

HIGH QUALITY & EXPERT

# 慧德易电子期刊

H&E Electronic Journal

第 118 期

TLC 薄层层析技术总结



2019 年 4 月

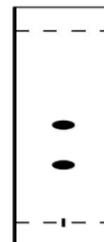
## 第 118 期 TLC 薄层层析技术总结

薄层层析 (TLC) 是常用的一种分离和分析方法。

### 原理和特点:

原理: 利用吸附剂对样品中各组分吸附能力不同, 及展开剂对它们的解吸附能力的不同, 使各组分达到分离的目的。

特点: 微量、快速、简单、节省。



### 分类:

吸附薄层层析 (硅胶)

分配薄层层析 (纤维素)

薄层离子交换层析 (离子交换剂)

薄层凝胶层析 (分子筛凝胶)

**硅胶:** 表面带有硅醇基 (-Si-OH), 呈弱酸性 (pH=4.5), 活性硅胶适合分离酸性或者中性化合物, 如酚类、有机酸、甾体化合物以及氨基酸类, 是基于吸附作用。非活性硅胶含有一定的水, 在分离色素时是基于分配作用。

**氧化铝:** 弱碱性 (pH=9)、酸性 (pH=4) 及中性 (pH=7.5) 三种氧化铝。弱碱性氧化铝用来分离中性或碱性化合物; 中性氧化铝适用于酸性及对碱不稳定的化合物的分离; 酸性化合物可用酸性氧化铝分离。

化学键合相 (C18、C8 等)

### 各种硅胶板的区别:

硅胶 G: 含有 13% 煅石膏 (GYPSUM) 粘合剂的硅胶。

硅胶 H: 不含粘合剂的硅胶。

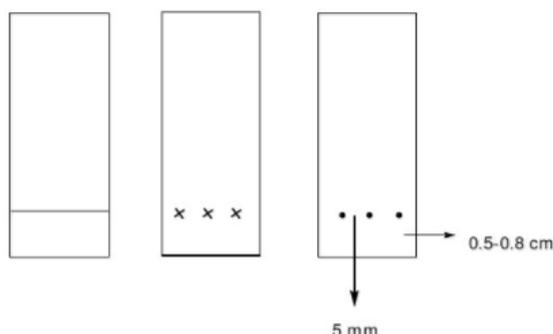
硅胶 HF254: 不含粘合剂, 含有一种无机荧光剂 (如锰激活的硅酸锌), 在 254nm 波长紫外光下, 呈强烈黄绿色荧光。

硅胶 GF254: 含有煅石膏粘合剂, 含荧光剂, 在 254nm 波长紫外光下, 呈强烈黄绿色荧光。

硅胶 HF254+366: 不含粘合剂, 在 254nm 与 366nm 波长有荧光。

硅胶 PF254: 制备型, 在 254nm 有荧光 (有荧光剂, 适用于不发光不易显色物质的制备与分离)。

### 几种硅胶板标注方法:



原点间距 0.8~1mm, 底边距离 0.5~0.8cm 即可。

### 反应液的取样:

一般极性溶剂体系	强极性溶剂体系	需要淬灭的体系	强碱、酸性物质
可以直接取样, 也可	最好简单后处理 (加	处理 (如加水或酸和	最好中和后取样

以稀释后取样。	水和有机溶剂萃取)以后取样。	有机溶剂)后取样	
---------	----------------	----------	--

Note: 1. 产品在水相或有机相  
2. 有无没有溶解的固体

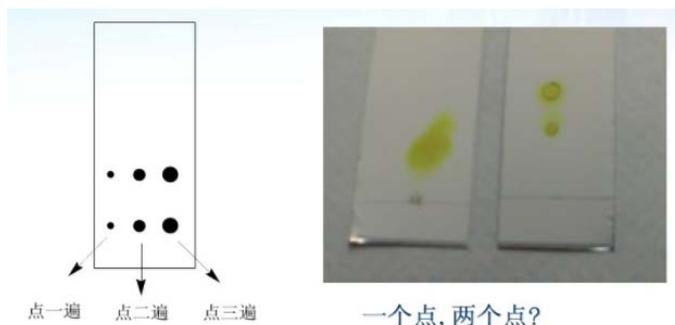
### 点样:

手动点样: 灵活方便, 常用于各种 TLC 鉴别中。

自动点样: 重现性和准确性好, 常用于薄层扫描法的含量测定。

点样量: 原点位置的负荷有限, 体积 0.5~10ul, 浓度通常为 0.5~2mg。直径 3mm 以内。

样品溶剂: 原则上应选择对样品可以溶解, 但溶解度不是很大的溶剂。



Note: 1. 点样的浓度要控制适当。  
2. 点的斑点较小, 展开的 TLC 分离度好。  
3. 0.3mm 毛细点有机相, 0.5mm 点水较方便。

### 点样常见问题:

1. 点样量太大。展开剂不能全部负载。
2. 太浓了。展开剂从原点外围绕行。
3. 浓。未分开。
4. 样品溶剂残留。吹干时应注意高温破坏样品。
5. 点样量太少。看不清楚。
6. 样品溶剂中溶解度很大。原点将变成空心圆。



### 展开剂的选择原则:

1. 对所需成分有良好的溶解性。
2. 可使各成分间有较好的分离。
3. 待测组分的  $R_f$  在 0.2~0.8 之间。
4. 不与待测组分发生化学反应。
5. 沸点适中, 粘度较小。
6. 展开后组分斑点圆且集中。
7. 混合溶剂最好新鲜配置。



### 常用展开剂极性大小顺序:

石油醚 < 二氯甲烷 < 乙醚 < 四氢呋喃 < 乙酸乙酯 < 丙酮 < 正丙醇 < 甲醇 < 水

### 展开剂体系的选择原则:

- ※ 一般极性的化合物: PE/EA 体系
- ※ 极性较大的化合物: DCM/CH<sub>3</sub>OH 体系



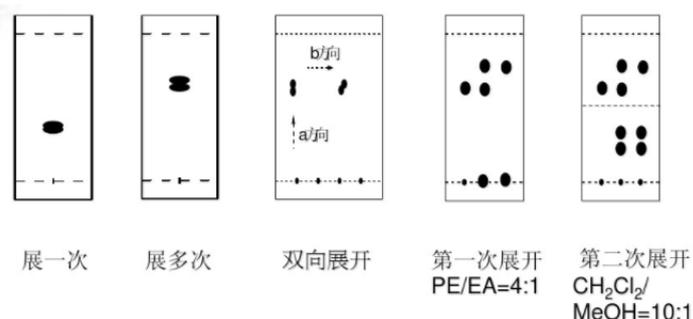
- ※ 脂肪类胺化合物：在展开剂中加入 0.1%（约为 1 滴）的氨水或三乙胺
- ※ 有羧基官能团存在的化合物：在展开剂中加入微量的醋酸（乙酸或甲酸的使用，一方面增大展开剂极性，另外也可以抑制硅胶上羟基的作用，减少拖尾）

另外常用的混合体系：

PE/DCM, PE/Acetone, Ether/DCM, EA/DCM, EA/CH<sub>3</sub>OH

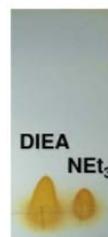
### 展开方法：

展开方法有单向、单向长板、多次多种极性展开、双向展开等。



### 显色：

- 一看：首先在日光下观察，划出有色物质的斑点位置
- 二照：在紫外灯下观察有无暗斑或荧光斑点
- 三碘：大部分有机物会吸附碘可逆的产生棕色或黄色斑点
- 四显：既无色又无紫外吸收得物质，可以用显色剂显色



PE/EA=1:2

### 各种显色剂及其配置方法：

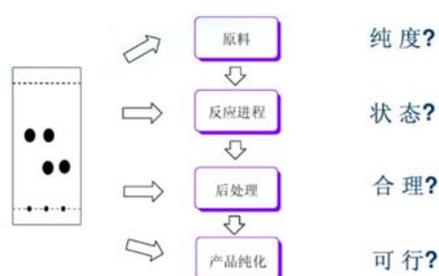
硫酸溶液	硫酸-水 (1:1) 溶液；硫酸-甲醇或乙醇 (1:1) 溶液；1.5mol/L 硫酸溶液与 0.5-1.5mol/L 硫酸铵溶液	大部分化合物
高锰酸钾	1.5g KMnO <sub>4</sub> +10g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +1.25ml 10%NaOH	含还原性基团化合物，比如羟基，氨基，醛
磷钼酸 (PMA)	乙醇 5%磷钼酸乙醇溶液，喷后 120℃（可用加热枪）缓慢烘烤	还原性化合物显蓝色，再用氨气熏，则背景变为无色
茚三酮	0.2g 溶于乙醇 100ml 中。方法：喷后于 110℃ 加热。醋酸呈红紫色斑点	氨基酸
氯化铁	1% FeCl <sub>3</sub> +50% 乙醇水溶液	氯化铁
硫酸铈	10% 硫酸铈 (IV) +15% 硫酸的水溶液	生物碱

### 展开判断:

- ※ 一般以目标产物的  $R_f$  值在 0.4~0.6 左右为佳。
  - ※ 一般选用展开剂极性应从低到高原则
- 异常情况:



### TLC 用途:



**TLC是有机合成工作者的眼睛!**

### 1. 监测反应进程

- ◆ 反应有无新点产生
- ◆ 原料有无剩余, 剩余多少
- ◆ 反应是否干净
- ◆ 综合判断反应如何处理

注:

1 点样量	3 留样作对照
2 监测时间	4 重要板留存

### 2. 官能团转化与 TLC 极性大致表现的讨论

**极性增大:**

$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$

$\text{RNH} \cdot \text{Bn} (\text{Boc}, \text{Cbz}) \leftrightarrow \text{RNH}_2$

$\text{X} \leftrightarrow \text{NH} \cdot$

$\text{X} \leftrightarrow \text{CN}$

$\text{CHO} (\text{R} \cdot \text{X}) \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}$

**极性减小:**

$\text{OH} \rightarrow \text{X} (\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

$\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2\text{R}$

$\text{-NH}_2(\text{-OH}) \rightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{R}, (\text{OH} \cdot \text{R},)$

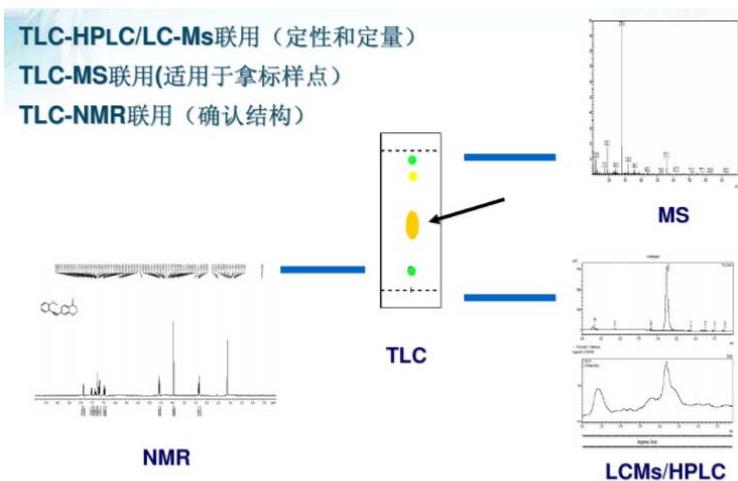
**极性相近的:**

$\text{Bn} \leftrightarrow \text{Bn} \cdot \text{X}$

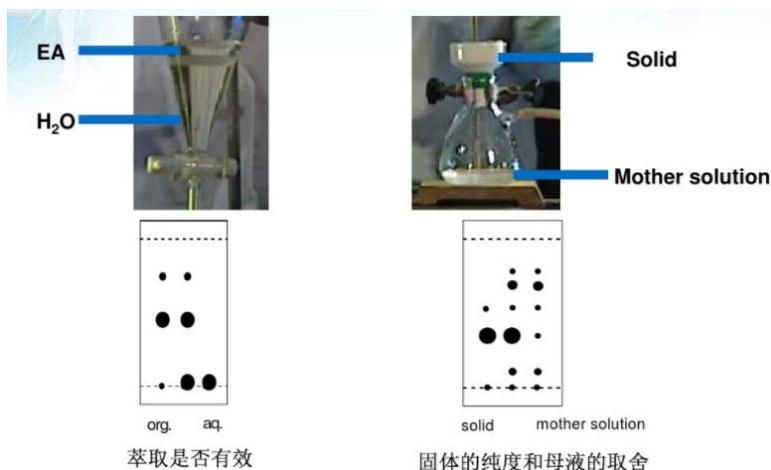
$\text{R}=\text{R} \leftrightarrow \text{R} \cdot \text{R}$

$\text{CHO} \leftrightarrow \text{C}=\text{C}$

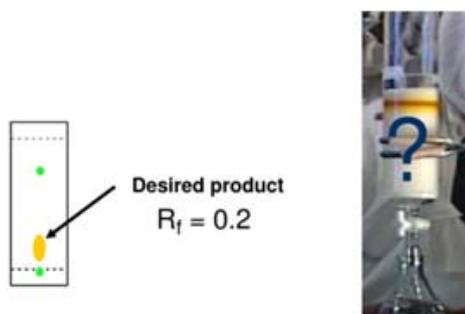
3. TLC 和其他分析方法组合判断



4. 跟踪萃取、重结晶等后处理的情况



5. 摸索和确定柱层析时的洗脱条件的情况:

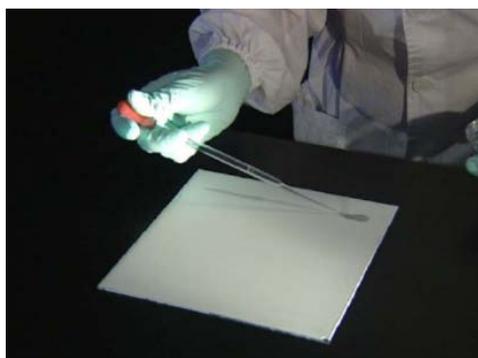


Note: 1.  $R_f$  值在 0.2 左右的展开剂比例为冲洗剂的合适值。  
 2. 过柱时组分流序未必和 TLC 上点极性顺序一致。

6. 制备 TLC

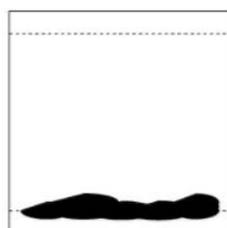
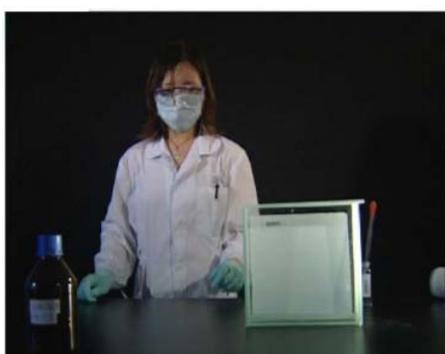


1) 点板

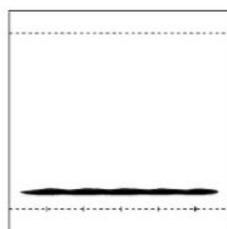


- Note: a. 溶剂: 极性小, 溶解性好  
 b. 上样量: 40-60mg  
 c. 上样的位置: 距离两端大约 1cm, 距离底边大约 2cm。

2) 展开



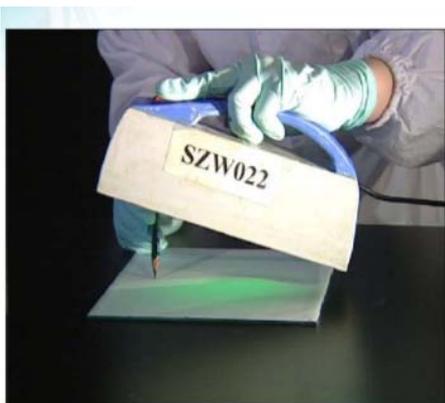
上样时如果上的色带太宽或不齐



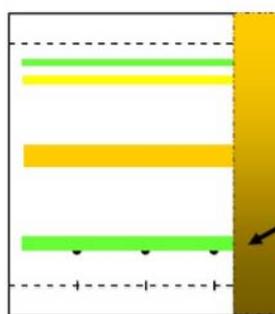
可用大极性溶剂预展开 2~3 cm

- Note: a. 展开之前要将溶剂吹干  
 b. 所用展开剂的极性较展小板的时候大

3) 显色

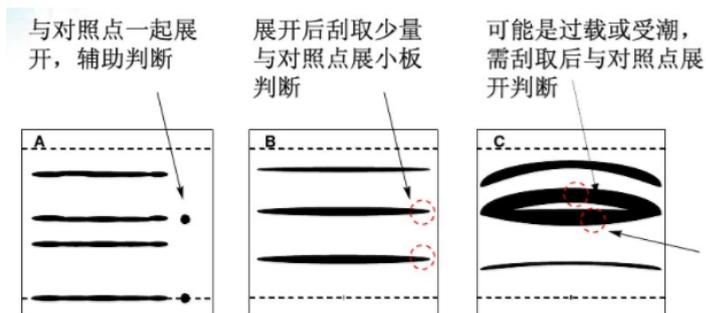


紫外不显色的样品



碘显色or  
其他显色剂

4) 疑似色带的确定



5) 刮板



Note: 刮板后, 在没有得到结论前, 不能轻易丢掉薄板。

6) 洗脱



Note: 洗脱剂应避免加入过多的甲醇, 以免产物中混有大量的硅胶。



北京慧德易科技有限责任公司

咨询电话：010-59812370/1/2/3

公司官网：www.prep-hplc.com

邮 箱：sales@prep-hplc.com

微信公众号：北京慧德易