Введение  
  
В данной работе рассмотрены физико-химические методы анализа веществ с целью выявления наиболее удобного способа определения карбонильной группы С=О в структуре кетонов. Предметом исследования является продукт конденсации циклогексанона-2-циклогексилиденциклогексанон, и полученные на его основе гидразоны.  
Для проведения исследования использованы методы ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии, хроматографии.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР  
  
1.1 Карбонильная группа в кетонах. 2-циклогексилиденциклогексанон  
  
Кетоны - органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединенную с двумя углеводородными радикалами. Общая формула для кетонов .  
Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp2-гибридизации. Углерод своими sp2-гибридными орбиталями образует 3 s-связи (одна из них - связь С–О), которые располагаются в одной плоскости под углом около 120° друг к другу. Одна из трех sp2-орбиталей кислорода участвует в s-связи С–О, две другие содержат неподеленнные электронные пары. p-Связь образована р-электронами атомов углерода и кислорода.  
Связь С=О сильно полярна. Ее дипольный момент (2,6-2,8D) значительно выше, чем у связи С–О в спиртах (0,70D). Электроны кратной связи С=О, в особенности более подвижные p-электроны, смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда. Карбонильный углерод приобретает частичный положительный заряд. Поэтому углерод подвергается атаке нуклеофильными реагентами, а кислород - электрофильными, в том числе Н+.[1]  
Продукты конденсации циклогексанона (ПКЦ), именуемые промышленниками как «дианон», образуется в процессе производства капролактама, на стадиях окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола. Смесь тяжелых кубовых остатков этих стадий – масло ПОД (продукты окисления и дегидрирования) является крупнотоннажным отходом. Механизм и пути образования ПКЦ рассмотрены в работе [2].

Продукт конденсации циклогексанона впервые выделен Валахом в 1896г [3]. Позднее было показано, что ПКЦ представляет собой ненасыщенный кетон состава С12Н18О. Этому соединению приписывали строение 2-циклогексилиденциклогексанона.   
В молекуле 2-циклогессилиденциклогексанона можно выделить два основных реакционных центра: карбонильную группу и двойную связь. Наличие этих фрагментов определяет химические свойства сопряжённого кетона.   
  
1.2 Производные карбонильных соединений - гидразоны  
  
Реакции карбонила обусловлены, во-первых, присутствием кратной связи, вызывающей образование продуктов присоединения, во-вторых, способностью кислорода в группе замещаться остатками: фенилгидразина с образованием гидразонов, гидроксиламина (оксимы), семикарбазида (семикарбазоны). Образование этих веществ (обыкновенно кристаллических) указывает на присутствие карбонила в исходных[1].   
В химической литературе гидразоны как самостоятельный класс органических соединений обычно не рассматриваются — их чаще всего относят к производным карбонильных соединений или кислот.  
Гидразоны моноалкил(или арил)гидразинов при конденсации с карбонильными соединениями образуют циклические и полимерные продукты, например:  
С6Н5СНО + H2NNH2 → C6H5CH=NNH2 + Н2О  
Атом кислорода замещается остатками гидразина, и при этом выделяются молекулы воды. Также протекают реакции и с кетонами.  
Взаимодействие гидразинов (главным образом фенил-, 2,4-динитрофенилгидразинов и семикарбазида) с альдегидами и кетонами используют для их идентификации. Она нашла применение также в синтезе гетероциклов и алкилгидразинов.

Исследование химических свойств и реакционной способности продуктов конденсации циклических кетонов проводилось параллельно с изучением их структуры. Был получен, выделен и охарактеризован ряд соединений на основе ПКЦ, среди которых следует в первую очередь отметить продукты реакций по карбонильной группе: замещенные и незамещенные гидразоны, азины, семикарбазоны, тиосемикарбазоны и оксимы.  
Для аналитического определения кетонов и их производных существует много разнообразных методик. Мы остановимся на одной из них: определение с 2, 4-динитрофенилгидразином.   
Общая аналитическая методика: готовят раствор 2 мл 2% 2,4-динитрофенилгидразина в 20% уксусной кислоте. Добавляют раствор кетона в 2 мл спирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 15 мин., затем охлаждают. Выпавший в осадок, гидразон, перекристаллизовывают из этанола. По выходу 2,4-динитрофенилгидразона вычисляют процент карбонильных соединений.  
Эта реакция относиться, вероятно, к наиболее изученным и успешно применяемым среди всех качественных реакций и методик получения производных кетонов, а также альдегидов. Почти все кетоны дают твёрдые нерастворимые динитрофенилгидразоны, поэтому необходимо проверять температуру плавления получаемых веществ, чтобы быть уверенным, что она отличается от температуры плавления самого 2,4-динитрофенилгидразина (198oС с разложением). Полученный гидразон следует перекристаллизовывать из таких растворителей, как этанол. Главное, чтобы сам растворитель не содержал активную карбонильную группу, иначе будут образовываться другие гидразоны.  
По окраске гидразонов можно сделать вывод о возможной структуре определяемого вещества. Если карбонильная группа не сопряжена с другой функциональной группой, то 2,4-динитрофенилгидразоны имеют жёлтую окраску. Если же есть сопряжение с двойной углеродной связью или с бензольным кольцом, то кристаллы имеют оранжевую или оранжево-краснуюокраску, только здесь следует учитывать, что и исходный ДНФгидразин имеют подобную окраску[4].  
С помощью фенилгидразина также можно определять наличие в составе определяемого вещества карбонильной группы, но образующийся фенилгидразон в некоторых количествах способен превращаться в растворе в изомерное азосоединение, и разделить продукты реакции становиться сложным.  
  
1.3 Физико-химические методы исследования  
  
Общее число ФХМА довольно велико. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие:  
1) Спектральные методы;  
2) Электрохимические методы;  
3) Хроматографические методы.  
В данной работе используются методы первой и третье группы, а именно ультрафиолетовая, инфракрасная спектроскопия и тонкослойная хроматография.  
К спектральным методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения (абсорбционные методы) или испускания(эмиссионные методы).  
Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр – совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Графически его можно изобразить в виде кривой, по оси абцисс которой отложена одна из величин, характеризующих энергию квантов (в методах молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ-области применяют длину волны, а в ИК-спектроскопии – волновые числа), а по оси ординат – интенсивность излучения, либо оптическую плотность А [5].

Для оптических спектров имеются общие законы поглощения излучения, дающие соотношение между величиной поглощения и количеством поглощающего вещества.  
Закон Ламберта-Бургера-Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя:   
А= εcl, где   
А-оптическая плотность ε - молярный коэффициент поглощения, л/моль\*см с – концентрация, моль/л l – толщина стенок кюветы, см  
Этот закон справедлив для любого метода абсорбционной спектроскопии. Так как связь между концентрацией и оптической плотностью прямо пропорциональна, то именно оптическая плотность является наиболее удобным аналитическим сигналом в спектроскопии. В соответствии с этим уравнением зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой, выходящей из начала координат.  
  
1.3.1 Ультрафиолетовая спектроскопия  
  
Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ-области основан на измерении поглощения света. Его измеряют путём сравнения интенсивности падающего на образец света и прошедшего сквозь него. Объектом данного метода являются растворы вещества в растворителе и сам растворитель, который является раствором сравнения.   
Поглощение в ближней УФ-области (400-200 нм) всегда связано с наличием ненасыщенных групп или атомов, несущих неподелённые пары электронов. Группа, которая приводит к поглощению, называется хромофором.  
Электроны, окружающие ядро, занимают энергетические уровни со строго фиксированной энергией. Орбиталь считается заполненной, если она содержит два электрона с противоположными спинами. Квант излучения проходящей частоты может возбудить переход одного электрона на более высокую орбиталь, которая имеет незанятое место. Переходами такого типа и объясняются УФ-спектры.  
Существенными элементами - хромофорами,- которые обуславливают наличие электронных спектров органических молекул, являются кратная связь и неподелённая электронная пара.   
Теперь более подробно рассмотри интересующий нас карбонильный хромофор.  
Если один или оба атома, связанные двойной связью, несут неподелённые пары электронов (С=О), то у них есть возможность для переходов n-π\*(этот тип перехода классифицируют как переход с переносом электрона, так как он включают миграцию заряда), они слабые, но являются характерными для спектров насыщенных альдегидов и кетонов. Если два хромофора сопряжены, то они поглощают при более длинных волнах, чем каждый их них в отдельности.   
Изолированная карбонильная группа характеризуется слабым поглощением около 300-320 нм и полосой средней интенсивности вблизи 190 нм [6,7].  
Спектральные исследования 2-циклогексилиденциклогексанона показали, что в его УФ-спектре имеется максимум поглощения при λмакс=254-258 нм [8], характерный для α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, величина экстинкции ε составляет 6500.  
После детального изучения поглощения вещества в ультрафиолетовой области, было произведено отнесение максимумов поглощения на основании правила Мак-Коннелла[6]. В УФ-спектре раствора 2-циклогексилиденциклогексанона в этаноле наблюдаются интенсивная полоса поглощения при 248 нм и краевое поглощение в области 193-205 нм. При замене этанола на гексан наблюдается смещение полос поглощения: пик 248 нм претерпевает смещение на 8 нм, а плечо 193-205 нм смещается в длинноволновую область. При этом наблюдается небольшой гиперхромный эффект (повышение интенсивности поглощения). Подобное явление позволяет отнести полосу 248 нм за счет π→π\* перехода сопряженной связи С=С, а коротковолновое плечо 193-205 нм за счет n→σ\* перехода карбонила.  
Отсутствие слабоинтенсивного длинноволнового максимума в области 300-320 нм, характерного для n→π\* перехода карбонильных соединений, можно объяснить «эффектом маскировки» данной полосы несравнимо более интенсивной 248 нм с ε = 1432, что характерно для сопряженных карбонильных структур.  
Поскольку поглощение у карбонила слабое и легко маскируется, то для характеристики чаще всего применяют более интенсивную полосу 2,4-динитрофенилгидразона. Характерные величины максимумов поглощения ДНФГ кетонов в СНСl3:  
Величина С=О  
λmax 365-368  
εmax 20 000-30 000  
  
Высокую интенсивность поглощения ДНФгидразонов можно использовать при изучении природных соединений , поскольку нерастворимый в воде гидразон часто получают в таких количествах, что выделение из него достаточного количества кетона просто становиться невозможным [6].  
Для молекул в растворах максимальная величина молярного коэффициента поглощения составляет порядка 105, минимальное значение оптической плотности – 0,010. Отсюда можно сделать вывод, что минимальное значение концентрации, определяемой данным методом при толщине слоя 1 см составляют – 10-7М. Поэтому метод молекулярной абсорбционной спектроскопии относится к среднечувствительным.  
Наиболее полезные для структурных исследований полосы имеют ε порядка 104. То есть чем выше значение молярного коэффициента поглощения, тем меньшие концентрации можно определять[5].

1.3.2 Инфракрасная спектроскопия  
  
ИК-спектр представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области 4000-400 см-1, которое появляется в процессе поглощения колебательной энергии молекулами.  
При обычной температуре химические связи в любой молекуле в силу её взаимодействий с соседними молекулами испытывают колебания. Поглощение молекулами энергии ИК-излучения, которое происходит ступенчато, увеличивает амплитуду этих колебаний. Это отражается на спектре в виде пиков. В них активны те нормальные колебания, которые вызывают изменение дипольного момента молекулы. Интенсивность полосы в ИК-спектре тем больше, чем сильнее меняется дипольный момент при данном нормальном колебании. У молекулы с ионными связями интенсивность полос поглощения будет максимальной.  
Молекула с N атомами должна иметь столько же степеней свободы, сколько их имеют все атомы вместе. Тогда общее число степеней свободы, которыми располагает молекула равно 3N, а оставшиеся степени свободы 3N – 6 относятся к колебательному движению. В линейных молекулах вращение происходит только совместно с определёнными колебаниями, поэтому для колебательного движения остаётся 3N – 5 степеней свободы. Таким образом, можно рассчитать количество основных пиков в спектре.   
Нормальные колебания подразделяют на валентные, характеризующие движение атомов по осям связей, и деформационные, при которых изменяются валентные углы . Частоты валентных колебаний значительно выше частот деформационных. В свою очередь валентные колебания бывают симметричные и асимметричные, а деформационные – ножничные, веерные, симметричные, маятниковые плоские, крутильные неплоские, асимметричные в зависимости от направления смещения ядер[5].  
Кроме основных частот в спектрах наблюдаются обертоны и составные частоты, но они проявляются в виде слабых полос. Обертоны соответствуют частотам, кратным какой-либо основной частоте, а составные частоты являются суммой или разностью двух различных фундаментальных частот. Иногда в спектрах могут проявляться интенсивные полосы, которые возникают в результате резонанса Ферми – это явление, которое наблюдается как кажущееся расщепление основной полосы, например С=О, на два пика, возникает вследствие распределение интенсивности между основной полосой и обертоном.   
Подготовку твердого образца осуществляют прессованием таблетки из галогенида щелочного метала(KBr), в которой содержится тонкодисперсионный образец(около 1 мг в 300 мг). Получается почти бесцветная таблетка. Захваченная вода часто дает в спектре полосы вблизи 3400 и 1600 см-1, в остальном полученный спектр является спектром самого вещества[6,7].  
ИК-спектры веществ регистрируются в виде кривых, по оси абцисс которых отложены волновые числа, а по оси ординат – пропускание Т,%.  
Валентное карбонильное поглощение С=О применяется наиболее часто из всех характеристических частот групп, которые используются в работах по определению структуры соединений. Поглощение карбонила почти всегда интенсивно (ε: 300-2000) и лежит в пределах области 1820-1620 см-1. На положение и интенсивность полос поглощения С=О в первую очередь влияет структура молекулы (её геометрия, масса атомов, связанных с карбонилом и т.д.)[6]. Высокая чувствительность карбонила к изменению ближайшего окружения связана с тем, что характеристическое колебание этой группы происходит не только с растяжением связи С=О, это групповое колебание, в котором принимают весьма существенное участие прилежащие углы и связи.  
В кетонах диапазон сокращается до 1775-1650 см-1, притом волновое число уменьшается с увеличением размере цикла в циклических соединениях. Например, у циклогексанона колебания карбонила лежит в области 1715см-1. При сопряжении с двойной связью полоса смещается до 1675 см-1 для α,β-ненасыщенных карбонильных соединений, при этом резко растёт её интенсивность вследствие резонанса Ферми из-за сопряжения с С=С (1650-1600см-1). Под влиянием карбонильной группы положение и интенсивность полос поглощения двойной связи также изменяются: частоты снижаются, интенсивность растёт и становиться немногим меньше интенсивности полосы карбонила[9].  
В ИК-спектре 2-циклогексилиденциклогексанона обнаруживается один из основных максимумов при 1670-1680 см-1 [10,11], отвечающий α,β-ненасыщенной структуре, и при 1610-1630 см-1, соответствующий колебанию двойной связи С=С.  
Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ. Каждому веществу присущ только ему свойственный набор полос, с помощью которого можно установить структуру вещества.   
Колебательную спектроскопию используют и для количественного определения органических веществ. Определение одного вещества базируется на основном законе светопоглощения закон Бугера-Ламберта-Бера. Величины молярных коэффициентов здесь не велики 103, пределы обнаружения веществ достаточно высоки 10-1-10%масс[5]  
  
1.3.3 Тонкослойная хроматография  
  
Хроматография – физический метод анализа, основанный на разделении веществ за счёт различных скоростей перемещения молекул. В основе хроматографических процессов лежат явления сорбции и десорбции.   
Тонкослойная хроматография (ТСХ) является разновидностью жидкостной хроматографии, в которой разделение веществ происходит на открытом слое адсорбента, а подвижной фазой является жидкость.  
Метод хроматографии в тонких слоях имеет ряд своих преимуществ: быстрота выполнения анализа, относительная простота метода, экономичность и универсальность. Метод используется для разделения и анализа микроколичеств веществ, качественной и количественной оценки примесей в продуктах пищевой и химической промышленности.  
Хроматографический процесс в тонком слое адсорбента обеспечивается динамическим передвижением подвижной фазы (растворитель) через стационарную неподвижную фазу (адсорбент) за счёт капиллярных сил. В результате передвижения смеси элюента и исследуемых веществ происходит разделение анализируемой смеси на компоненты, основанное на различной скорости их перемещения в слое адсорбента.[12]  
Основным в ТСХ является элютивный процесс независимого движения компонентов по пластине с постепенным размыванием хроматографических зон. Скорость определяется соотношением времен движения в токе элюента и удерживания за счёт сорбции. В конце процесса каждая зона проходит характерное расстояние.   
Пластины для ТСХ состоят из трёх элементов: подложка (стеклянные пластины, алюминиевая фольга), слой адсорбента и связующее (гипс, крахмал, силикаты щелочных металлов). Универсальным и наиболее распространённым адсорбентом для ТСХ является силикагель.  
К растворителю-элюенту предъявляют следующие требования: полная растворимость в нём всех компонентов пробы, относительная летучесть, низкое значение Rf, хорошая смачиваемость.  
Для нанесения проб используют различные тонкие капилляры. Пробу наносят на стартовую линию приблизительно в 1-1,5 см от края. Пластину помещают вертикально в хроматографическую камеру, на дно которой налит элюент. В качестве камеры можно использовать любой сосуд прямоугольной или цилиндрической формы. Через некоторое время, когда элюент достаточно высоко поднимется по пластине, но не дойдет до её верхнего края, пластину вынимают и дают ей высохнуть, отметив границу, до которой поднялся растворитель.  
Для проявления пластин используют следующую классификацию способов: 1) без применения химических реагентов, регистрация поглощения в области УФ и собственной флуоресценции веществ (с помощью введения в слой адсорбента индикаторов); 2) с применением химических реагентов – универсальные(концентрированные кислоты – серная, к которой можно добавить азотную кислоту или окислители(перманганат, дихромат калия), фосфорная, хлорная), специфические.  
Пары йода относят к универсальным реагентам. Пластину, после просушивания, ставят в йодную камеру, в которой находиться кристаллический йод и на 1-2 минуты оставляют там. После этого на пластине появляются коричневые пятна на бледно-жёлтом фоне. Количество пятен соответствует компонентам исследуемой смеси. Если пятно одно, значит вещество чистое. [13].  
В ТСХ важной характеристикой степени разделения веществ является величина Rf - отношение длины пробега вещества к длине пробега растворителя. Для того чтобы определить коэффициент удерживания Rf , нужно измерить расстояние от стартовой линии до центра пятна и до финишной линии, и подсчитать их отношение. Но Rf в ТСХ является относительной величиной и сильно зависит от условий эксперимента. Оно весьма просто характеризует положение пятна на пластине. Этот параметр не несёт никакой информации о хроматографическом процессе и о других «ограничивающих условиях», которые привели к полученному результату.  
В данной работе метод тонкослойной хроматографии использовали для оценки чистоты вещества и проверки его на наличие примесей.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ  
  
2.1 Синтез 2-циклогексилиденциклогексанона  
  
Метод 1. Отщепление метилатом натрия  
К 15 мл метанола СН3ОН в хорошо охлаждаемой колбе с обратным холодильником прибавили небольшими кусочками 1 г натрия. Получился мутный раствор метилата натрия. При образовании осадка его необходимо отфильтровать. К раствору добавили 3 г 2-[1-хлорциклогексил] циклогексанона, при этом раствор быстро поменял окраску на желтую. Колбу плотно закрыли пробкой и оставили на 15 часов при температуре -10° C. После этого реакционная смесь фильтруют и осадок – смесь продукта и хлорида натрия – растворяют в 10мл смеси метанол-вода 4:1, для полного растворения игольчатых кристаллов можно использовать нагревание до 30-40 °С. Теплый раствор фильтруется от хлорида натрия и охлаждается, при этом получается чистый продукт - 2-циклогексилиденциклогексанона.  
NaOН+ СН3ОН→СН3ОNa+Н2  
СН3ОNa+ + NaCl+ СН3ОН  
  
Метод 2. Отщепление спиртовой щёлочью - наиболее доступный метод  
В 40 мл 80 % этанола С2Н5ОН растворили при нагревании 4 г гидроксида натрия NaOН. К образовавшемуся в результате этой реакции этилату натрия добавили 10 г 2-[1-хлорциклогексил]циклогексанона. Раствор приобрёл желтоватую окраску и помутнел. После охлаждения в морозильной камере выпавший осадок отфильтровали. На фильтре были игольчатые кристаллы и осадок хлорида натрия NaCl. Для получения чистого вещества поставили перекристаллизацию в 10 мл этанола, предварительно отфильтровав не растворившийся в спирте хлорид натрия. Раствор поставили в морозильную камеру, плотно закрыв колбу пробкой. После охлаждения и фильтрации получили бесцветные игольчатые кристаллы 2-циклогексилиденциклогексанона. Выход: 35%.  
NaOН+ С2Н5ОН→С2Н5ОNa+Н2О  
С2Н5ОNa+ + NaCl+ С2Н5ОН  
  
Характеристики продукта реакции - 2-циклогексилиденциклогексанона:  
Тплав: 56 °С (теор. 57 °С)  
ИК (таблетка KBr) (см-1):   
2929 vs и 2853 s, 2656 vw, 1679 vs, 1621 s, 1442 m, 1282 s, 1213 m, 1123 m, 1066 m, 1003 m, 822 m.  
УФ (в гексане): 201,3 нм, ε=3230л/моль\*см ; 246,0 нм, ε=7370 л/моль\*см.  
ТСХ (элюент — толуол): Rf = 0,29.  
  
2.2 Синтез 2,4-динитрофенилгидразона 2-циклогексилиденциклогексанона  
  
Мы немного видоизменили методику, которая была приведена в литературе, для получения большего количества продукта.   
В 10 мл этанола С2Н5ОН при нагревании растворили 0,3 г (0,0015 моль) 2,4 – динитрофенилгидразина. Раствор приобрёл оранжевую окраску. Добавили 10 мл 20% уксусной кислоты CH3COOH и 0,27 г(0,0015 моль) 2-циклогексилиденциклогексанона. Раствор помутнел. Смесь нагрели в течение 15 минут на водяной бани, после чего поставили в морозильную камеру. После охлаждения в растворе выпали ярко-оранжевые кристаллы. Их отфильтровали и поставили на перекристаллизацию в 5 мл этанола. Теоретическая масса продукта 0,54 г. Выход: 76%.

+Н2О  
Характеристики продукта реакции - 2,4-динитрофенилгидразона 2-циклогексилиденциклогексанона:  
Тплав=105 °C  
ИК (таблетка KBr): 1501 m и 1517 m, 1589 s, 1616 vs, 2852 s и 2923 vs, 3110 vw, 3304 m.  
УФ (в этаноле): 373 нм, ε= 16009 л/моль\*см, А=0,360.  
ТСХ (элюент — толуол): Rf = 0,675.  
  
2.3 Синтез фенилгидразона 2-циклогексилиденциклогексанона  
  
Для получения фенилгидразонов следуют методике получения 2,4-динитрофенилгидразонов.  
В 10 мл этанола С2Н5ОН при нагревании растворили 0,2 г (0,0014моль) фенилгидразина с примесью соляной кислоты. Раствор приобрел жёлтую окраску. Добавили в эту смесь 0,1 г гидроксида натрия NaOН для нейтрализации НСl. Выпал осадок. Раствор отфильтровали. Провели осадок на наличие NaСl с помощью качественного реагента на хлориды нитрата серебра. Выпал белый творожистый осадок AgCl. Теперь в фильтрат добавили 10 мл 20% уксусной кислоты CH3COOH и 0,25 г (0,0014моль) 2-циклогексилиденциклогексанона. Смесь нагрели в течение 15 минут на водяной бани, после чего поставили в морозильную камеру. После охлаждения в растворе выпали оранжевые кристаллы. Их отфильтровали и поставили на перекристаллизацию в 5 мл этанола. Теоретическая масса продукта 0,371 г. Выход 54%.  
+Н2О  
  
Характеристики продукта реакции - фенилгидразона 2-циклогексилиденциклогексанона:  
Тплав=62 °C  
ИК (таблетка KBr): 1590 m, 1630 w, 2857 m, 2930 vs, 3326 m.  
УФ (в этаноле): 325 нм, ε= 18220 л/моль\*см, А=0,645.  
ТСХ (элюент — толуол): Rf = 0,494.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ  
  
Спектральные свойства 2-циклогексилиденциклогексанона и его 2,4-динитрофенилгидразона давно известны в литературе, но чтобы проверить сходимость данных, нами были тщательно изучены УФ-спектры и ИК-спектры (для идентификации вещества, определения его структуры), а также для установления чистоты индивидуальных соединений проведена тонкослойная хроматография на пластинках "Sorbfil", проявляли их с помощью паров йода, в качестве элюента использовался толуол.  
После получения 2-циклогексилиденциклогексанона проверили его на содержание примесей с помощью метода тонкослойной хроматографии. На пластине отчётливо проявилось одно пятно (Rf = 0,29), что говорит о чистоте продукта реакции, отсутствии примесей.  
В УФ-спектре 2-циклогексилиденциклогексанона (Приложение №1) в гексане наблюдается два максимума поглощения. Первый максимум находиться на 246,0 нм, А=0,575. По закону Ламберта-Бургера-Бера рассчитали значение молярного коэффициента поглощения: ε=7 370 л/моль\*см. Это поглощение электронного перехода π→π\*. Второй максимум, это краевое поглощение, приходиться на 201,3 нм, значение оптической плотности А=0,252, ε=3230л/моль\*см. Это коротковолновое плечо относят к переходу карбонила n→σ\*. Максимум поглощения, соответствующий n→π\* электронному переходу, не удалось обнаружить в районе λ=320-330 нм. Это связано с "эффектом маскировки" более сильной полосой 240 нм.  
В ИК-спектре 2-циклогексилиденциклогексанона (Приложение №4) наблюдаются следующие основные характеристические полосы (отнесение производилось с помощью справочников по ИК-спектроскопии [14,15]) :  
υ, см-1 (таблетка KBr) Отнесение  
2929, vs st C-H при алифатической CH2  
2853, s st C-H при алифатической CH2

2656, vw комбинационное колебание C-H в 6-членном цикле  
1679, vs st C=O, сопряженное с двойной связью  
1621, s st C=C, рост интенсивности за счет резонанса Ферми при сопряжении с карбонильной группой  
1442, m δ C-H при насыщенном фрагменте CH2  
  
Следует обратить особое внимание на полосы поглощения st C=O и st C=C, которые подвержены взаимному влиянию друг другу. Полоса карбонила, которая обычно в кетонах находиться в районе 1715 см-1, смещена на 1679см-1, что вызвано сопряжением с двойной связью, полоса которой, в свою очередь, имеет более высокую интенсивность из-за резонанса Ферми при сопряжении с карбонильной группой.  
После получения гидразонов 2-циклогексилиденциклогексанона проверили их на наличие примесей с помощью ТСХ. На пластине отчётливо проявилось по одному пятну пятно (Rf =0,675- для ДНФгидразона и Rf = 0,494 – для фенилгидразона), что говорит о чистоте полученных продуктов.  
Трудность получения фенилгидразона заключается в том, что фенилгидразин менее активен в реакциях с сопряженной карбонильной группой, а необходимая для катализа кислота также ускоряет реакцию конденсации кетона. Если проводить реакцию с PhNHNH2•HCl, выделяющаяся соляная кислота приводит к быстрому изменению окраски раствора на темно-фиолетовую, при этом образование фенилгидразона не происходит.  
В УФ-спектрах гидразонов (Прилложения№2 и Приложение №3) присутствуют следующие максимумы поглощения:

Соединение УФ-спектроскопия Тплав, °C  
Растворитель λмакс, нм А ε, л/моль\*см   
2,4-динитрофенилгидразон этанол 373 0,360 16009 105  
фенилгидразон этанол 325 0,645 18220 62  
  
Следует отметить, что полученные нами данные немного не соответствуют литературным - λmax =365-368 нм, а εmax =20 000-30 000 л/моль\*см (в СНСl3). Возможно, это связано с тем, что мы использовали другой растворитель – этанол (нижняя граница пропускания – 210 нм, а у СНСl3 – 245 нм), а также из-за сопряжении карбонила в кетоне с двойной углеродной связью, из-за чего вполне возможно смещения максимума поглощения.  
В ИК-спектре 2,4-динитрофенилгидразона 2-циклогексилиденциклогексанона (Приложение №5) наблюдаются следующие основные характеристические полосы:  
υ, см-1 (таблетка KBr) Отнесение  
832 δ N-H  
1501, m st as NO2   
1517, m st as NO2  
1589, s st C=С  
1616, vs st C=N  
2852, s st C-H при алифатической CH2  
2923, vs st C-H при алифатической CH2  
3110, vw st ar С-H в бензольном кольце  
3304, m st N-H

В ИК-спектре фенилгидразона 2-циклогексилиденциклогексанона (Приложение №6) присутствуют :  
υ, см-1 (таблетка KBr) отнесение  
1590, m st C=N  
1630, w st C=С  
2857, m st C-H при алифатической CH2  
2930, vs st C-H при алифатической CH2  
3326, m st N-H  
  
На основании ИК-спектров можно говорить о том, что структура полученных нами соединений полностью подтверждается.

4 ВЫВОДЫ  
  
Экспериментально получен 2-циклогесилиденциклогексанон, на его основе синтезированы 2,4-динитрофенилгидразон, фенилгидразон, которые проверены на индивидуальность с помощью тонкослойной хроматографии и идентифицированы УФ- и ИК-спектроскопией.  
Для качественного определения карбонильной группы С=О наиболее подходит метод инфракрасной спектроскопии, так как, во-первых, поглощение карбонила почти всегда интенсивно и для кетонов лежит в области 1775-1650 см-1, во-вторых, для этого метода нет необходимости переводить твёрдое вещество в раствор, в-третьих, не требуется больших количеств продукта. Но величины молярных коэффициентов здесь не велики (≈103), поэтому для количественного определения следует использовать ультрафиолетовую спектроскопию. Этот метод удобен тем, что максимальная величина молярного коэффициента поглощения составляет порядка 105, а минимальное значение определяемой концентрации вещества при толщине слоя 1 см составляют -10-7 М. Чем выше значение молярного коэффициента поглощения, тем меньшие концентрации можно определять.  
Изолированная карбонильная группа характеризуется слабым поглощением около 300-320 нм, характерного для n→π\* перехода карбонильных соединений, и полосой средней интенсивности вблизи 190 нм.  
Но часто наблюдается отсутствие слабоинтенсивного максимума в области 300-320 нм и это можно объяснить «эффектом маскировки» данной полосы несравнимо более интенсивной. Поэтому для определения карбонильной группы наиболее целесообразно использовать интенсивную полосу поглощения гидразонов исследуемых кетонов на промежутке 320-375 нм со значениями экстинкции 15 000-20 000 л/моль\*см.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ  
  
1. Интернет-ресурс: http://www.xumuk.ru  
2. Овчинников В. И., Ручинский В. Р. Производство капролактама. М.: Химия. 1977.  
3. Хюккель В. // Теоретические основы органической химии. Т. 2. Л.: ОНТИ ГОСХИМИЗДАТ. 1934.   
4. Шрайнер Р. Идентификация органических соединений. - Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 704с., ил.  
5. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Т2. – М.: Высш. шк.;2002. – 494с., ил.  
6. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967.  
7. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ : Пер. с англ. М.: Мир, 1992. – 300 с., ил.  
8. Ганина В.И., Ивчер Т.С., Померанцева Э.Г., Переплётчикова Е.М., Зильберман Е.Н. // Заводская лаборатория. 1964. – т.XXX, №5. – с.541-542.   
9. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в орг.химии.- М., Высш.шк, 1971. – 264 с, ил.  
10. Wenkert E., Bhattacharya S.K., Wilson E.M. // J. Chem. Soc. 1964. – 5617.  
11. Hozak M., Munk P. // Collect. Czechosl. Chem. Comm. 1959 – 24. – P. 3024.  
12. Кибардин С.А. Тонкослойная хроматография в орг. Химии. – М.: Химия, 1978. – 128с., ил.  
13. Сакодынский и др. Аналитическая хроматография. – М.: Химия, 1993. – 464с., ил.  
14. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений.Таблицы спектральных данных. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.: ил.  
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1965.

ПРИЛОЖЕНИЯ  
Приложение №1:   
УФ-спектр 2-циклогексилиденциклогексанона  
  
Приложение №2:   
УФ-спектр фенилгидразона 2-циклогесилиденциклогексанона  
  
  
тут правда без графиков

Приложение №3:  
УФ-спектр 2,4- динитрофенилгидразона 2-циклогесилиденциклогексанона  
  
  
Приложение №4  
ИК-спектр 2-циклогексилиденциклогексанона  
Приложение №5  
ИК-спектр фенилгидразона 2-циклогесилиденциклогексанона  
Приложение №6  
ИК-спектр 2,4- динитрофенилгидразона 2-циклогесилиденциклогексанона  
Последние приложения представлены далее в виде отдельных вкладок.