovým substitučným efektom na

hydroxylovú skupinu, čo znamená, že zvyšuje aciditu fenolu. Zvýšenie acidity fenolu sa môže prejaviť pri tvorbe vodíkových väzieb so silikagelom, obzvlášť ak je donorom vodíka fenol. Medzi nitroskupinou a OH skupinou môže dochádzať k vzniku intramolekulárneho vodíkového mostíka, jeho existencia výrazne ovplyvňuje retardačný faktor tejto látky.

4. 3-nitrofenol – je látka, ktorá obsahuje dve polárne skupiny, hydroxylovú skupinu a nitroskupinu. Nitroskupina pôsobí elektrónakceptorovým substitučným efektom na hydroxylovú skupinu, čo znamená, že zvyšuje aciditu fenolu. Zvýšenie acidity fenolu sa môže prejaviť pri tvorbe vodíkových väzieb so silikagelom, obzvlášť ak je donorom vodíka fenol. Dochádza k tvorbe intermolekulárnych vodíkových mostíkov.
5. 4-nitrofenol – je látka, ktorá obsahuje dve polárne skupiny, hydroxylovú skupinu a nitroskupinu. Nitroskupina pôsobí elektrónakceptorovým substitučným efektom na hydroxylovú skupinu, čo znamená, že zvyšuje aciditu fenolu. Zvýšenie acidity fenolu sa môže prejaviť pri tvorbe vodíkových väzieb so silikagelom, obzvlášť ak je donorom vodíka fenol. Dochádza k tvorbe intermolekulárnych vodíkových mostíkov.
6. Polárna molekula fenolu môže vytvárať pevné vodíkové väzby so silikagelom s tým, že silikagel a fenol môžu vystupovať ako donory atómu vodíka alebo ako akceptory atómu vodíka. Môže dochádzať k disperzným interakciám medzi benzénovým jadrom fenolu a benzénovým jadrom toluénu.
7. Polárna molekula nitrobenzénu môže

Záver: Retardačný faktor fenolu ukazuje na tvorbu vodíkových väzieb, fenol i silikagel v tomto prípade pôsobia ako donory i akceptory vodíka. Nitrobenzén pôsobí len ako akceptor vodíka, donorom je silikagel. Vysoká hodnota retardačného faktora 2-nitrobenzenu ukazuje na vznik intramolekulárnej vodíkovej väzby, to znamená uplatnenie *orto*-efektu. Retardačné faktory 3-nitrofenolu a 4-nitrofenolu sú takmer identické. Príčinou je tvorba vodíkových väzieb, na ktorých sa ako donor (i akceptor) môže podieľať hydroxylová skupina týchto látok. V oboch prípadoch pôsobí nitroskupina na zvýšenie acidity nitrofenolov.

Literatúra: GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

Príloha III Experimentálna úloha 3

Téma: Vplyv štruktúry na chromatografické správanie organických zlúčenín

Názov: Tenkovrstevná chromatografia dinitrofenolov

Úloha: Prostredníctvom identifikácie slabých interakcií rozhodnite, ako ovplyvňujú chromatografické správanie 2,3-dinitrofenolu, 2,4-dinitrofenolu, 2,5-dinitrofenolu a 2,6-dinitrofenolu

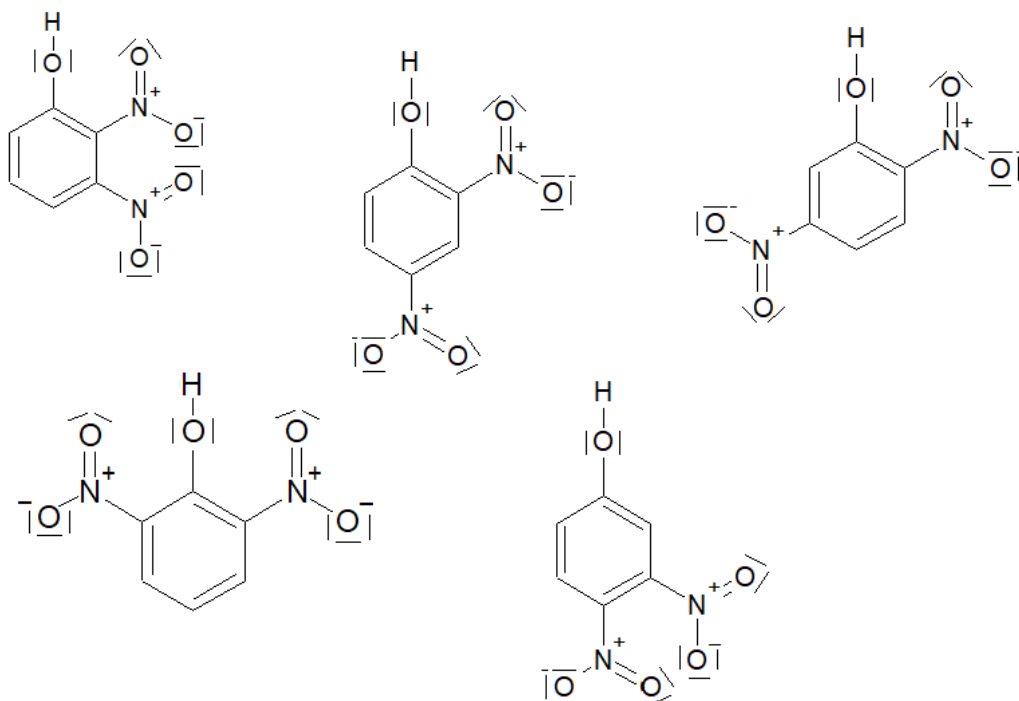
Teoretická časť: Chromatografické správanie organických zlúčenín závisí na ich štruktúre, na type sorbentu a type elučného činidla. Charakteristickou konštantou typickou pre tenkovrstevnú chromatografiu je retardačný faktor, ktorý nadobúda hodnotu $<0;1>$. V hodnote retardačného faktora sa premietajú tri interakcie: chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo. Podstatou vzájomného pôsobenia chemickej látky, sorbentu a elučného činidla sú slabé medzimolekulárne interakcie. Medzi základné typy slabých medzimolekulárnych interakcií patria:

1. vodíkové väzby,
2. dipolárne interakcie,
3. disperzné interakcie.

Na základe rozboru štruktúry chromatografovanej látky, sorbentu a elučného činidla, je možné vytipovať konkrétne typy slabých interakcií, ktoré sa pri chromatografickom procese môžu uplatniť a v akom zastúpení. Konkrétnymi látkami, ktoré budú skúmané na tenkej vrstve silikagelu pri použití toluénu ako elučného činidla, sú:

1. 2,3-dinitrofenol,
2. 2,4-dinitrofenol,
3. 2,5-dinitrofenol,
4. 2,6-dinitrofenol,
5. 3,4-dinitrofenol.

Príklady možných slabých interakcií medzi 2,3-dinitrofenolom, 2,4-dinitrofenolom, 2,5-dinitrofenolom, 2,6-dinitrofenolom a 3,4-dinitrofenolom



Pomôcky a chemikálie:

2,3-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol,
2,6-dinitrofenol, 3,4-dinitrofenol, toluén
chromatografická komora, tenká vrstva silikagelu,
mikrokapiláry, kadičky

Praktická časť:

1. Do piatich suchých skúmavok sa predloží cca 5 cm³ toluénu.
2. Do každej skúmavky s toluénom sa pridá cca špička lyžičky 2,3-dinitrofenolu, 2,4-dinitrofenolu, 2,5-dinitrofenolu, 2,6-dinitrofenolu a 3,4-dinitrofenolu. Obsah skúmaviek sa premiešava tak, aby sa všetky látky bez zbytku rozpustili v toluéne.
3. Pre experimenty pripravte tenkú vrstvu o rozmeroch 10x10 cm.
4. Na túto tenkú vrstvu sa mäkkou ceruzkou vyznačí 2 cm od spodného okraja štart.
5. Na štart tenkej vrstvy sa mäkkou ceruzkou vyznačia miesta pre nanosenie chromatografovaných vzoriek vo forme čiarky, prvá a piata vzorka musí byť nanosená minimálne 1 cm od okraja tenkej vrstvy.

6. Pomocou mikrokapilár sa nanesú roztoky chromatografovaných látok na vyznačené miesta.
7. Po odparení rozpúšťadla sa chromatogram vloží do chromatografickej komory, ktorá obsahuje 1 cm vrstvu toluénu ako elučného činidla, komora sa uzavrie krycím sklom a ponechá vyvíjaniu.
8. Akonáhle dosiahne čelo chromatogramu vzdialenosti 0,5 cm od horného okraja tenkej vrstvy, chromatogram sa vyberie z komory a tenkou ceruzkou sa hneď vyznačí, kam až dosiahlo čelo chromatogramu.
9. Chromatogram sa suší pomocou fénu teplým vzduchom.
10. Chromatogram sa ožiari UV lampou ($\lambda=254$ nm), na žltozelenom pozadí sa objavia tmavé škvrny.
11. Škvry na chromatograme sa opatrne obkreslia mäkkou ceruzkou čiarkovanou čiarou.
12. Pre jednotlivé látky sa vypočíta hodnota retardačného faktora, ako podiel vzdialenosti ťažiska škvrny a štartu a vzdialenosť štartu a čela.
13. Následne sa vypočítajú hodnoty retardačných faktorov pre jednotlivé látky.
14. Hodnoty retardačných faktorov budú diskutované vzhľadom na možnosti slabých interakcií v systéme chromatografovaná látka – sorbent – elučné činidlo.

Otázky a úlohy :

1. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňujú nitroskupina a hydroxylová skupina v dinitrofenoloch. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
2. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje substitučný efekt nitroskupín.
3. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje vzájomná poloha nitroskupín a hydroxylovej skupiny.
4. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka benzénového skeletu fenolu dvomi nitroskupinami.
5. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta vzájomná poloha nitroskupín a hydroxylovej skupiny.

Výsledky a diskusia:

Záver:

Literatúra: GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

Príloha IV Experimentálna úloha 3 – autorské riešenie

Téma: Vplyv štruktúry na chromatografické správanie organických zlúčenín

Názov: Tenkovrstevná chromatografia dinitrofenolov

Úloha: Prostredníctvom identifikácie slabých interakcií rozhodnite, ako ovplyvňujú chromatografické správanie 2,3-dinitrofenolu, 2,4-dinitrofenolu, 2,5-dinitrofenolu a 2,6-dinitrofenolu

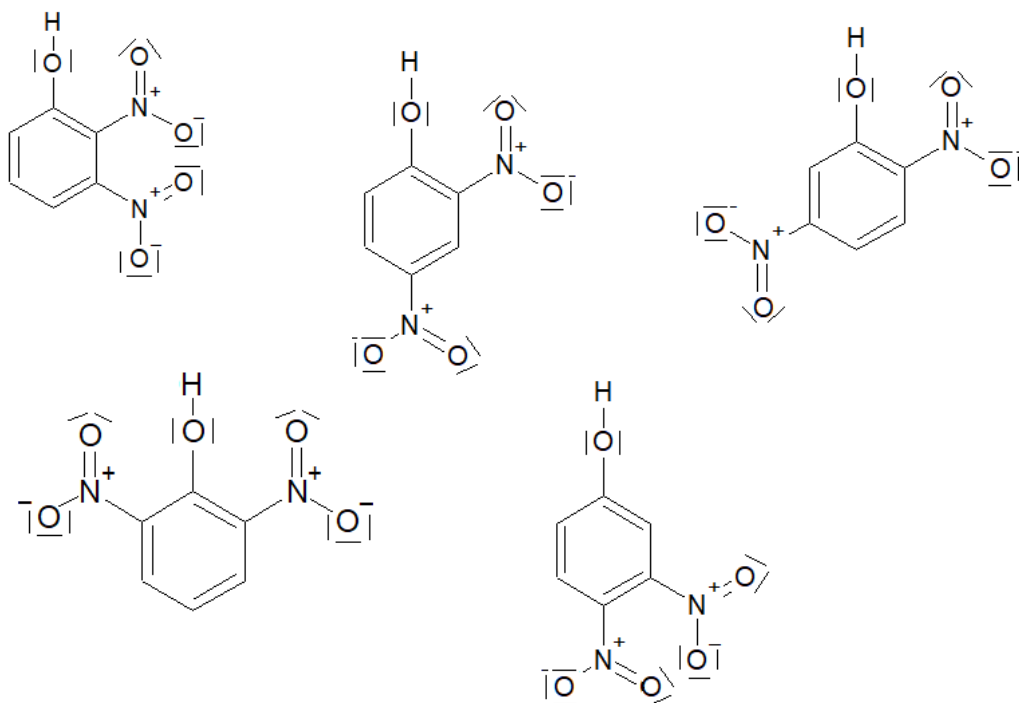
Teoretická časť: Chromatografické správanie organických zlúčenín závisí na ich štruktúre, na type sorbentu a type elučného činidla. Charakteristickou konštantou typickou pre tenkovrstevnú chromatografiu je retardačný faktor, ktorý nadobúda hodnotu $<0;1>$. V hodnote retardačného faktora sa premietajú tri interakcie: chromatografovaná látka – sorbent, chromatografovaná látka – elučné činidlo, sorbent – elučné činidlo. Podstatou vzájomného pôsobenia chemickej látky, sorbentu a elučného činidla sú slabé medzimolekulárne interakcie. Medzi základné typy slabých medzimolekulárnych interakcií patria:

1. vodíkové väzby,
2. dipolárne interakcie,
3. disperzné interakcie.

Na základe rozboru štruktúry chromatografovanej látky, sorbentu a elučného činidla, je možné vytipovať konkrétne typy slabých interakcií, ktoré sa pri chromatografickom procese môžu uplatniť a v akom zastúpení. Konkrétnymi látkami, ktoré budú skúmané na tenkej vrstve silikagelu pri použití toluénu ako elučného činidla, sú:

1. 2,3-dinitrofenol,
2. 2,4-dinitrofenol,
3. 2,5-dinitrofenol,
4. 2,6-dinitrofenol,
5. 3,4-dinitrofenol.

Príklady možných slabých interakcií medzi 2,3-dinitrofenolom, 2,4-dinitrofenolom, 2,5-dinitrofenolom, 2,6-dinitrofenolom a 3,4-dinitrofenolom



Pomôcky a chemikálie:

2,3-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol,
2,6-dinitrofenol, 3,4-dinitrofenol, toluén
chromatografická komora, tenká vrstva silikagelu,
mikrokapiláry, kadičky

Praktická časť:

1. Do piatich suchých skúmavok sa predloží cca 5 cm³ toluénu.
2. Do každej skúmavky s toluénom sa pridá cca špička lyžičky 2,3-dinitrofenolu, 2,4-dinitrofenolu, 2,5-dinitrofenolu, 2,6-dinitrofenolu a 3,4-dinitrofenolu. Obsah skúmaviek sa premiešava tak, aby sa všetky látky bez zbytku rozpustili v toluéne.
3. Pre experimenty pripravte tenkú vrstvu o rozmeroch 10x10 cm.
4. Na túto tenkú vrstvu sa mäkkou ceruzkou vyznačí 2 cm od spodného okraja štart.
5. Na štart tenkej vrstvy sa mäkkou ceruzkou vyznačia miesta pre nanosenie chromatografovaných vzoriek vo forme čiarky, prvá a piata vzorka musí byť nanosená minimálne 1 cm od okraja tenkej vrstvy.

6. Pomocou mikrokapilár sa nanesú roztoky chromatografovaných látok na vyznačené miesta.
7. Po odparení rozpúšťadla sa chromatogram vloží do chromatografickej komory, ktorá obsahuje 1 cm vrstvu toluénu ako elučného činidla, komora sa uzavrie krycím sklom a ponechá vyvíjaniu.
8. Akonáhle dosiahne čelo chromatogramu vzdialenosti 0,5 cm od horného okraja tenkej vrstvy, chromatogram sa vyberie z komory a tenkou ceruzkou sa hneď vyznačí, kam až dosiahlo čelo chromatogramu.
9. Chromatogram sa suší pomocou fénu teplým vzduchom.
10. Chromatogram sa ožiari UV lampou ($\lambda=254$ nm), na žltozelenom pozadí sa objavia tmavé škvrny.
11. Škvry na chromatograme sa opatrne obkreslia mäkkou ceruzkou čiarkovanou čiarou.
12. Pre jednotlivé látky sa vypočíta hodnota retardačného faktora, ako podiel vzdialenosti ťažiska škvrny a štartu a vzdialenosť štartu a čela.
13. Následne sa vypočítajú hodnoty retardačných faktorov pre jednotlivé látky.
14. Hodnoty retardačných faktorov budú diskutované vzhľadom na možnosti slabých interakcií v systéme chromatografovaná látka – sorbent – elučné činidlo.

Otázky a úlohy :

1. Rozhodnite, akým spôsobom sa chromatografického procesu z hľadiska slabých interakcií zúčastňujú nitroskupina a hydroxylová skupina v dinitrofenoloch. Uveďte konkrétny príklad slabých interakcií, ktoré prichádzajú do úvahy.
2. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje substitučný efekt nitroskupín.
3. Rozhodnite, akým spôsobom sa v chromatografickom procese z hľadiska slabých interakcií uplatňuje vzájomná poloha nitroskupín a hydroxylovej skupiny.
4. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta náhrada atómu vodíka benzénového skeletu dvomi nitroskupinami.
5. Akým spôsobom sa v hodnote retardačného faktora premieta vzájomná poloha nitroskupín a hydroxylovej skupiny.

Výsledky a diskusia: V rámci chromatografického procesu bolo zistené, že retardačný faktor 2,3-dinitrofenolu nadobudol hodnotu 0,05, 2,4-dinitrofenolu 0,27, 2,5-dinitrofenolu 0,43, 2,6-dinitrofenolu 0,18 a 3,4-dinitrofenolu 0,02.

1. 2,3-dinitrofenol nevykazuje *orto*-efekt, zrejme z dôvodu stérických, látka môže tvoriť so silikagelom silné vodíkové väzby ako donor i akceptor atómu vodíka.
2. V prípade 2,4-dinitrofenolu je možnosť tvorby intramolekulárnej vodíkovej väzby reálna.
3. Najvyššou hodnotou retardačného faktora sa v tomto modelovom rade vyznačuje 2,5-dinitrofenol, nitroskupiny sú v tomto usporiadaní od seba najviac vzdialené.
4. 2,6-dinitrofenol opäť predstavuje štruktúru, ktorá narušuje tvorbu intramolekulárných vodíkových väzieb, zjavne z dôvodov stérických.
5. V hodnote retardačného faktora 3,4-dinitrofenolu sa premieta možnosť tvorby silnej intermolekulárnej vodíkovej väzby.

Záver: Tento modelový rad ukázal vplyv substituentu na uplatnenie intramolekulárnej vodíkovej väzby. V prípade, že všetky substituenty sú na benzénovom skelete viazané vedľa seba, nie je možná, zrejme z dôvodov stérických, tvorba intramolekulárnej vodíkovej väzby, čo sa prejavuje znížením hodnôt retardačných faktorov.

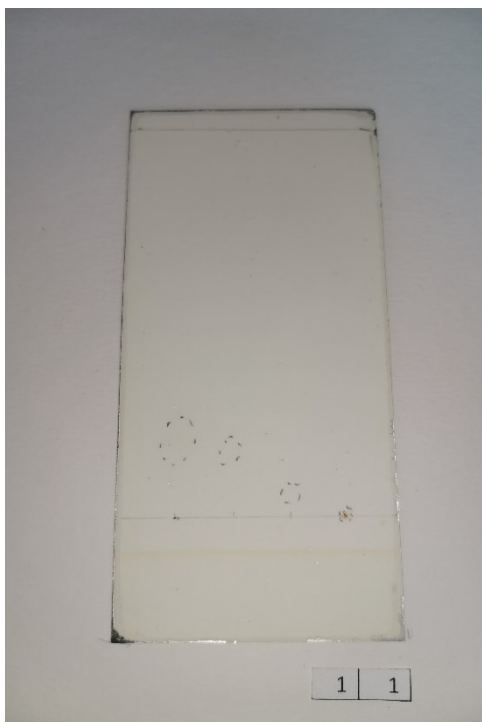
Literatúra: GASPARIČ, Jiří a Jaroslav CHURÁČEK. *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin : laboratorní příručka*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.

KOLÁŘ, Karel. *Tenkovrstvá chromatografie ve výuce chemie*. Hradec Králové: VŠP, 1996.

Príloha V Prehľad fotografií chromatogramov

Modelový rad 1

fenol,
4-metylfenol,
4-nitrofenol,
4-aminofenol



Obrázok č. V - 1 - Fotografia chromatogramu modelového radu 1

Modelový rad 2

fenol,
nitrobenzén,
4-nitrofenol



Obrázok č. V - 2 - Fotografia chromatogramu modelového radu 2

Modelový rad 3

anilín,
nitrobenzén,
4-nitroanilín



Obrázok č. V - 3 - Fotografia chromatogramu modelového radu 3

Modelový rad 4

fenol,
anilín,
4-aminofenol



Obrázok č. V - 4 - Fotografia chromatogramu modelového radu 4

Modelový rad 5

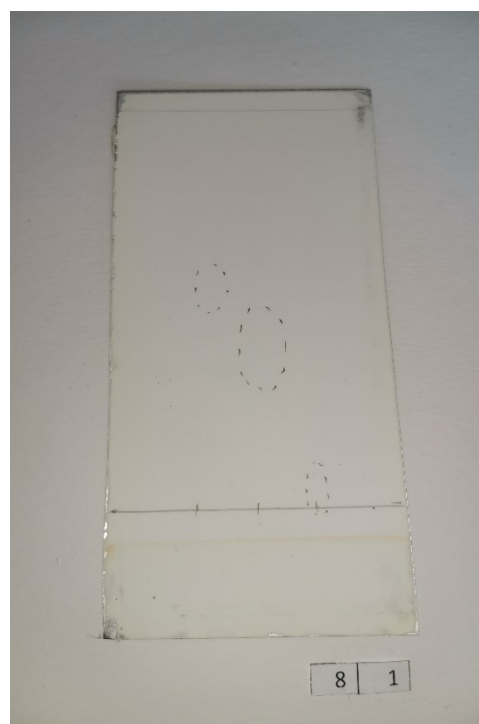
anilín,
brombenzén,
4-brómanilín



Obrázok č. V - 5 - Fotografia chromatogramu modelového radu 5

Modelový rad 6

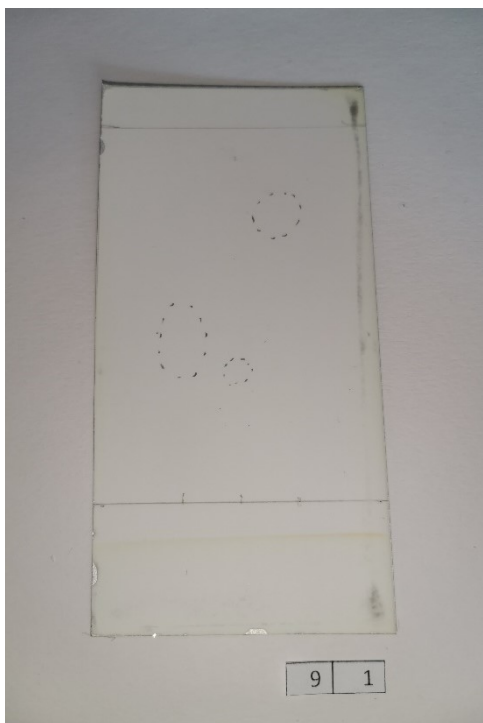
benzylalkohol,
benzaldehyd,
kyselina benzoová



Obrázok č. V - 6 - Fotografia chromatogramu modelového radu 6

Modelový rad 7

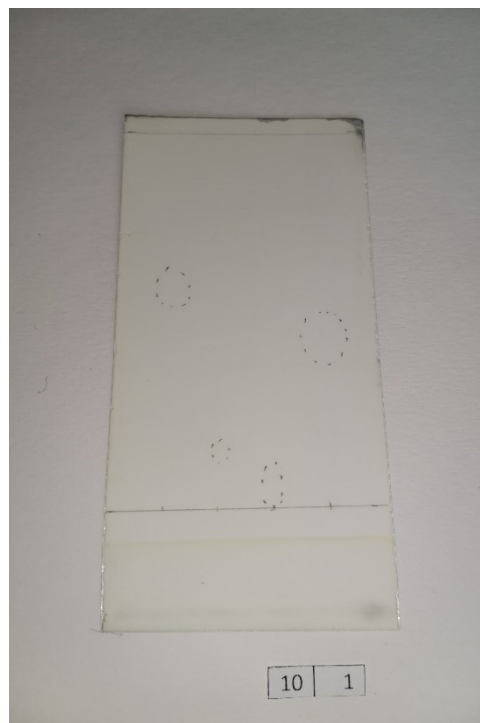
benzaldehyd,
4-nitrobenzaldehyd,
nitrobenzén



Obrázok č. V - 7 - Fotografia chromatogramu modelového radu 7

Modelový rad 8

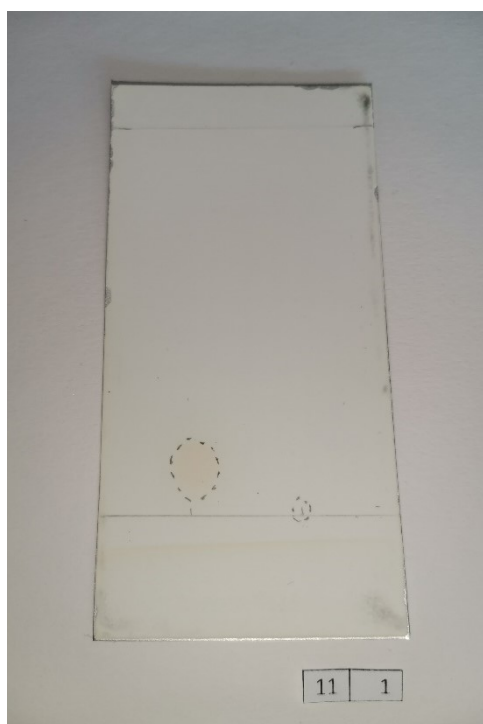
benzylakohol,
4-metylfenol,
kyselina benzoová,
benzoan metylnatý



Obrázok č. V - 8 - Fotografia chromatogramu modelového radu 8

Modelový rad 9

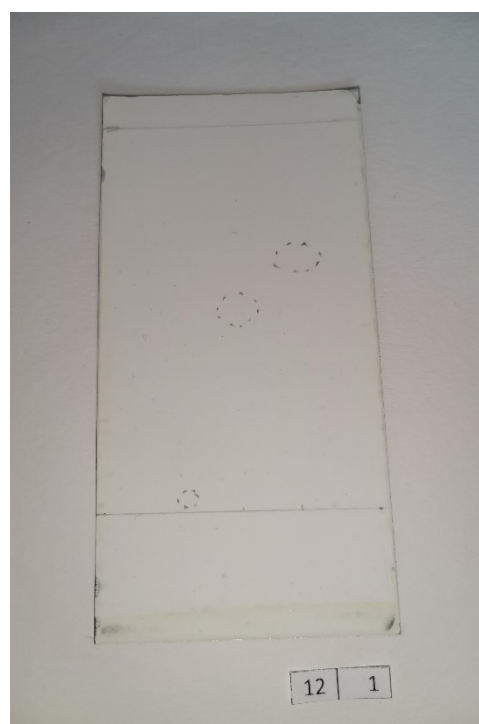
anilín,
N-fenylacetamid



Obrázok č. V - 9 - Fotografia chromatogramu modelového radu 9

Modelový rad 10

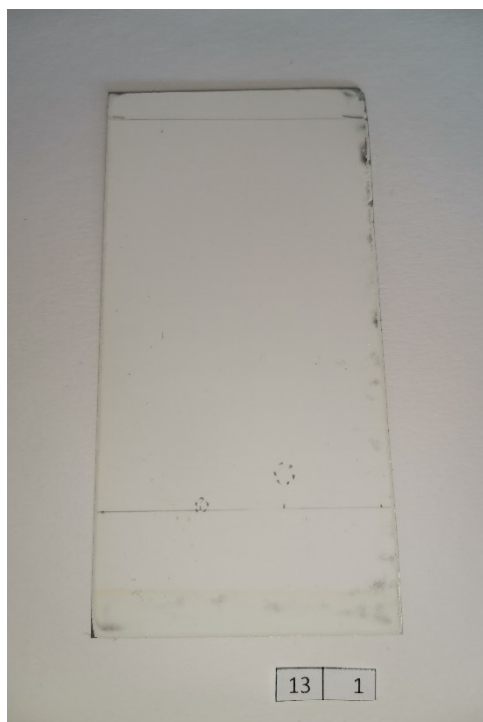
kyselina benzoová,
benzoan metylatý,
benzoan fenylatý



Obrázok č. V - 10 - Fotografia chromatogramu modelového radu 10

Modelový rad 11

N-fenylacetamid,
N-fenylbenzamid



Obrázok č. V - 11 - Fotografia chromatogramu
modelového radu 11

Modelový rad 12

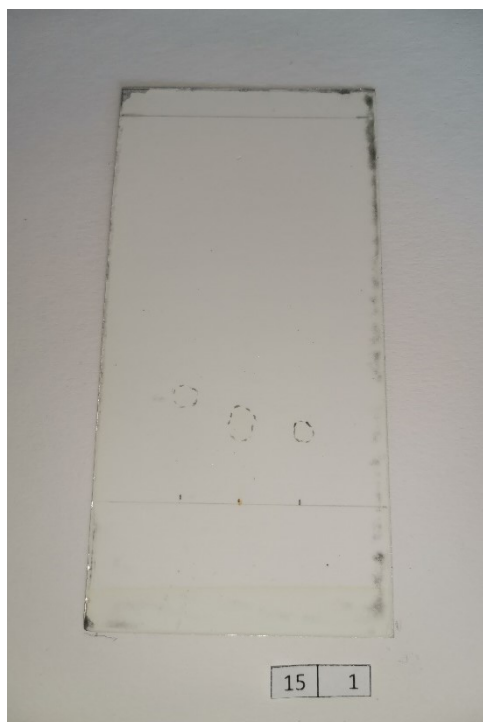
anilín,
N,N-dimetylanilín



Obrázok č. V - 12 - Fotografia chromatogramu
modelového radu 12

Modelový rad 13

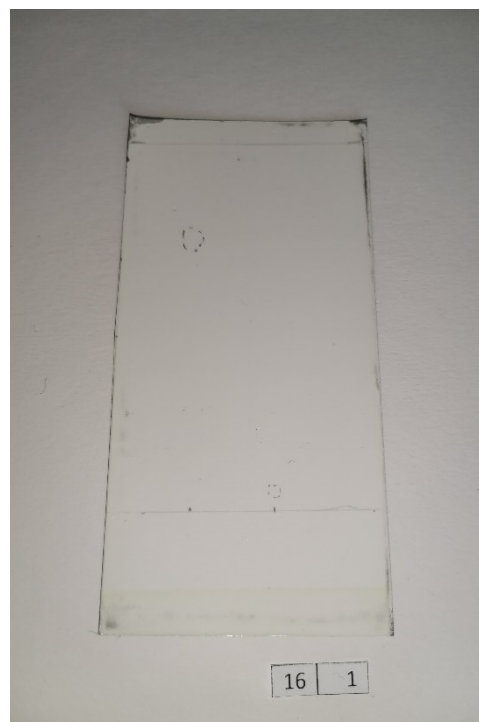
2-metylfenol,
3-metylfenol,
4-metylfenol



Obrázok č. V - 13 - Fotografia chromatogramu modelového radu 13

Modelový rad 14

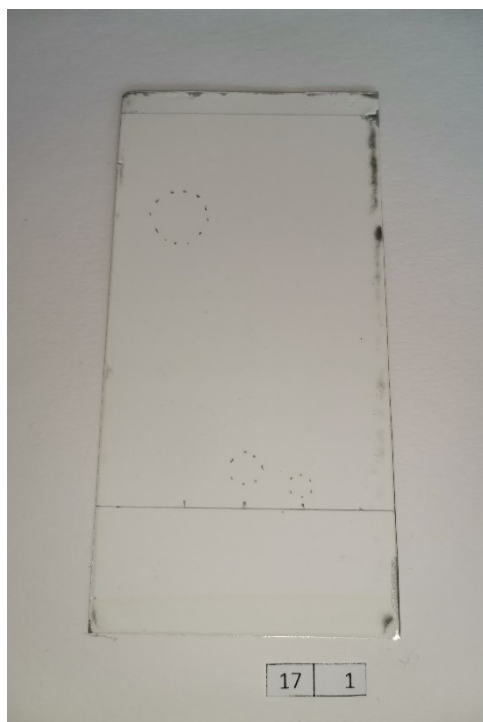
2-nitrofenol,
4-nitrofenol



Obrázok č. V - 14 - Fotografia chromatogramu modelového radu 14

Modelový rad 15

2-nitrofenol,
3-nitrofenol,
4-nitrofenol



Obrázok č. V - 15 - Fotografia chromatogramu modelového radu 15

Modelový rad 16

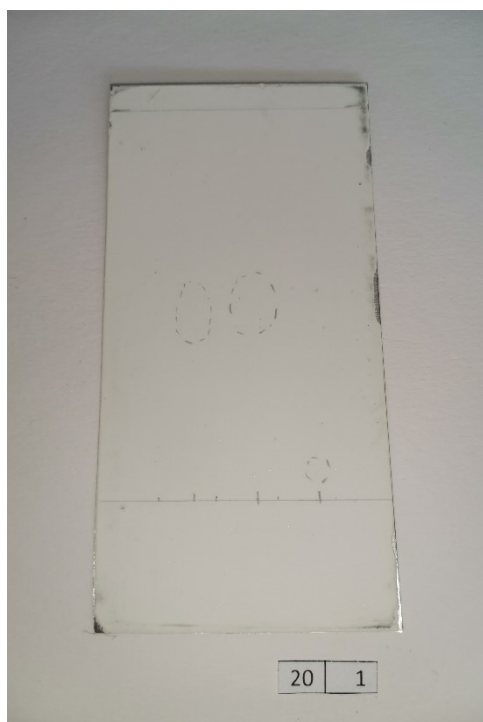
benzaldehyd,
4-nitrobenzaldehyd,
4-dimetylamino-benzaldehyd



Obrázok č. V - 16 - Fotografia chromatogramu modelového radu 16

Modelový rad 17

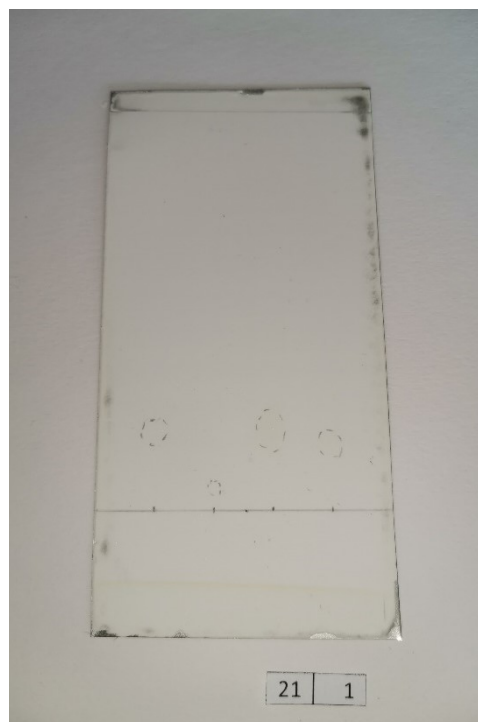
dimetylanilín,
benzaldehyd,
4-dimetylamino-benzaldehyd



Obrázok č. V - 17 - Fotografia chromatogramu modelového radu 17

Modelový rad 18

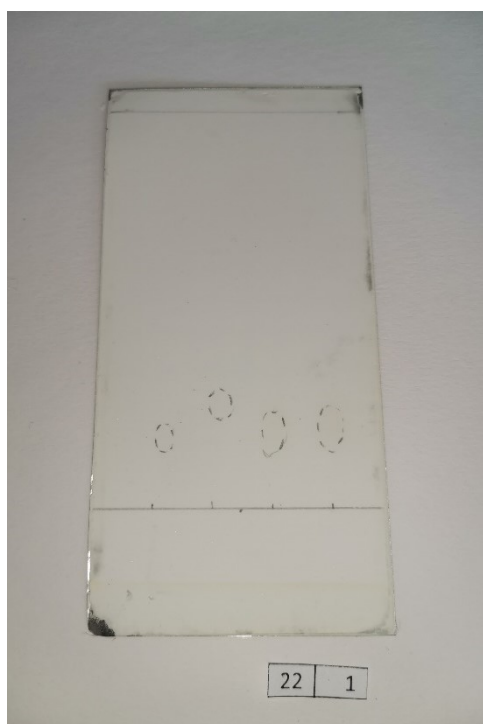
fenol,
4-nitrofenol,
anilín,
4-nitroanilín



Obrázok č. V - 18 - Fotografia chromatogramu modelového radu 18

Modelový rad 19

fenol,
2-metylphenol,
anilín,
2-metylanilín



Obrázok č. V - 19 - Fotografia chromatogramu modelového radu 19

Modelový rad 20

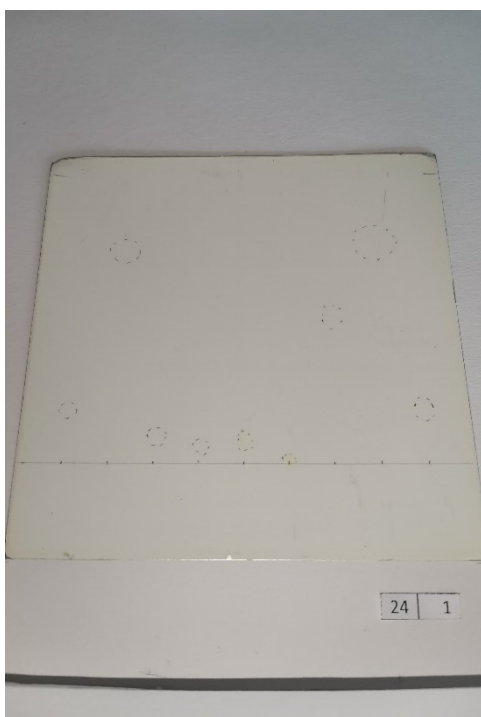
1-naftol,
2-naftol



Obrázok č. V - 20 - Fotografia chromatogramu modelového radu 20

Modelový rad 21

fenol,
2-nitrofenol,
3-nitrofenol,
4-nitrofenol,
2,3-dinitrofenol,
3,4-dinitrofenyl,
2,5-dinitrofenol,
nitrobenzén,
fenol



Obrázok č. V - 22 - Fotografia chromatogramu modelového radu 21

Modelový rad 22

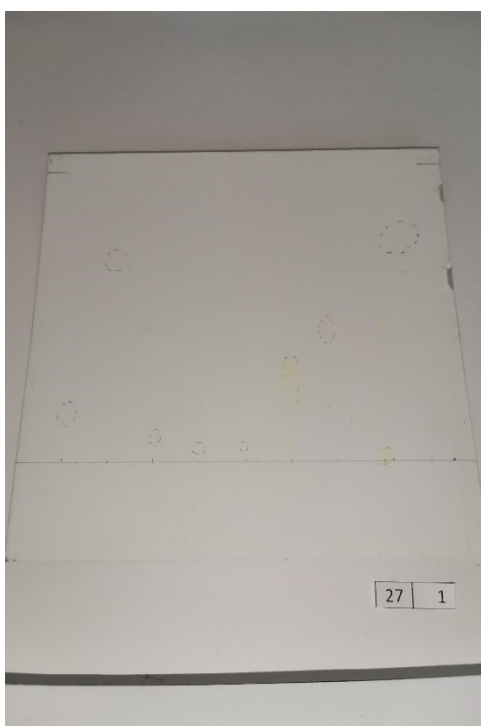
fenol,
2-nitrofenol,
4-nitrofenol,
2,4-dinitrofenol,
2,4,6-trinitrofenol,
nitrobenzén



Obrázok č. V - 21 - Fotografia chromatogramu modelového radu 22

Modelový rad 23

fenol,
2-nitrofenol,
3-nitrofenol,
4-nitrofenol,
2,3-dinitrofenol,
2,4-dinitrofenol,
2,5-dinitrofenol,
3,4-dinitrofenol,
nitrobenzén



Obrázok č. V - 24 - Fotografia chromatogramu modelového radu 23

Modelový rad 24

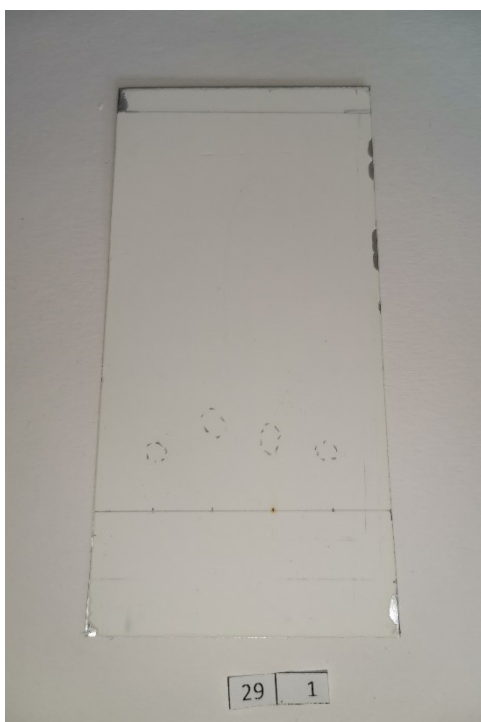
fenol,
2-metylphenol,
4-metylphenol



Obrázok č. V - 23 - Fotografia chromatogramu modelového radu 24

Modelový rad 25

fenol,
2-metylphenol,
3-metylphenol,
4-metylphenol



Obrázok č. V - 25 - Fotografia chromatogramu modelového radu 25

Modelový rad 26

fenol,
2-nitrofenol,
4-nitrofenol,
2,4-dinitrofenol,
2,6-dinitrofenol,
2,4,6-trinitrofenol



Obrázok č. V - 26 - Fotografia chromatogramu modelového radu 26