

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

020100.62 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Медицинская и фармацевтическая химия»

(наименование профиля, специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ
РЕАГЕНТАМИ»

Студент(ка)

Л.В.Дубкова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А.Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой, д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » 2016г.

Тольятти 2016 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

Утверждаю: _____
(подпись)

Зав. кафедрой Г.И. Остапенко

« ___ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студентке Дубковой Лидии Васильевне

1. Тема бакалаврской работы «Изучение реакционной способности циклических непредельных кетонов с азотсодержащими нуклеофильными реагентами»

2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы июнь 2016 года

3. Исходные данные к бакалаврской работе литература по теме исследования

4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов): Введение, литературный обзор, результаты и их обсуждение, экспериментальная часть, заключение, список литературы.

5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала презентация

6. Консультанты по разделам не предусмотрены

7. Дата выдачи задания на выполнение бакалаврской работы ноябрь 2015 года

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

Глухов П.А.

Задание принял к исполнению

(подпись)

Дубкова Л.В.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

Утверждаю: _____
(подпись)

Зав. кафедрой_Г.И. Остапенко

«___» _____ 20__ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Дубковой Лидии Васильевны

по теме: Изучение реакционной способности циклических
непредельных кетонов с азотсодержащими нуклеофильными реагентами

| Наименование раздела работы | Плановый срок выполнения раздела | Фактически й срок выполнения раздела | Отметка о выполнен ии | Подпи сь руково дителя |
|---|---|---|--|---|
| Подбор литературных источников и написание раздела «Литературный обзор» | 07.04.2016 г. | 07.04.2016 г. | | |
| Выполнение экспериментальной части работы | 02.05.2016 г. | 02.05.2016 г. | | |
| Написание раздела «Экспериментальная часть» | 11.05.2016 г. | 11.05.2016 г. | | |
| Написание остальных разделов | 14.05.2016 г. | 14.05.2016 г. | | |
| Верстка работы, проверка научным руководителем | 15.05.2016 г. | 15.05.2016 г. | | |

| | | | | |
|--|----------------------------|---------------|--|--|
| Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ» | 27.06.2016 г. | 27.06.2016 г. | | |
| Верстка и переплетение пояснительной записки | Первая неделя июня 2016 г. | 1.06.2016 г. | | |
| Оформление демонстрационного материала и устного доклада | За пять дней до защиты ВКР | 20.06.2016 г. | | |

Руководитель бакалаврской работы

Задание принял к исполнению

(подпись)

(подпись)

Глухов П.А.

Дубкова Л.В.

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа изложена на 42 страницах, включает в себя 6 таблиц и 9 рисунков. Список литературы представлен 61 источником.

Объектами исследования в настоящей работе являются продукты димеризации и олигомеризации циклогексанона. Так называемый дианон – продукт димеризации - представляет собой два изомера : 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанон и 2-(циклогексиден)циклогексанон.

На основе реакции между циклогексаноном и циклогексаном выполнен синтез α,β - и β,γ -непредельных кетонов. Строение синтезированных веществ подтверждено анализом ИК. Продукты 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанон и 2-(циклогексиден)циклогексанон могут представлять интерес как вещества, обладающие широким спектром активности.

Целью работы является получение и идентификация продуктов взаимодействия непредельных кетонов с азотсодержащими нуклеофильными реагентами.

В литературном обзоре проанализирован механизм альдольно - кротоновой конденсации циклогексанона, рассмотрены различные способы получения изомеров дианона.

В экспериментальной части приводятся объекты и методики проводимых синтезов.

В обсуждении результатов анализируются полученные данные. Оптимально подобран механизм для получения продуктов димеризации и олигомеризации циклогексанона.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ | 9 |
| ВВЕДЕНИЕ | 10 |
| 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 11 |
| 1.1. Механизм альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона | 11 |
| 1.1.1. Механизм в отсутствие катализатора..... | 11 |
| 1.1.2. Альдольно - кетоновая конденсация в присутствии соляной | 13 |
| кислоты | 13 |
| 1.1.3 Альдольно - кетоновая конденсация в присутствии основания | 13 |
| 1.2. Различные способы получения дианона с использованием катализаторов | 14 |
| 1.2.1. Синтез с использованием безводного CuCl_2 в качестве катализатора | 14 |
| 1.2.2. Способы получения циклических кетонов с помощью $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/\text{УФ}$ -системы | 15 |
| 1.2.3. Алкилирование кетонов | 16 |
| 1.2.4. Способ получения 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанона путем конденсации циклогексанона с использованием макропористой ионнообменной смолы..... | 17 |
| 1.2.5. Авто-конденсация циклогексанона и метилциклогексанона под очень высоким давлением..... | 18 |
| 1.3. Реакционная способность продуктов альдольно – кетоновой конденсации..... | 19 |

| | |
|---|----|
| 1.3.1. Восстановление продуктов альдольно-кетоновой конденсации..... | 19 |
| 1.3.2. Фотохимическая реакционная способность реакции цис-2,6-ди(1-циклогексенил)циклогексанона в растворе и кристаллах | 20 |
| 1.3.3. Присоединение бис-нуклеофилов к α,β -ненасыщенным кетонам | 22 |
| 1.4. Области применения продуктов альдольно – кетоновой конденсации циклогексанона. | 23 |
| 1.4.1. Глубокое гидрирование ((2-циклогексиден)циклогексанона и (2-циклогексилен)циклогексанона)..... | 23 |
| 1.4.2. Применение в реакции Норриша типа I и Норриша – Янга типа II | 24 |
| 1.4.3. Получение трис-аннелированных бензолов..... | 26 |
| 1.4.4. Применение мезопористого TiO_2 в качестве катализатора в реакциях алкилирования | 27 |
| 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ | 29 |
| 2.1. Синтез 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона и 2-(циклогексиден)циклогексанона | 29 |
| 2.2. Синтез реакционной смеси с динитрофенилгидразином | 31 |
| 2.3. Синтез 1-([1,1'-би(циклогексиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона | 33 |
| 2.4. Синтез 1-([1,1'-би(циклогексиден)]-2-илиден)-2-фенилгидразона | 35 |
| 2.5. Синтез (<i>E</i>)-[1,1'-би(циклогексиден)]-2-оксима..... | 36 |
| 3.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 38 |
| 3.1.Реагенты, оборудование и объекты исследования | 38 |

| | |
|--|----|
| 3.2.Методики экспериментов..... | 38 |
| 3.2.1.Синтез исходных соединений..... | 38 |
| 3.2.3.Выделение димерных продуктов | 39 |
| 3.2.4. Синтезы с выделенным димерным продуктом альдольно- кратоной конденсации..... | 40 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 41 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 42 |
| Приложения | 49 |

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Lewatite SPC – Макропористая ионообменная смола

CHNA – 2-(1- циклогексенил)циклогексанон

Amberlite IR 120 – Ионообменная смола

RSE – Радикальная стабилизирующая энергия.

ВЭЖХ – Высокоэффективная жидкостная хроматография

УФ – Ультрафиолетовое излучение

Кбар – килобар, внесистемная единица измерения давления, примерно равная одной атмосфере

Ph – фенил

ДНФГ – 2,4-динитрофенилгидразин

ВВЕДЕНИЕ

Широкий научный интерес представляют α,β -непредельные кетоны. Наиболее изученными являются реакции непредельных кетонов (енонов) с бис-нуклеофилами. Такие продукты могут обладать широким спектром биологической активности, проявляют оптические свойства, а также используются в синтезе полимеров.

В данной дипломной работе в качестве объектов исследования выбраны сопряженные и несопряженные непредельные циклические кетоны на основе циклогексанона.

В результате кротоновой автоконденсации циклогексанона образуется смесь продуктов димеризации и тримеризации. Продукты димеризации (так называемый дианон) циклогексанона представляют собой два изомера : 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанон и 2-(циклогексиден)циклогексанон.

В качестве азотсодержащих бис-нуклеофилов были выбраны гидразин, гидроксилламин и их замещенные аналоги. Продукты данных реакций могут быть использованы как промежуточные реагенты в синтезе биологически-активных веществ.

Цель работы – получение и идентификация продуктов взаимодействия непредельных кетонов с азотсодержащими нуклеофильными реагентами.

В соответствии с целью выделены следующие задачи работы:

- Подобрать оптимальную с точки зрения удобства выделения продуктов методику синтеза димеров и тримеров циклогексанона.
- Выделить и идентифицировать исследуемые непредельные кетоны.
- Выделить, идентифицировать и охарактеризовать продукты нуклеофильного присоединения к непредельным кетонам.
- Определить возможность совместного синтеза непредельных кетонов с нуклеофильными агентами.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Объектами исследования являются продукты димеризации циклогексанона (так называемого «дианона»): 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанон и 2-(циклогексилиден)циклогексанон.

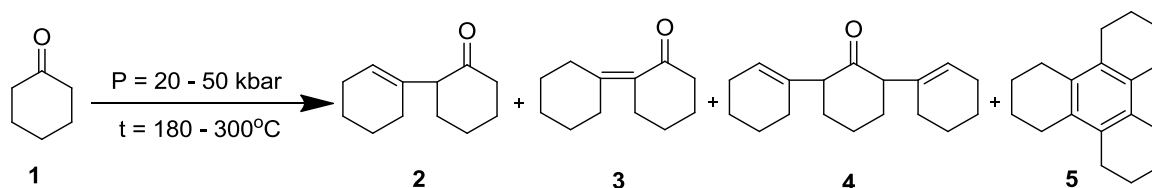
Изомеры дианона обладают высокой реакционной способностью и являются промышленно используемыми химическими продуктами. Их используют в качестве модифицирующего агента для эпоксидных смол, пластификаторов, и сшивающего агента для полимеров. Другое практическое применение димеры циклогексанона находят при получении орто-фенилфенола, который используется в качестве консерванта и в качестве носителя для окрашивания синтетических волокон. Научный интерес представляют реакции изомеров дианона с бис-нуклеофилами с образованием различных продуктов, в том числе гетероциклических структур, которые могут обладать биологической активностью.

1.1. Механизм альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона

1.1.1. Механизм в отсутствие катализатора

В работе [1] описывается механизм альдольно-кетоновой конденсации циклогексанона (схема 1) без использования катализатора, при высоком нагревании и давлении. При самоконденсации циклогексанона **1** образуется смесь продуктов: 2-циклогексинилциклогексанон **2**, 2-циклогексилидинциклогексанон **3**, 2,6-дициклогексенилциклогексанон **4** и додекагидротрифенилин **5** [2].

Схема 1



Конденсация циклогексанона по данному методу происходит в жидкой фазе.

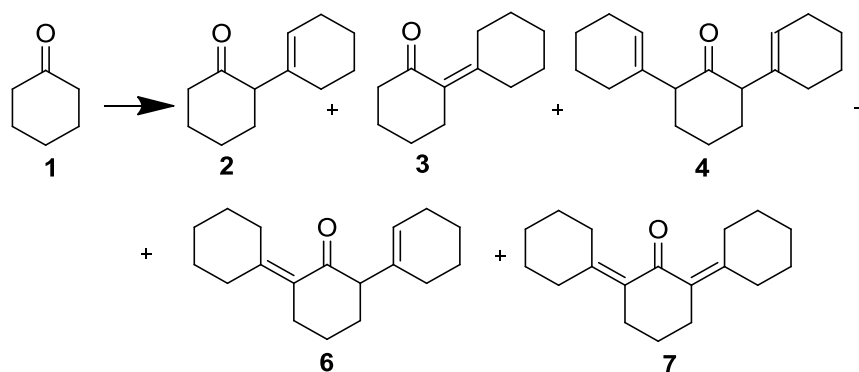
Выход соединений **2**, **4** и **5**, которые были получены авторами по методике [1] составляет 60%.

Авторами [2] обнаружено, что в первую очередь образуется продукт 2-циклогексинилциклогексанон **2**, а затем данное соединение **2**, реагируя с циклогексаноном приводит к получению соединений 2,6-дициклогексенилциклогексанон **4** и додекагидротрифенилин **5**. Самоконденсация при высоком давлении осуществляется аналогично конденсации при атмосферном давлении.

В случае если целью автоконденсации циклогексанона являются тримерные продукты, применима методика, описанная авторами [1].

Продукты конденсации циклогексанона C_{12} и C_{18} были получены по методике, описанной в источнике [1]. Альдольно-кетоновая конденсация описана схемой 2 в соответствии с методом Я. Плешака (схема 1) [1].

Схема 2



Перегонка реакционной смеси, методика которой описана авторами в источнике [2], дала в виде двух основных фракций смесь C_{12} енонов (**2** и **3** - 14%) и смесь C_{18} диенонов (**4,6,7** - 74%) [3]. Наличие сопряженных изомеров подтверждено данными УФ спектроскопии [1, 4]. Соотношение изомеров **2** и **3** составляет 7:1 [3].

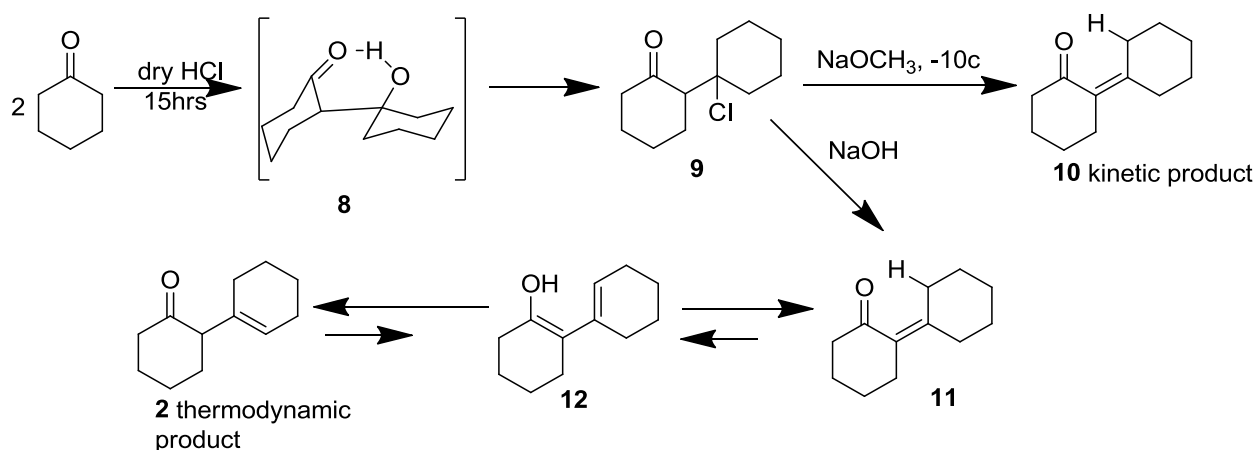
Выделение цис-2,6-ди(1-циклогексен-1-ил)циклогексанона **4** от продуктов с более высокой температурой кипения упрощается благодаря его кристалличности. Данное выделение было подробно описано авторами в

методике [3]. Таким образом, порция диенона **4** была получена при температуре 190°C, с общим выходом 33% [5].

1.1.2. Альдольно - кротоновая конденсация в присутствии соляной кислоты

Для синтеза, который предложен в источнике [6] была выполнена подготовка и характеристика α , β и β , γ - ненасыщенных кетонов **10**, **2** (схема 3). Ненасыщенный кетон **10** был получен авторами [6]. В результате этого синтеза Нозратом и соавторами [6] преднамеренно был получен несопряженный кетон **2**.

Схема 3



В результате другого эксперимента авторами [7] был получен сопряженный кетон **10** (схема 3) [7] при взаимодействии с NaOCH₃ при -10°C.

1.1.3 Альдольно - кротоновая конденсация в присутствии основания

В результате альдольно – кротоновой конденсации циклогексанона в качестве продукта образуется дианон [8] (Схема 4).

По данному механизму образуются изомеры дианона в промышленных масштабах окислением циклогексана при получении капролактама (Схема 5) [9].

В качестве побочного продукта образуется X-масло, которое содержит

40-60% изомеров дианона [9].

Схема 4

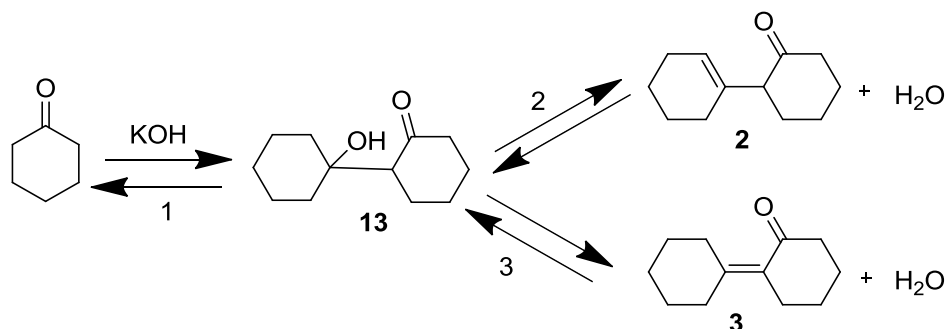
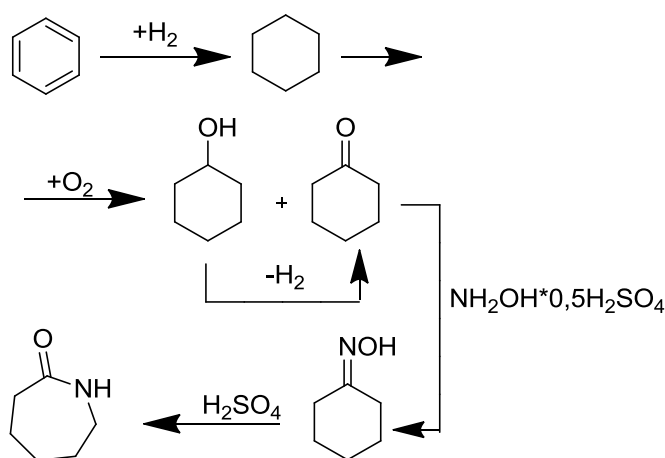


Схема 5



Из X-масла промышленными катализаторами можно выделить модели и фракции дианона.

1.2. Различные способы получения дианона с использованием катализаторов

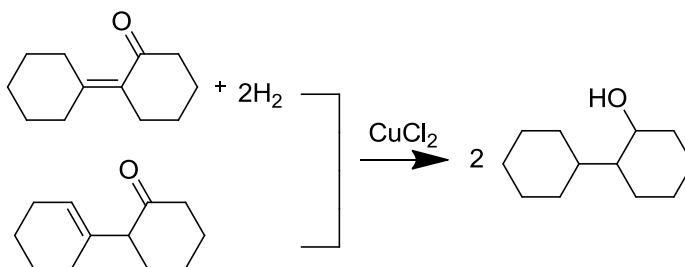
1.2.1. Синтез с использованием безводного CuCl₂ в качестве катализатора

Синтетический подход включает в себя избыточную конденсацию предварительно сформированных енонов, таких как бициклогексалидин-2-он, бициклогексил-1-ен-2-он и бициклопенталидин-2-он в присутствии циклопентанона и циклогексанона с использованием безводного CuCl₂ в качестве катализатора.

Хлорид меди (II) (CuCl₂) часто используется в качестве окислительного

реагента [10] переноса электрона и может также участвовать в самоконденсации кетонов [11].

Схема 6



На этом этапе рассматривалось, в результате конденсации кетонов, таких как циклопентанон и циклогексанон в присутствии ненасыщенных кетонов, которые используются в источнике [6], в присутствии каталитического количества безводного CuCl_2 . Эти реакции приводят к получению продуктов, которые упоминаются в источнике [6].

1.2.2. Способы получения циклических кетонов с помощью $\text{W}(\text{CO})_6/\text{CCl}_4/\text{УФ}$ -системы

Облучение $\text{W}(\text{CO})_6$ первоначально приводит к координационно ненасыщенному промежуточному продукту $\text{W}(\text{CO})_5$ (Схема 7), который координирует кетон на второй стадии (Схема 8) [12].

Схема 7

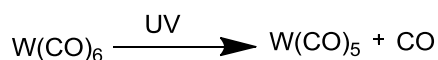
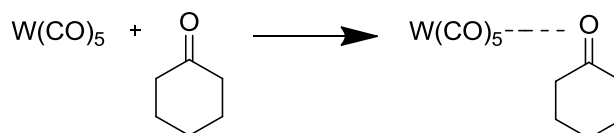


Схема 8



Добавление CCl_4 к системе приводит к получению CHCl_3 и C_2Cl_6 радикальных реакций (Схемы 10, 11) и продукту **14** (Схема 11).

Схема 9

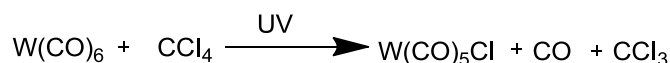


Схема 12, очень похожа на хорошо известные реакции типа Виттига органических карбонильных соединений с алкилиденowymi комплексами Шрок-типа [13].

Схема 10

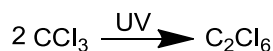


Схема 11

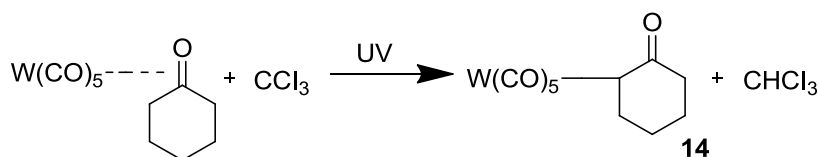
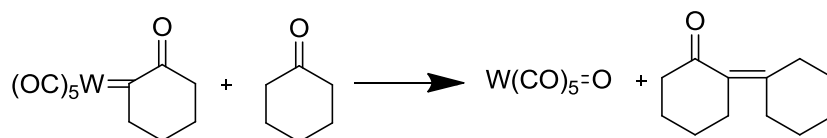


Схема 12



W-алкильный комплекс, описанный в схеме 11, может дать предлагаемые карбены с помощью отщепления α -атома водорода аналогично формируемым инициативным карбенам в реакциях метатезисных олефинов [14].

1.2.3. Алкилирование кетонов

В альдольной конденсации, взаимодействие между двумя альдегидами или кетонами с образованием еналя в соответствующий енол, является одним из наиболее полезных реакций для формирования новых углерод-углеродных связей в органическом синтезе [15]. Многие материалы оказались способны катализировать эту реакцию, в том числе функционализированные мезопористые кремнеземы [16] и кислые основы [17].

Как видно из статьи [18], мезопористый TiN может эффективно действовать в качестве катализатора для альдольной конденсации. Следует отметить, что даже в относительно суровых условиях реакции, реакционные

смеси относительно простые [18].

1.2.4. Способ получения 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанона путем конденсации циклогексанона с использованием макропористой ионнообменной смолы

2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанон получают путем конденсации циклогексанона с использованием макропористой ионообменной смолы, такой, как Lewatite SPC или аналогичной ей при температуре не выше 125°C, при условии, что степень конверсии поддерживается ниже 50%, предпочтительно ниже 35%. Методика синтеза подробно описана в источнике [19] с выходами продукта выше, чем 95%.

Одним из способов применения 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанона (сокращенно и далее именуемых СННА) может быть дегидрогенизирование в орто-фенил-фенол, который полезен в качестве консерванта [19].

Клейн и соавторы [19] получили СННА согласно немецкому патенту. С помощью этой методики выходы составляют лишь 80% от теоретически возможного выхода. Дурр [19] утверждает, что конденсация циклогексанона к СННА при температуре 130° - 140°C происходит только с низким выходом, порядка 20%, если используется коммерчески доступный ионообменник известный как ионнообменная смола Amberlite IR -120.

Вопреки публикации Дурреса [19], опубликован патент Японии № 7041,377 ссылаются на соответствующее преобразование с использованием той же ионнообменной смолы Amberlite IR 120 и температурой 130° - 135°C, что получается соответствующий выход 97,5%. Французский патент номер 2186456, в свою очередь упоминает существенный недостаток способа, в соответствии с японской патентной публикацией, что оптимальный диапазон температур от 130°- 135°C является фактически выше, чем максимально допустимая рабочая температура катионообменных смол, которые в практике приводят к высокой стоимости производства. В соответствии с этим, авторы данного патента рекомендуют использование более низкой температуры 80°

- 110°C и давления 60-200 миллиметров ртутного столба, с одновременной отгонкой реакционной воды. Даже при использовании пониженного давления, достигается выход не более 90% [19].

1.2.5. Авто-конденсация циклогексанона и метилциклогексанона под очень высоким давлением

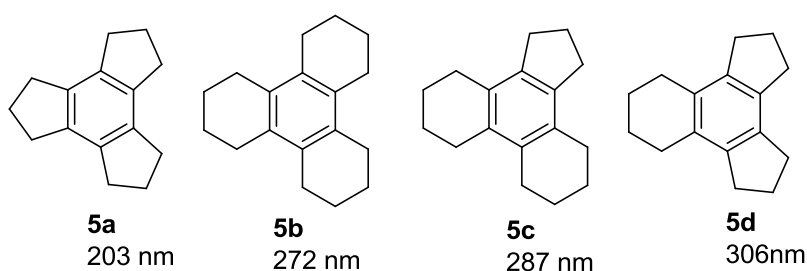
Самоконденсацию циклогексанона и его метилзамещенные производные исследованы подробно авторами в источнике [20] при давлениях 20-50 кбар и температурах 160-300°C без растворителя и / или катализатора. Было установлено, что 2-циклогексенилциклогексанон **2**, 2-циклогекселидинциклогексанон **3**, 2,6-дициклогексенилциклогексанон **4** и додекагидротрифенилин **5** были получены автоконденсацией циклогексанона.

Эта конденсация происходит в жидкой фазе, и продолжается через серию альдольных конденсаций с последующей дегидратацией.

Кетоны имеют гораздо более низкую реакционную способность по сравнению с альдегидами [20]. Для реакции конденсации кетонов, циклогексанона, характерны реакции при высоком давлении. Конденсация циклогексанона была осуществлена под давлением до 5 кбар в отсутствие катализатора и ускорялась при увеличении давления [21, 22].

Ранее УФ исследования доказали наличие углового напряжения колец бензола путем изучения структуры **5a**, 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроциклобута[e]-а-индацен, 1,2,3,4-дициклобута[5,6]циклопентабензол и 1,2,3,4,5,6-гексагидротрициклобута[a, c, e]бензол [23].

Схема 13



Было обнаружено, что длины чередующихся связей оказались пренебрежимо малы (менее 0,025 Å) и был сделан вывод о том, что бензольное кольцо остается ароматическим [3]. Ультрафиолетовые спектры трис-аннилированных бензолов **5b**, **5c** и **5d** (записанные в этилацетате), особенно интересны. Существует общее увеличение λ_{max} с увеличением количества 5-членного аннелированного кольца, присоединенного к бензольным кольцам до тех пор, пока одно из колец аннелирует еще 6-членное (схема 13) [8].

1.3. Реакционная способность продуктов альдольно – кротоновой конденсации

1.3.1. Восстановление продуктов альдольно-кротоновой конденсации

Все реакции, являются селективными в отношении продуктов с эритросвязями между циклогексильными кольцами, диастереоселективностью в диапазоне от 66 до 97%. Конфигурации всех продуктов были однозначно присваиваемыми корреляции с [1, 1'-бициклогексил]-2,2'-дионон и эритро-, эритротрикетон [21], конфигурация которого была определена с помощью рентгеновской кристаллографии. Диастереоселективность этих гидроборанов и связанных с примерами из литературы может быть объяснена образованием переходной структуры модели Хоука.

Гидроборирование, оказалось чрезвычайно полезным в стереоселективном синтезе сложных органических молекул [24]. Хорошая стереоселективность может быть достигнута либо путем энантиоселективной реакций оптически активных боранов с ахиральными алкенами [25] или по диастереоселективному гидроборированию хиральных алкенов [26]. В последнем случае, стереоселективность может быть либо как "циклической" или "ациклической", в зависимости от того, что активная двойная связь и хиральный центр расположены в кольце. Циклическая стереоселективность

часто высока, потому что полярная функциональная группа или стерический барьер ограничен по отношению к диастереограням двойной связи. Классификация диастереоселективных алкенов либо как циклических или ациклических не в полной мере учитывает различные возможные конформационные отношения между взаимодействующими центрами в циклических алкенах. Циклическая диастереоселективность более точно описана как "межкольцевая", так как реактивная группа и хиральный центр находятся в одном кольце. В качестве альтернативы, могут существовать два типа "экстракольцевого" отношения. В них либо двойная связь или хиральный центр находится за пределами кольца (экзоциклической), что приводит к очень разной диастереоселективности [27]. И, наконец, когда углерод-углеродная двойная связь и хиральный центр расположены в отдельных кольцах может привести к "межкольцевой" диастереоселективности [28, 29].

1.3.2. Фотохимическая реакционная способность реакции цис-2,6-ди(1-циклогексенил)циклогексанона в растворе и кристаллах

Отщепление α -атома водорода преобладает над разрывом углерод-углеродной связи в α -положении в растворе и в твердом состоянии фотохимии цис-2,6-ди(1-циклогексенил) циклогексанона **14**.

1,3-ацильные сдвиги и оксади- π -метан продукты перегруппировки возможны для β,γ -ненасыщенного хромофора, для эффективной внутримолекулярной абстракции аллильного γ -пероксида и наблюдаются небольшие количества α -расщепления и декарбонилирования. Механизм реакции Норриш типа II и селективность образования продукта были проанализированы с точки зрения структурной информации, полученной с помощью анализа дифракции рентгеновских лучей.

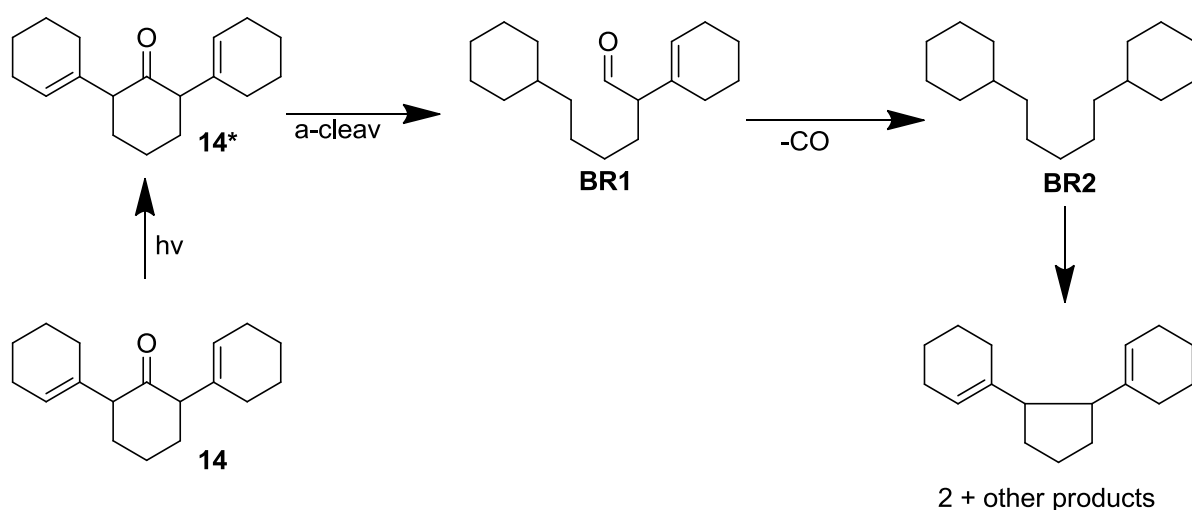
На основе термодинамических параметров, связанных с процессами возбуждения и диссоциации энергии связи, авторы утверждали [30], что кетоны с α -заместителями, имеющие радикально - стабилизирующие

энергии (RSE) больше, чем примерно 12 ккал/моль, подвергаются последовательному α -расщеплению (Норриш типа I) [31] и декарбонилированию для формирования радикальных пар и бирадикалов, даже находясь в твердом состоянии [30, 32].

В соответствии с этой гипотезой, в источнике [32] сообщается о реакции кристаллических кетонов с арил [33, 34], карбонил [35], циано [36], и кетальными [37] заместителями γ - их α -углеродов. Следовательно, радикальные пары и бирадикалы образованные таким образом реагируют с стереоспецифической комбинацией, чтобы сделать новую σ -связь между бывшими α -углеродами для того, чтобы стать пригодным методом для создания связей между стерическими центрами. В источнике [30] упоминается о растворе и твердом состоянии фотохимии *цис*-2,6-ди(1-циклогексенил)циклогексанона **14** в качестве модельной системы для изучения влияния α -виниловых групп (схема 14).

С радикально - стабилизирующей энергией 15-18 ккал/моль, [38] α -виниловые группы, облегчают α -отщепление и декарбонилирование реакции с образованием аллил-стабилизированных бирадикальных промежуточных BR1 и BR2 (схема 14).

Схема 14



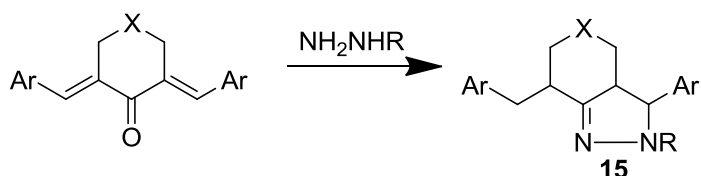
Тем не менее, β,γ -ненасыщенные кетоны [39] также подвергаются эффективным 1,3-ацил сдвигам, оксади- π -метан перегруппировкам, и

фотоциклизации Янга с помощью абстрагирования γ -пероксида (схема 14) [40, 41].

1.3.3. Присоединение бис-нуклеофилов к α,β -ненасыщенным кетонам

Ненасыщенные кетоны подвергаются гетероциклизации с образованием гексагидроиндазолов **15** [42].

Схема 15



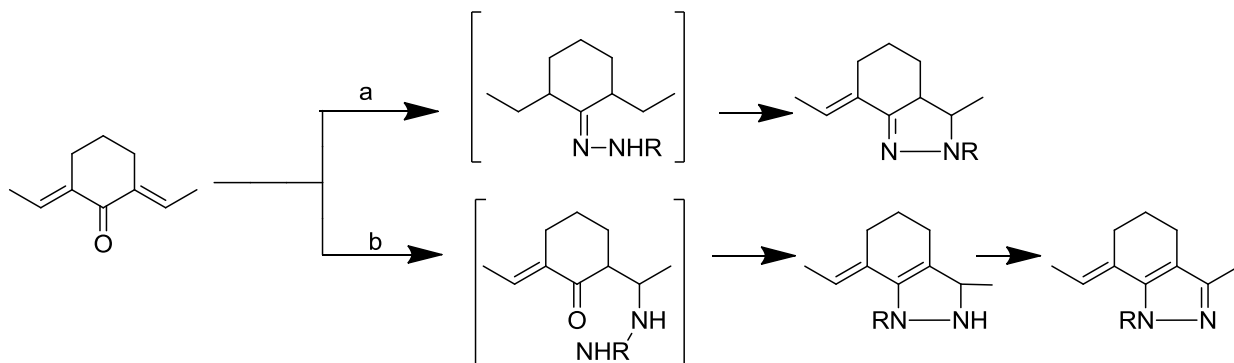
Где, X = CH₂, S, NH, NMe, NCH₂OH, N(CH₂)₂Ph, N(CH₂)₂Ac, NAc, NC(O)Et, NC(O)NH₂, NC(O)NHMe, NC(=NH)NH₂;

R = H, Me, Prⁿ, Buⁿ, (CH₂)₂OH, CH₂CF₃, Ac, (CH₂)₂NMe₂, (CH₂)₃NMe₂;

Ar = Ph, 2-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-OMeC₆H₄, 3,4-(OMe)₂C₆H₃, 4-NMe₂C₆H₄, 3,4-(OCH₂O)C₆H₃, 1- и 2-нафтил, Fu, Th, 2-Пу.

В статье [43] описан пример синтеза гексагидроиндазолов из бис(арилметилен)циклогексанонов и метилгидразина в условии микроволновой активации.

Схема 16



В источниках [44], [45], [46] авторы считают что гексагидроиндазолы образуются через гидразольный интермедиат с последующим замыканием пятичленного кольца (путь на схеме 16, 2-а). В источниках [47], [48]

авторами упоминается, что при использовании замещенных гидразинов ($R=Ph, Pr^n$) вследствие стерических факторов зафиксированы минорные изомерные индазолы – продукты присоединения по Михаэлю первичной аминогруппы (путь на схеме 16, 2-b). Последние легко ароматизируются, переходя в тетрагидроиндазолы.

1.4. Области применения продуктов альдольно – кротоновой конденсации циклогексанона.

1.4.1. Глубокое гидрирование ((2-циклогексиден)циклогексанона и (2-циклогексилен)циклогексанона)

Эти продукты, содержащиеся в отходах производства капролактама, до насыщенного спирта, 2-циклогексилциклогексанона, могут быть использованы в синтезе эфиров пластификаторов для полимерных композиций [9].

В настоящее время, производители капролактама предпочитают продавать отходы без соответствующей обработки в качестве сырья для выделки кож, олифа и ингибитора коррозии. Этот способ является менее дорогостоящим, и позволяет утилизировать вредные отходы.

В то же время соединения, которые образуют состав X-масла, может быть исходным материалом для производства важных продуктов с высокой добавленной стоимостью, что позволяет компенсировать инвестиции в их производство.

В России и за рубежом проблема химического восстановления была исследована многими: методы гидролитического разложения дианона, выделенного из X-масла при $T > 400^\circ\text{C}$ и давлении до 100 атм с получением циклогексанона были запатентованы во Франции, Германии, и России [49-52]. Основным недостатком этих процессов является их высокое энергопотребление. В работе [59] была предложена методика синтеза ароматических углеводородов из X-масла каталитическим крекингом при

атмосферном давлении, но в этом случае образуется большое количество не идентифицированных соединений и выделение отдельных продуктов является очень сложным. Таким образом, разработка методики обработки X-масла по-прежнему является актуальной проблемой [9].

1.4.2. Применение в реакции Норриша типа I и Норриша – Янга типа II

С особым интересом в энергетике, которая доминирует над фотохимическим декарбонилированием кетонов (реакция Норриша типа I), было обнаружено, что кетоны, обладающие α -/ α' -заместителями, при условии радикальной стабилизирующей энергии (RSE) примерно 12-15 ккал/моль подвергаются декарбоксилированию в твердом состоянии [60, 55]. Генерирование радикалов и радикальных пар в твердом состоянии может привести к высокой селективности рекомбинации, с сохранением стереохимии из предшественника кетона. Таким образом, реакция может быть использована в качестве синтетического инструмента путем простой модификации α -/ α' -заместителей, которая расщепляет карбонильную группу и генерирует новую углерод-углеродную связь [60].

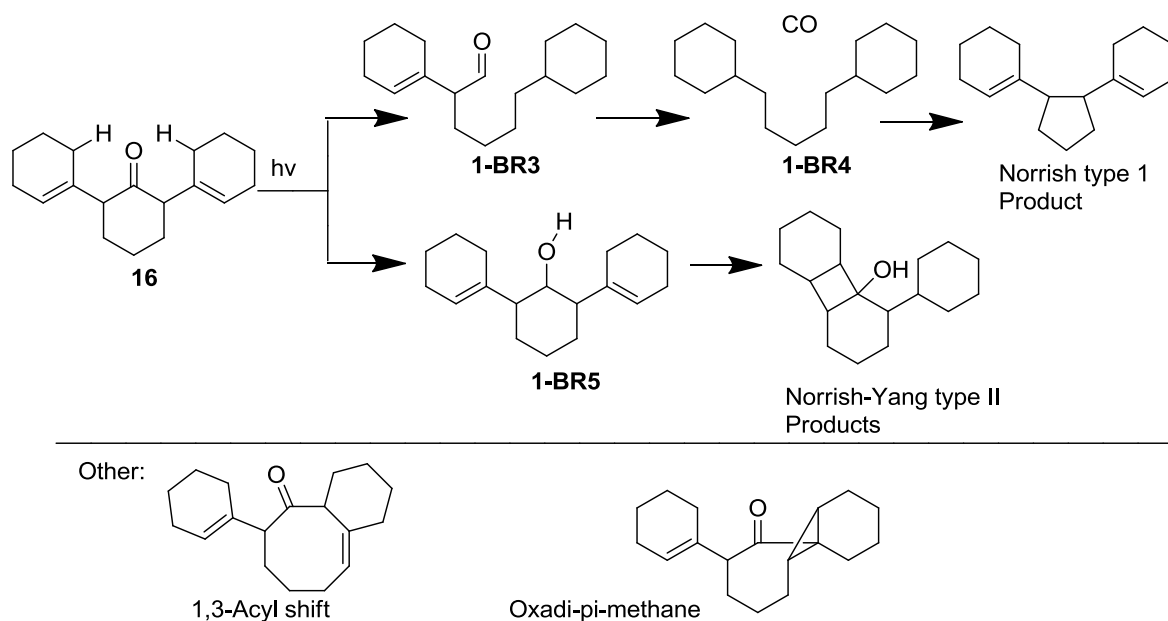
С целью изучения факторов, которые контролируют фотохимическую реакционную способность в твердом состоянии, α -/ α' -дициклогексилкарбодиимид кетон **16** был выбран для изучения потенциальной конкуренции между реакциями Норриша тип I и Норриша - Янга тип II (Норриш - Янг) и с другими потенциальными мостиковыми реакциями которые характеризуют α , β -ненасыщенные кетоны [39], такие как 1,3-ацильный сдвиг и окса- π -метан перегруппировки (Схема 17).

Кроме того, кетон **16** представляет собой кристаллическое соединение [2], которое пригодно для корреляций в твердом состоянии.

Кетон **16** имеет две виниловые группы в α -/ α' -положениях, которые потенциально могут стабилизировать приблизительно 21 ккал/моль бирадикала генерируемого после расщепления и декарбонилирования [50]. Это значение находится в пределах 12-15 ккал/моль. Кроме того, кетон также

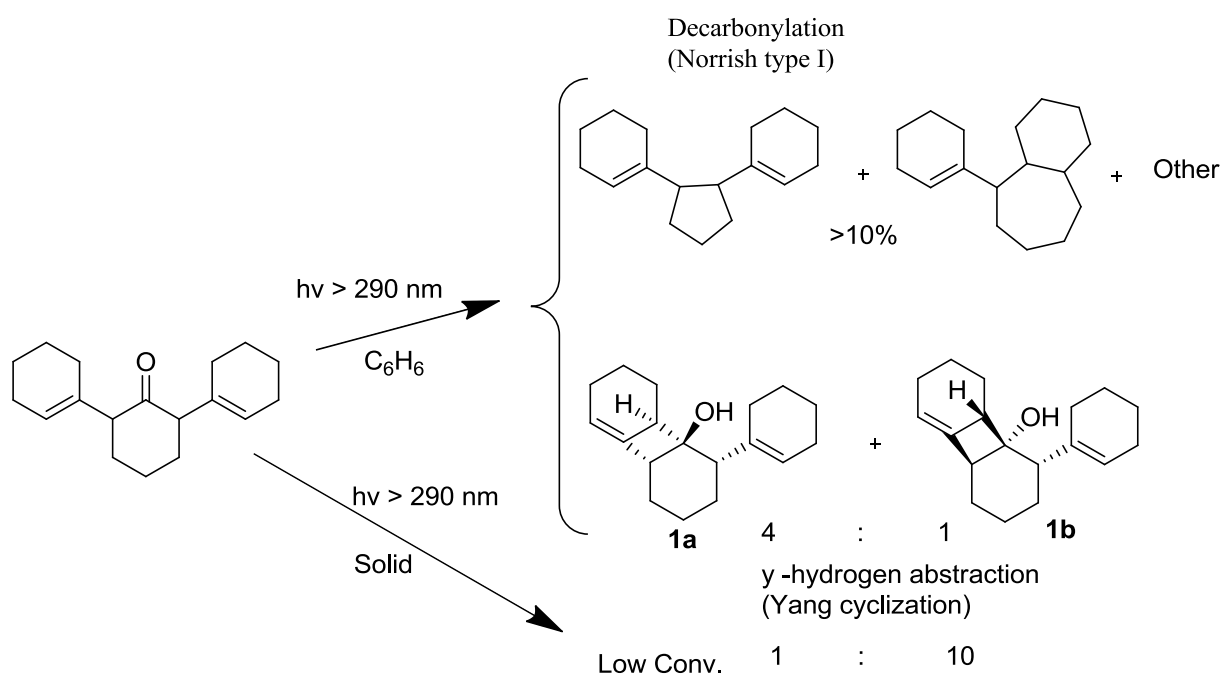
имеет аллильные водороды в С-положении, что делает его чувствительным к реакции Норриша -Янга типа II [51].

Схема 17



С помощью нескольких фотохимических вариантов, доступных для соединения **16**, было сосредоточено внимание на вычислительном исследовании реакций Норриша типа I и Норриша-Янга типа II в триплетном возбужденном состоянии [52].

Схема 18



В растворе бензола, при фотолизе **1** образуется смесь продуктов, в котором преобладает циклизация Норриша-Янга с выходом 90%. Продукты декарбонирования присутствуют в небольших количествах <10%. Циклизация продуктов Норриша-Янга **5a** и **5b**, присутствует в массовом соотношении 4: 1 (Схема 18).

Кампос с соавторами отметили, что низкий уровень конверсии фотолиза **1** в твердом состоянии, не дал каких-либо продуктов декарбонирования, и лишь продукты циклизации были сформированы в противоположном соотношении, чем наблюдалось в растворе. При высокой степени превращения, отношения сходились к 1:1 из-за распада кристаллической решетки.

Рентгеноструктурный анализ **1** показал конформацию, которая благоприятна для реакционной способности реакции Норриша типа II, в соответствии с параметрами, описанными Шеффером [54].

1.4.3. Получение трис-аннелированных бензолов

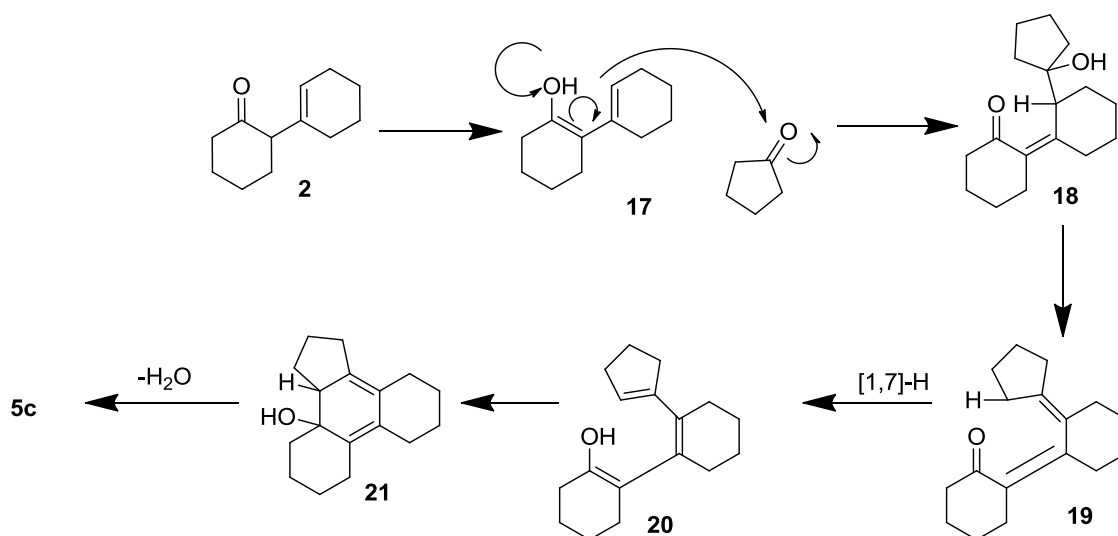
Существует несколько подходов к синтезу симметричных и несимметричных трис-аннелированных бензолов. Тем не менее, все эти методы включают либо несколько шагов или используют очень устойчивые исходные материалы [59]. Основная модификация против других зарегистрированных последовательностей является возникновение легкой начальной конденсации с образованием продуктов, которые получены по методике [23] с последующим созданием двух других циклов в конце последовательности. Соединения **5a** и **5b** могут быть получены двумя способами, которые описаны в источниках [59, 23]. Первый способ заключается в добавлении нескольких процентов КДС содержащих в своем составе **5b**. Вторым способом является метод конденсации.

На первой стадии осуществлялась подготовка реагентов.

Тот факт, что оба эксперимента приводят к успешному синтезу **5a** и **5b**, позволило предположить, что механизм подготовки **5c** и **5d** проходил через

аналогичную последовательность. Далее енол **17** взаимодействует с другими молекулами циклопентанона чтобы получить нестабильный кетоспирт **18**. Обезвоживание **18** приводит к получению ненасыщенного кетона **19**. Благоприятно согласованная [1,7]-H перегруппировка **19** приводит к образованию триенола **20**. Перициклическая реакция после обезвоживания **21** приводит к синтезу **5c** (схема 19) [6].

Схема 19



Ди- и три- анионы этих трис - аннилированных бензолов, были использованы в качестве лигандов в получении сэндвичевых комплексов с переходными металлами [60].

1.4.4. Применение мезопористого TiO_2 в качестве катализатора в реакциях алкилирования

В источнике [61] были протестированы пористые материалы в качестве катализаторов на прямом алкилировании кетонов со спиртами в аналогичных условиях. В статье [61] приведены некоторые результаты.

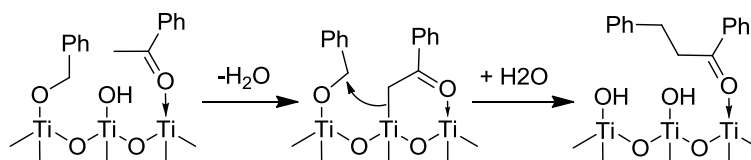
Как можно видеть, большое разнообразие кетонов может быть алкилировано из умеренных до высоких выходов при выбранных условиях. Продукты, полученные с использованием TiN в качестве катализатора являются, в большой степени, α,β -ненасыщенными кетонами или

альдегидами. Это подтверждает, что TiN, способен катализировать это алкилирование аналогично Nb₂O₅. Тем не менее, в данном случае продукты реакции значительно чище, чем в случае оксида ниобия. Сфера спиртов, которые могут быть использованы в качестве электрофилов в этих условиях, ограничивается производными бензилового спирта в то время как диапазон полезных кетонов гораздо шире.

Мезопористый TiO₂, был в качестве эталонного образца, не только оказался активным для того же типа реакций, но показал более широкую сферу применения. Он также был в состоянии содействовать алкилированию многочисленных кетонов с менее активными электрофилами, такими как алифатические спирты или даже вторичные спирты.

Вопреки тому, что наблюдается с оловом, насыщенные продукты алкилирования были использованы, а в некоторых случаях даже в качестве основного продукта. Сравнение может быть проиллюстрировано алкилированием ацетофенона с бензильным спиртом. С одной стороны Фишер и соавторы получили 1,3-дифенилпропан-1-он с выходом TiN 90%, с другой стороны 1,3-дифенилпропан-1-он, с выходом TiO₂ 95%. Это свидетельствует о том, что, помимо механизма дегидрирования-конденсации, происходящей в катализе TiN, TiO₂ также способен катализировать другой процесс, с получением насыщенных соединений. Предполагаемый механизм этого процесса включает в себя сопутствующее депротонирование кетона и активации спирта, как это показано на схеме 20.

Схема 20



Это было бы очень похоже на механизм постулированному Санчес и др коллег, для мезопористых ZrO₂ при катализе гидроформилирования алкенов и алкинов [15, 16].

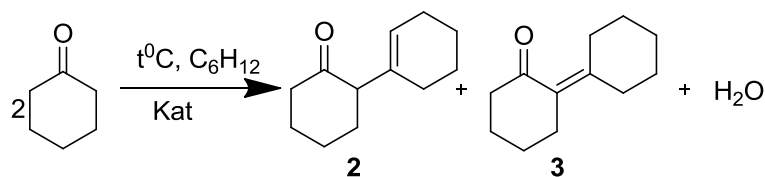
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

2.1. Синтез 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона и 2-(циклогексилиден)циклогексанона

Объектами исследования в настоящей работе были 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанон **2** и 2-(циклогексилиден)циклогексанон **3**. Из описанных в литературе методов синтеза соединений **2** и **3**, наиболее удобным и приемлемым является альдольно – кротоновая конденсация циклогексанона.

Кетоны **2** , **3** синтезировались из циклогексанона в среде циклогексана при температуре в присутствии катализатора (цеолита). Альдольно – кротоновая конденсация циклогексанона проводилась по известной методике (Схема 21).

Схема 21



Синтезированные соединения **2** и **3** представляют собой жидкости с характерным запахом.

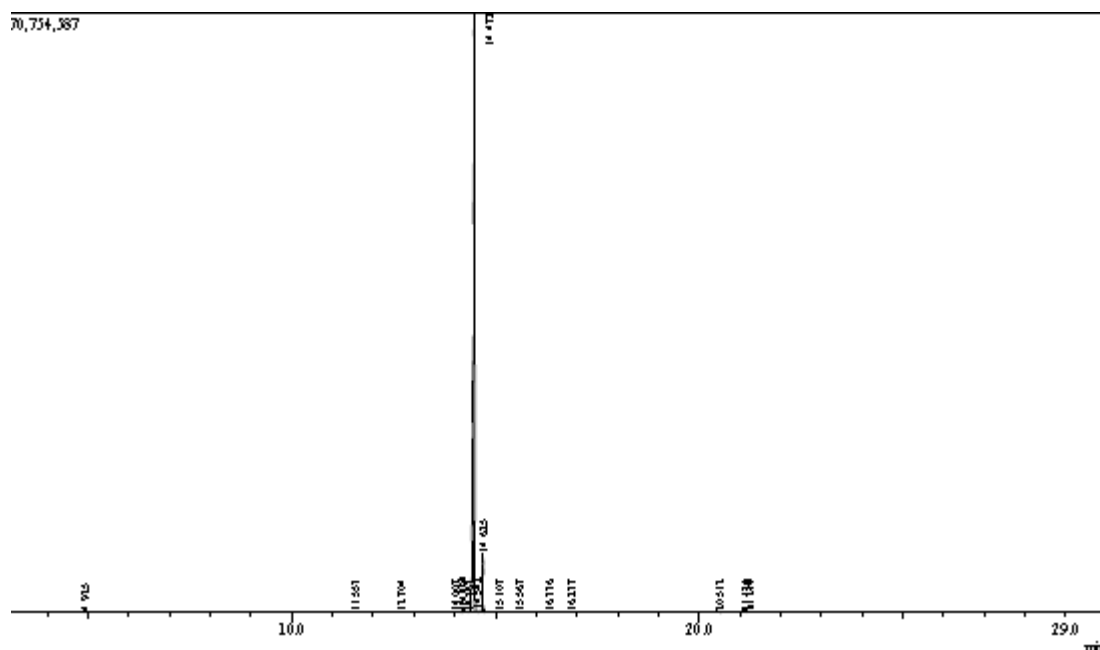


Рисунок 1 – Газовый хромато-масс спектр соединений **2** и **3**

По данным газового хроматомасс спектра (Приложение А1) получили выходы продуктов: 92,75 % - 2-(1-циклогексен-1-ил)циклогексанон **2** и 5,86 % - 2-(циклогекселиден)циклогексанон **3**. Структура продуктов димеризации циклогексанона подтверждена результатами данного анализа.

Таблица 1 – Данные по газовому хроматомасс спектру **2** и **3**

| Пик | Вр.удерж | Площадь | Площадь, % | Имя |
|-----|----------|-----------|---------------|----------------------------------|
| 8 | 14,478 | 177640985 | 92,75 | 2-(1-циклогексенил)циклогексанон |
| 10 | 14,685 | 11231914 | 5,68 | 2-(циклогекселидин)циклогексанон |

Состав пробы из полученной реакционной смеси проверяют методом ВЭЖХ.

По данным ВЭЖХ анализов построили таблицу 2 данных.

Таблица 2 – Данные о хроматографическом анализе

| Наименование | Вр.удерж, мин | Площадь, % | λ , нм |
|---------------------------------|---------------|------------|----------------|
| Циклогексанон | 2,44 | | 285 |
| Дианон | 2,077 | | 285 |
| Реакционная смесь | | | |
| Дианон | 1,989 | 47,23 | 285 |
| Циклогексанон | 2,441 | 35,405 | 285 |
| Неидентифицированные компоненты | 3,613 | 16,12 | 285 |

На основе расчетов по приложениям Б1, Б2 и Б3 получили выходы реагентов в процентах.

Дианон = 47,23 %

Циклогексанон = 35,405 %

Неидентифицированные компоненты = 16,12 %

Исходя из полученных процентов рассчитали моли реагентов.

Дианон = $47,23 / 178 \text{ г/моль} = 0,265 \text{ моль} * 2 = 0,5306 \text{ моль}$ исходного циклогексанона

Циклогексанон = $35,405 / 98 \text{ г/моль} = 0,361 \text{ моль}$

Неидентифицированные компоненты = $16,12 / 258 \text{ г/моль} = 0,062 \text{ моль} * 3 =$

= 0,187 моль исходного циклогексанона

Исходный циклогексанон = 0,5306 + 0,361 + 0,187 = 1,0786 моль

Исходя из полученных значений исходного циклогексанона
рассчитываем степень превращения и селективность реагентов.

$X = 1,0786 - 0,361 / 1,0786 = 0,665 * 100\% = 66,5\%$ - циклогексанон

$S_1 = 0,5306 / 1,0786 - 0,361 = 0,739 * 100\% = 73,9\%$ - продукты
димеризации

$S_2 = 0,187 / 1,0786 - 0,361 = 0,2605 * 100\% = 26,05\%$ - продукты
тримеризации (предположительно)

2.2. Синтез реакционной смеси с динитрофенилгидразином

Реакцию проводили с 2г(0,009 моль) реакционной смеси и 1,8 г (0,009 моль) 2,4-динитрофенилгидразина в этиловом спирте при нагревании.

Схема 22

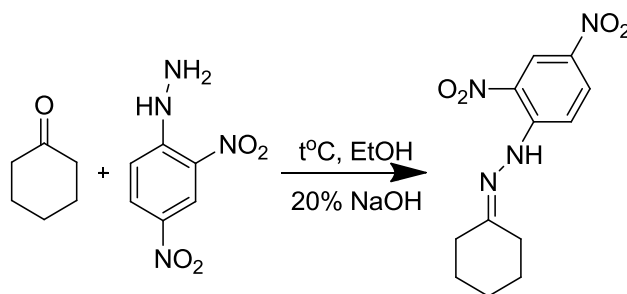


Схема 23

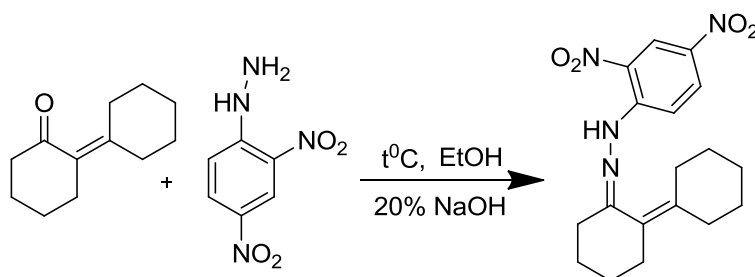
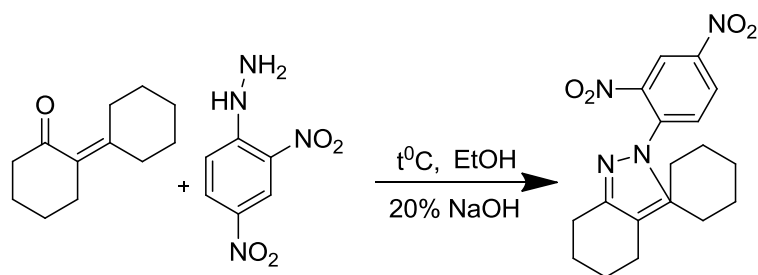


Схема 24



После проведения синтеза отделили кристаллы и получили два слоя, один из которых, содержал кристаллы и второй, который содержал маточник. Слои анализировали на газовом хроматомасс спектре и получили результаты:

Кристаллы содержали (Приложение А2) 94,45% - (2,4-динитрофенил)гидразон-циклогексанона.

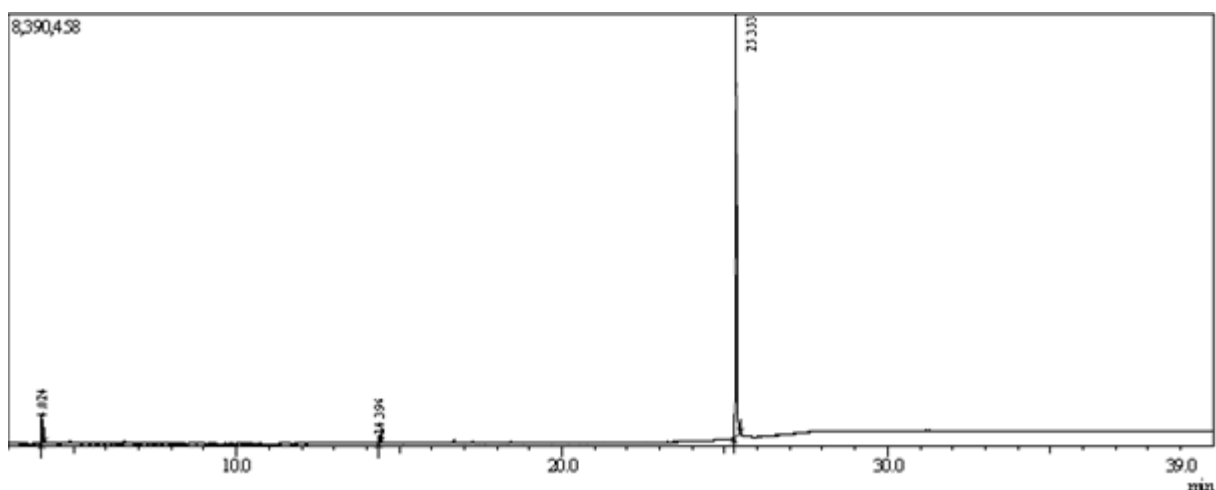


Рисунок 2 - Газовый хроматомасс спектр кристаллов 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона

Таблица 3 - Данные по газовому хроматомасс спектру кристаллов 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона

| Пик | Вр.удер. | Площадь | Площадь, % | Имя |
|-----|----------|----------|---------------|--|
| 2 | 14,396 | 285224 | 1,39 | 2-циклогекселидин циклогексанон |
| 3 | 25,353 | 19373510 | 94,45 | (2,4-динитрофенил)гидразон цилогексанон |

Второй слой содержал (Приложение А3): 48,02% - (2,4- динитрофенил) гидразон-циклогексанона, 28,44% - (2,4-динитрофенил)гидразон-пропаналь и 19,37 % - непрореагировавший ДНФГ.

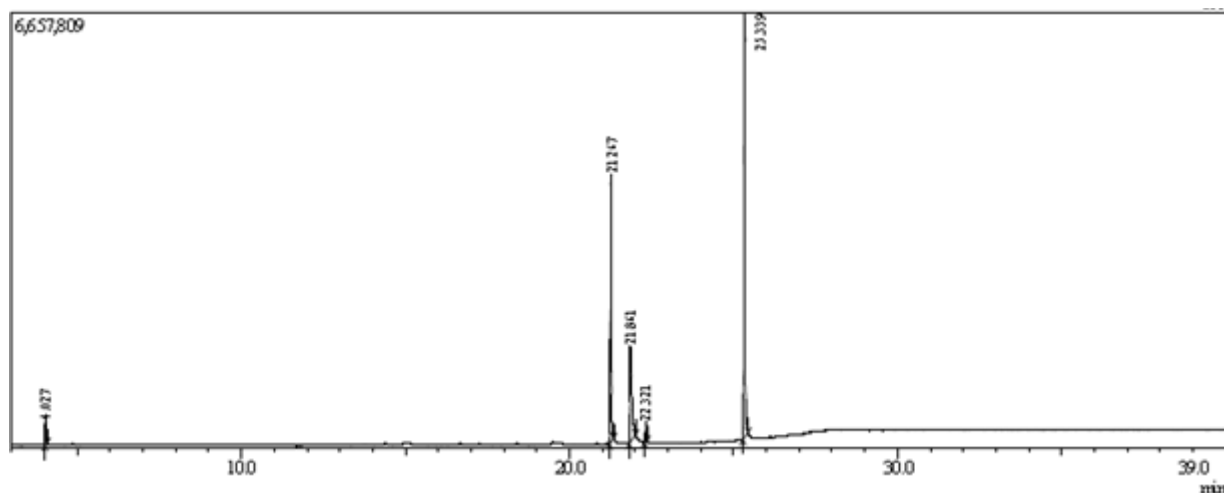


Рисунок 3 - Газовый хроматомасс спектр маточника 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона

Таблица 4 - Данные по газовому хроматомасс спектру маточника 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона

| Пик | Вр.удер. | Площадь | Площадь % | Имя |
|-----|----------|----------|-----------|--|
| 2 | 21,267 | 8081801 | 28,44 | (2,4-динитрофенил)гидразон пропаналь |
| 3 | 21,861 | 5504735 | 19,37 | (2,4-динитрофенил)гидразин |
| 5 | 25,339 | 13644377 | 48,02 | (2,4-динитрофенил)гидразон циклогексанон |

Таким образом данные газового хроматомасс спектра подтверждают наличие 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона в смеси.

2.3. Синтез 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона

Реакцию проводили с 25 мл (0,005 моль) дианона и 1,1 г (0,005 моль) 2,4 – динитрофенилгидрозина в этиловом спирте при нагревании с выходом 78,21%.

Схема 25

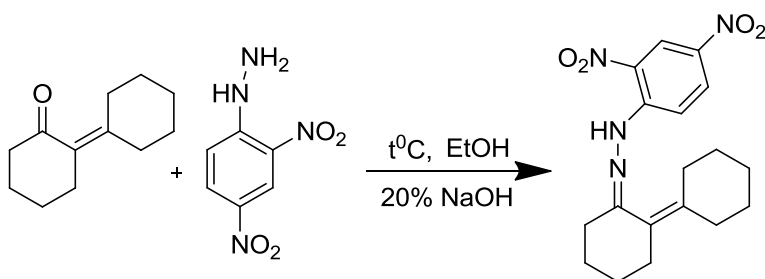
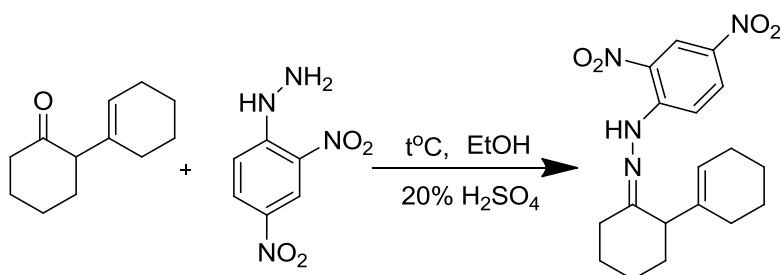


Схема 26



Строение синтезированных соединений следует из их спектральных характеристик.

На основе проведенного анализа ИК после синтеза расшифровывают спектр по приложению В1. В ИК спектрах полученного 1-((1,1'-би(циклогексилиден))-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона присутствует интенсивная узкая полоса валентных колебаний группы NH при $2938,34 \text{ см}^{-1}$, также присутствуют группы CH в Ar при $2858,06 \text{ см}^{-1}$, N=O при $1615,64 - 1588,4 \text{ см}^{-1}$, NO_2 при $1517,27 - 1422,04 \text{ см}^{-1}$ и $1332,83 - 1217,1 \text{ см}^{-1}$.

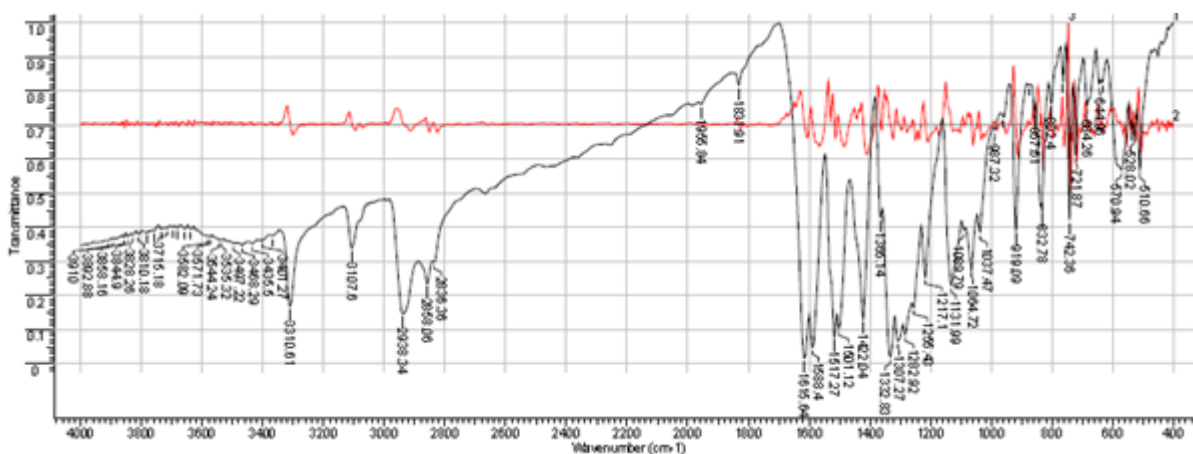


Рисунок 4 - ИК спектр 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидраза в таблетке КВr

В представленном спектре имеются все ожидаемые полосы поглощения, характерные для получаемого продукта.

2.4. Синтез 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-фенилгидраза

Реакцию проводили с 1 г (0,005 моль) дианона и 0,72 г (0,005 моль) сухого фенилгидрозина приливают в 10 мл этилового спирта и нагревают.

Схема 27

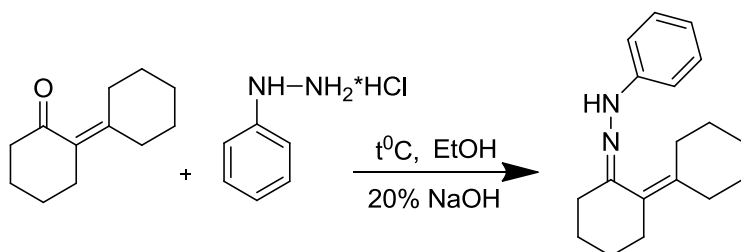
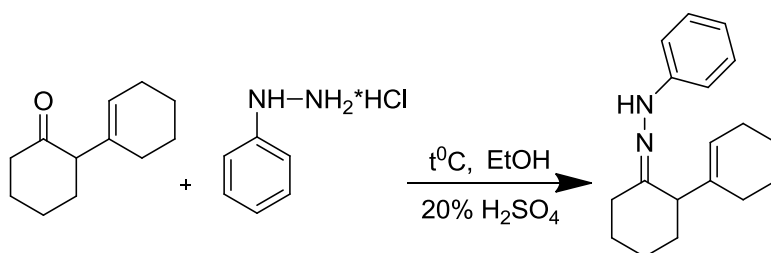


Схема 28



На основе проведенного анализа ИК после синтеза расшифровывают спектр по приложению В2:

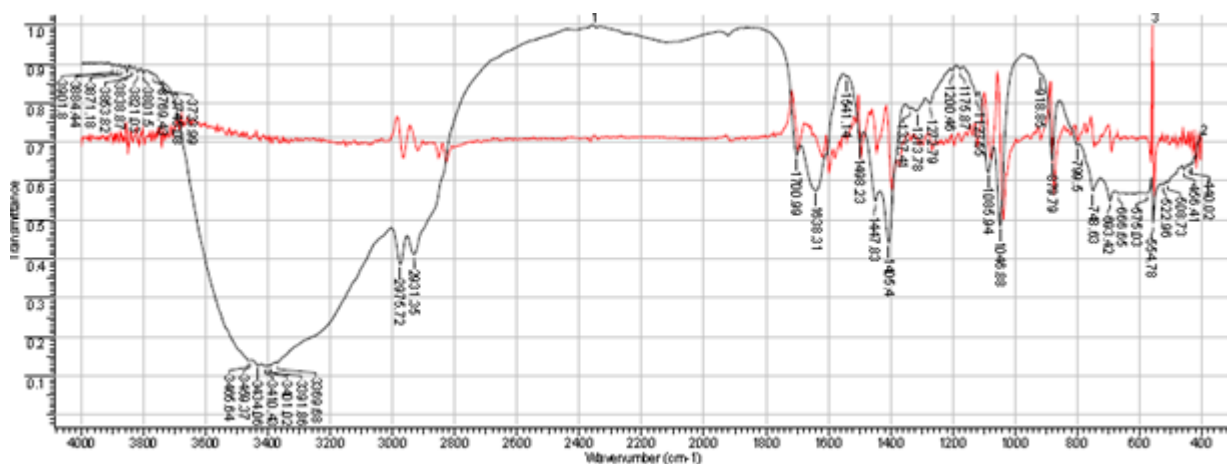


Рисунок 5 - ИК спектр 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-фенилгидразона в таблетке KBr

В ИК спектрах 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-фенилгидразона сигнал углеродных атомов группы C=N $\nu_{C=N}$ лежит в области $1638,31 \text{ см}^{-1}$, а полоса валентных колебаний группы NH при $3465,64 - 3369,68 \text{ см}^{-1}$, $2975,72 - 2931,35 \text{ см}^{-1}$ (CH), $1700,99 \text{ см}^{-1}$ (C=O).

Наличие функциональной группы C=N характерно для фенилгидразонов.

В представленном спектре имеются все ожидаемые полосы поглощения, характерные для получаемого продукта.

2.5. Синтез (*E*)-[1,1'-би(циклогексилиден)]-2-оксима

Реакцию проводили с 2г (0,011 моль), 1,11 г (0,011 моль) гидросиламином солянокислым и 1,31 г (0,011 моль) ацетатом натрия в 10 мл дистиллированной воды при нагревании с выходом 61,32%.

Схема 29

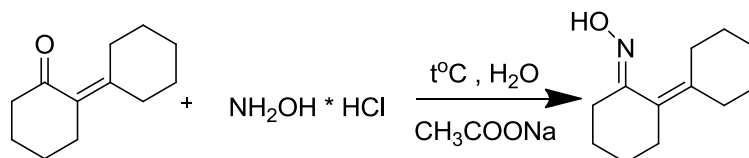
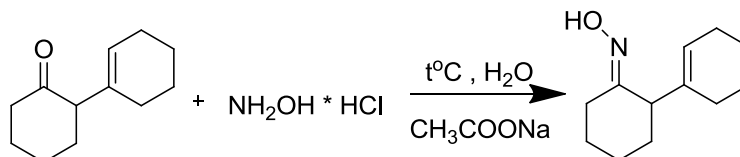


Схема 30



На основе проведенного анализа ИК после синтеза расшифровывают спектр по приложению В3: ИК спектр (*E*)-[1,1'-би(циклогексилиден)]-2-оксима, ν , см^{-1} : $3233,46 - 3144,25$ (ОН вал.), $2930,39 - 2857,57$ (CH), $1667,96$ (C=N вал.), $1446,63$ (O-H деф.).

Наличие функциональной группы (C=N вал) в полученном соединении подтверждает его структуру.

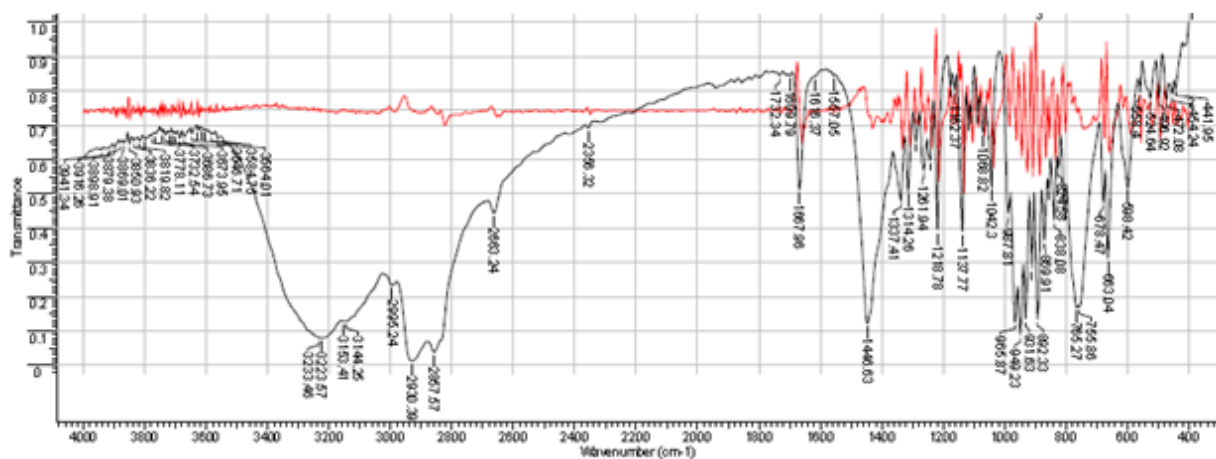


Рисунок 6 - ИК спектр (E)-[1,1'-би(циклогексиден)]-2-оксима в таблетке KBr

В представленном спектре имеются все ожидаемые полосы поглощения, характерные для получаемого продукта.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировались на приборе ФСМ-1201 в таблетках KBr. Спектры записывали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Анализ реакционных смесей и определение чистоты полученных соединений проводили методом ВЭЖХ.

Газохроматографический анализ реакционных смесей выполняли на приборе Кристалл 2000М с детектором по теплопроводности; газ-носитель – гелий.

3.1. Реагенты, оборудование и объекты исследования

Оборудование: Круглодонные колбы на 50, 250 мл, обратный холодильник, насадка Дина-Старка, электрическая плитка, магнитная мешалка, водоструйный насос, термометр.

Реагенты: Циклогексанон технический, (ГОСТ 24615-81), циклогексан, цеолит в качестве катализатора, гидроксилламин водный, ч., гидроксилламин солянокислый, ч., фенилгидразин, ч., 2,4 – динитрофенилгидразин, ч., ацетат натрия, ч., EtOH, 20% р-р H_2SO_4 , х.ч., дистиллированная вода.

3.2. Методики экспериментов

3.2.1. Синтез исходных соединений

Типовая методика синтеза 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона и 2-(циклогексилден)циклогексанона

К 30 мл циклогексанона (0,2 моль) добавляют 7 мл циклогексана (0,06 моль) и 4,5 г катализатора (0,64 г/г циклогексанона). Нагревают реакционную смесь до кипения. Синтез проводят в течении 6 часов. После 3 часов объем сконденсированной воды составил 0,3 мл. По истечении 6 часов реакции объем сконденсированной воды увеличился до 1,6 мл. После окончания реакции, реакционную смесь отделяют от катализатора и взвешивают (29,000 г). Выход димерных продуктов по данным ВЭЖХ составил 47%.

3.2.2. Синтез с динитрофенилгидразином

К 2 г (0,009 моль) реакционной смеси добавляют 1,8 г (0,009 моль)

2,4-динитрофинилгидрозина и 15 мл этилового спирта и нагревают. После 60 минут проведения синтеза смесь разделилась на два уровня. После синтеза верхний и слой отделяют от смеси и промывают этиловым спиртом, затем отфильтровывают с помощью фильтровальной бумаги – фильтр № 1. Нижний слой также промывают этиловым спиртом и отфильтровывают - фильтр №2. Полученные продукты оставляют сушить на сутки, после чего взвешивают. Фильтр №1 (0,9 г), выход составил 27,95%. Фильтр №2 (0,4 г), выход составил 12,42%.

3.2.3.Выделение димерных продуктов

Отгонка циклогексана (вакуумная перегонка с помощью водоструйного насоса)

Реакционную смесь заливают в колбу с обратным холодильником, который подключен к водоструйному насосу, затем реакцию смесь нагревают. Через 5 минут после нагревания смесь закипела. После того как температура на термометре достигла отметки 55°C начал перегоняться циклогексан в приемную колбу. Он отгонялся с температуры 55°C – 110°C в течении 75 минут. Отогнанный циклогексан взвешивают и переливают в стеклянную емкость. Масса циклогексана (6,6г), выход составил 28,43%.

Выделение изомера дианона (вакуумная перегонка с помощью вакуумного насоса)

Загружают реакцию смесь в круглодонную колбу, помещают в колбу капилляр чтобы он касался дна колбы, к капилляру присоединяют шланг по которому пускают газ аргон, затем при пониженном давлении включают плитку и начинают нагревать реакцию смесь, после 10 минут реакция смесь начала закипать. При температуре 144°C и при 15 мм. рт. столба начал перегоняться дианон. Перегонка длилась 40 минут, температура при этом спала до 40°C. Перегнанный дианон взвешивают и передивают в стеклянную емкость (8,191г). Выход продукта составил 31,73%.

Выделение тримерных продуктов конденсации (продукты 3-5):

1) Растворение «кубового» остатка вакуум-перегонки реакционной смеси в метаноле. 2) Охлаждение до $0 \div 10^{\circ}\text{C}$. Продукт 3 выпадает в виде кристаллов массой 0,1 г. Выход составил 7,81 %.

3.2.4. Синтезы с выделенным димерным продуктом альдольно-кратоной конденсации

Синтез 1-([1,1'-би(циклогексалиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона

К 1 г (0,005 моль) дианона добавляют 1,1 г (0,005 моль) 2,4-динитрофинилгидрозина и нагревают. Через 100 мин в реакционную смесь добавляют 2 капли 20% р-ра H_2SO_4 и опять нагревают. Синтез проводят в течении 2ч 30мин. После того как смесь остужают, осадок отделяют на часовое стекло, взвешивают и оставляют сушить. Масса осадка 1,4 г, выход составил 78,21 %.

Синтез 1-([1,1'-би(циклогексалиден)]-2-илиден)-2-фенилгидразона

К 1 г (0,005 моль) дианона приливают 10 мл этилового спирта и потом присыпают сухой фенилгидрозин 0,72 г (0,005 моль) и нагревают. Через 70 минут синтеза добавляют 20% серную кислоту 5 капель и снова нагревают в течении 95 минут. После 3 часов синтеза раствор оставляют на сутки с обратным холодильником. На следующие сутки продукт был в виде раствора (6,3г). Выход не определялся, т.к. не осуществлено разделение компонентов.

Синтез (E)-[1,1'-би(циклогексалиден)]-2-оксима

К 2г (0,011моль) дианона добавляют 1,11г (0,011моль) гидраксиламина солянокислого, 1,31г (0,011моль) ацетата натрия, заливают дистиллированной водой и нагревают. Синтез проводят 4 часа. После нагревания раствор остужают, промывают метиловым спиртом и отфильтровывают. Повторяют это два раза. В итоге на фильтровальной бумаге осадок выделяют белого цвета и оставляют сушить на сутки. На следующие сутки осадок отделяют от фильтровальной бумаги и взвешивают (1,3 г). Выход продукта составил 61,32 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

Во-первых, осуществлен процесс кротоновой автоконденсации циклогексанона на твёрдом катализаторе с азеотропной отгонкой реакционной воды.

Во-вторых, выделены и охарактеризованы продукты димеризации и тримеризации циклогексанона

В-третьих, выделены и охарактеризованы продукты взаимодействия ряда нуклеофильных реагентов с димерными продуктами кротоновой конденсации циклогексанона:

- продукты взаимодействия с фенилгидразином;
- продукты взаимодействия с 2,4-динитрофенил гидразином;
- продукты взаимодействия с гидроксиламином солянокислым.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Plesek, J. Condensation reactions of the aldol type. II. Self-condensation of cyclohexanone / J. Plesek // *Chemické Listy*. – 1956. – Vol. 50. – P. - 252-257.
2. Bell, T. W. Interannular Diastereoselectivity in the Hydroboration of Functionalized 1-Cyclohexylcyclohexenes / T. W. Bell, J. R. Vargas, and Gerard A. Crispino // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54, №8. – P. 1978-1987.
3. Wenkert, E. 2-Cyclohexylidenecyclohexanone and 2-cyclohex-1'-enylcyclohexanone, and the condensation of the latter with diethyl oxalate / E. Wenkert, S. K. Bhattacharya, E. M. Wilson // *J. Chem. SOC.* – 1964. – P. 5617-5622.
4. Roginskaia, T. N.; Svetozarskii, S. V.; Finkel'shtein, A. I.; Zil'berman, E. N. // *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. – 1958. – Vol. 28. – P. 2266-2269.
5. Giannangeli, M. Aromatization of aliphatic compounds—v : *m*-Dialkylbenzenes and 2-benzyl-naphthalenes / M. Giannangeli, L. Baiocchi // *Tetrahedron*. – 1980. Vol. 36, № 10. - P. 1381-1384.
6. Nosrat, O. Synthesis of Unsymmetrical Trisannulated Benzenes / O. Nosrat, N. O. Mahmoodi, Fatemeh, Mostaghni // *Journal of the Korean Chemical Society*. - 2002. - Vol. 46, No. 1, pp. 52-56.
7. Shahlai, K. Bicyclic cyclohexynes / K. Shahlai, H. J. Hart // *Am. Chem. Soc.* - 1988. – Vol. 110, 7136 p.
8. Pozdeev, V.A. Treatment of X-oil waste of caprolactam manufacture by catalytic hydrogenation / V.A. Pozdeev, S.V. Levanova, E.L. Krasnykh // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2011. - Vol. 84, No. 4, pp. 618–623.
9. Ovchinnikov, V.I., *Proizvodstvo kaprolaktama* [Caprolactam Industry], Moscow: Khimiya, 1977.
10. Mahmoodi, N. O. Direct synthesis of γ -butyrolactones via γ -phenyl substituted butyric acids mediated benzyl radical cyclization / N. O. Mahmoodi, M. Jazayri // *Synth. Commun.* – 2001. - Vol. 31, No. 10, pp. 1467-1475.

11. Mahmoodi, N. O. Trisannellated Benzene Synthesis by Copper(II) Chloride / N. O. Mahmoodi, N. Hajaty // Journal of the Chinese Chemical Society, In press. – 2002. – Vol. 49, No. 1, pp. 91-94.
12. Bozkurt, C. Aldol-type condensation reactions of cyclic ketones by the $W(CO)_6/CCl_4/UV$ system / C. Bozkurt, // J. Organomet. Chem. – 2000. – P. 252-255.
13. Schrock, R.R. Multiple Metal-Carbon Bonds. 5. The Reaction Of Niobium And Tantalum Neopentylidene Complexes With The Carbonyl Function / R.R. Schrock // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, № 17. – P. 5399–5400.
14. Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts / K. Tanaka, Y. Imamoglu, B. Zumreoglu-Karan, A.J. Amass (Eds.) // NATO ASI Series. – 1989. - № 326. - C. 1264.
15. Mestres, R. A. Green look at the aldol reaction / R. A. Mestres // Green Chem. – 2004. - №6. – P.583–603.
16. Corma, A. Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis / A. Corma, H. Garcia // Adv. Synth. Catal. - 2006. - Vol. 348. - P. 1391–1412.
17. Figueras, F. Solid Base Catalysts in Organic Synthesis / F. Figueras, M. L. Kantam, B. M. Choudary // Curr. Opin. Chem. Biol. – 2006. - Vol.10, №13. – P. 1627–1637.
18. High-Surface-Area TiO_2 and TiN as Catalysts for the C-C Coupling of Alcohols and Ketones / A. Fischer, P. Makowski, J-O Miller et al. // ChemSusChem. - 2008. – Vol. 1. P. 444 – 449.
19. Klein, F. M., Stijf. M. J., [Process For Preparing 2-(1-Cyclohexenyl-Cyclohexanone)]. United States Patent Klein et al., no. 4052458, 1977.
20. House, H.O. Modern Synthetic Reactions / H.O. House, W. A. Benjamin Inc // Chap. 8, New York and Amsterdam. – 1965.
21. Sapiro, R. H. 215. Liquid-phase reactions at high pressures. Part IV. The autocondensation of cyclohexanone, and its condensation with anilineand / R. H. Sapiro, Shu-lin Peng // J, Chem. Sor. – 1938. – P. 1171 – 1180.

22. Hamann, S. D. *Physico-Chemical Effects of Pressure* / Butterworths. London // S. D. Hamann. – 1957. - P. 189.
23. Trisannulated benzenes. Preparation, properties, and photoelectron spectra / E. Heilbronner, B. Kovac, W. Nutakul, et al. // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol. 46, № 26. – P. 5279-5284.
24. Theoretical studies of stereoselective hydroborations / K. N. Houk, N. G. Rondan, J. T. Metz, Paddon-Row et al. // *Tetrahedron.* – 1984. – Vol. 40, № 2. – P. 2257-2274.
25. See Brown, H. C. In *Asymmetric Synthesis* / H. C. See Brown, Morrison, J. D., Ed.; Jadhav, P. K. // Academic Press: New York. – 1983. - Vol. 2. – pp. 1-43.
26. Klein, J. Directive effect of a carboxylate group in the hydroboration of cyclohexenes / J. Klein, E. Dunkelblum, D. Avrahami // *J. Org. Chem.* – 1967. – Vol. 32, № 4. – P.935-939.
27. Birtwistle, D. H. Stereoselectivity in the hydroboration of chiral cyclohexane-derived allylic alcohols / D. H. Birtwistle, Brown, J. M.; Foxton, M. W. // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – Vol. - 27, № 36. – P. 4367-4370.
28. Bell, T. W. Relative asymmetric induction in the hydroboration of bi-1-cyclohexen-1-yls / T. W. Bell // *Tetrahedron Lett.* - 1980. – Vol. 21, № 36. – P. 3443-3446.
29. Denmark, S. E. The stereostructures of [1,1'-bicyclohexyl]-2,2'-diones: A reassignment / S. E. Denmark, C. J. Cramer, J. A. Sternberg // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – Vol. 27, № 32. – P. 3693-3696.
30. Engineering Reactions in Crystalline Solids: Predicting Photochemical Decarbonylation from Calculated Thermochemical Parameters / Campos, L. M.; Dang, H.; Yang, Z. et al. // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67. – P. 3749–3754.
31. Weiss, D. // *Org. Photochem.* – 1981. – Vol. 5. P. 347–420.
32. Mayer, C. J. The radical stabilization energy of a substituent X, (RSE[X]), is the difference in bond dissociation energy (BDE) between CH₃–H

and the XCH₂-H: Parkinson / C. J. Mayer, P. M. Radom, L. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1999. P. 2305–2313.

33. An Efficient Solid-to-Solid Reaction via a Steady-State Phase Separation Mechanism / T. Choi, D. Cizmeciyan, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 118. – C. 12893–12894;

34. Peterfy, K. Generation and Reactivity of a Triplet 1,4-Biradical Conformationally Trapped in a Crystalline Cyclopentanone / K. Peterfy, M. A. Garcia-Garibay // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, № 18. - P. 4540–4541.

35. Yang, Z. Engineering Reactions in Crystalline Solids: Photochemical Generation of Secondary and Tertiary Enol Radical Pairs from Crystalline Ketodiester / Z. Yang, D. Ng, M. A. Garcia-Garibay // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66, № 13. – P. 4468–4475.

36. Ellison, M. E., M.S. Thesis // University of California, Los Angeles. - 2003.

37. Ng, D. Engineering reactions in crystals: *gem*-dialkoxy substitution enables the photodecarbonylation of crystalline 2-indanone / D. Ng, Z. Yang, M. A. Garcia-Garibay // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43, № 39. – P. 7063–7066.

38. Estimation of Bond Dissociation Energies and Radical Stabilization Energies by ESR Spectroscopy / J. J. Brocks, H.-D. Beckhaus, A. L. J. Beckwith, C. Ruchardt // *J. Org. Chem.* – 1998. - № 6(63). – C. 1935–1943.

39. Houk, K. N. The photochemistry and spectroscopy of β,γ -unsaturated carbonyl compounds / K. N. Houk // *Chem. Rev.* – 1976. – Vol. 76, № 1. - P. 1–70.

40. Wagner, P. J. Photoinduced hydrogen atom abstraction by carbonyl compounds / P. J. Wagner, Park, B.-S. // *Org. Photochem.* – 1991. - Vol. 11. – P. 227–366.

41. In addition to cyclobutanol formation, 1,4-biradicals formed by γ -hydrogen abstraction can also cleave to give enol and alkene fragments. Cleavage is not observed in the case of β,γ -unsaturated carbonyls as the formation of ketenes is unfavorable.

42. Химия кросс-сопряженных диенонов / С.З. Вацадзе, А.Г. Голиков, А.П. Кривенько, Н.В. Зык // *Успехи химии*. – 2008. – №8. – С.707-728.
43. Karthikeyan, E. Microwave assisted synthesis of 1-methyl-5-aryl-3-[(E)-2-arylethenyl]-4,5-dihydro-1H-pyrazoles and 2-methyl-3-aryl-7-[(E)-aryl-methylidene]-3,3a, 4,5,6,7-hexahydro-2H-indazoles / E. Karthikeyan, S.Perumal, S.Selvaraj // *Indian J. Chem., Sect. B*. – 2004. – Vol. 43, № 7. – P. 1565-1568.
44. Синтез несимметричных диенонов с гетероароматическими заместителями / С.З. Вацадзе, Н.В. Свириденкова, М.А. Манаенкова и др. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* - 2005. - №9. - С.2156 - 2158.
45. Полярографическое исследование кинетики взаимодействия α,β-ненасыщенных кетонов с фенилгидразином / В.Д. Безуглый, Н.А.Коток, Н.П. Шиманская, В.Е. Бондаренко // *Журнал Общей Химии*. - 1969. - № 10. - С. 2167-2171.
46. Jarboe, C.H. In *Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings* / C.H. Jarboe // *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1967. - Vol. 22. – P. 189.
47. Orientation of the sulfoxide bond as a stereochemical probe. Synthesis and proton and carbon-13 NMR of substituted thiopyrano[4,3-c]pyrazoles / M.S.Puar, G.C.Rovnyak, A.I.Cohen et al. // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44, № 14. – P. 2513–2518.
48. Гелла, И.М. Пиразолины-2 на основе диарилденциклогексанонов. Синтез и стереохимия частично гидрированных арилиндазолов / И.М. Гелла, Р. Я. Амаду, В.Д. Орлов // *Вестник Харьков, нац. ун-та*. - 2001. - №7. -С.103-111.
49. Kon, G. A. R. The chemistry of the three-carbon system. Part X. The mobility of some cyclic ketones / G. A. R. Kon, J. H. Nutland // *J. Chem. SOC.* – 1926. – Vol. 29. – P. 3101-3111.
50. Stichnoth O. D., [A process for producing cyclohexanone]. Patent DE, no. 927688, 1955.

51. Sharonov K.G.; Rozhnov A.M.; Kryzhanovskiy A.S.; Petrov G.G.; Tsvetkov V.F.; Gerasimenko V.I.; Vasil'ev V.V., e. a. Sposob polucheniya tsiklogeksanona[Process for the preparation of cyclohexanone]. Patent RF, no. 2107060, 1998.

52. Selective hydrogenation with the use of nanocatalysts / E.L. Krasnykh, I.L. Glazko, A.B. Sokolov et al. // *Khim. Prom-st'*. – 2002. – Vol. 82, № 6, P. 1–2.

53. Krasnykh, E.L., Levanova, S.V., Sokolov, A.B., and Glazko, I.L. // *Khim. Prom-st' Segodnya*. – 2004. - № 1. – P. 27–31.

54. Campos, L M. Norrish Type I vs. Norrish-Yang Type II in the Solid State Photochemistry of CIS-2,6-di(1-Cyclohexenyl)-Cyclohexanone: A Computational Study / L. M. Campos, C J. Mortko, M A. Garcia-Garibay // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2006. - Vol. 456, pp. 15–24.

55. Peterfy, K. Generation and Reactivity of a Triplet 1,4-Biradical Conformationally Trapped in a Crystalline Cyclopentanone / K. Peterfy, Garcia-Garibay, M. A. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. – Vol. 120, № 18. – P. 4540 – 4541.

56. Luo, Y.-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds / Y.-R. Luo // CRC Press: London., 2003. – 379 c.

57. Wagner, P. J. Norrish type II photo elimination of ketones: Cleavage of 1,4-biradicals formed by g-hydrogen abstraction. In: *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool, W. & Lenci, F. (Eds.) / P. J. Wagner, P. Klan // CRC Press: Boca Raton, Ch. 52, and references therein.- 2003. – Vol. 69. - P. 1.

58. Mortko, C. J. H-abstraction prevails over α -cleavage in the solution and solid state photochemistry of *cis*-2,6-di(1-cyclohexenyl)cyclohexanone / C. J. Mortko, Hung Dang, L. M. Campos and Miguel A. Garcí'a-Garibay // *Tetrahedron Letters*. - 2003. – Vol. 44. – P. 6133–6136.

59. H. Shirai, N. Amano, Y. Hashimoto et al. // *Org. Chem.* – 1991. – Vol. 56. – C. 254.

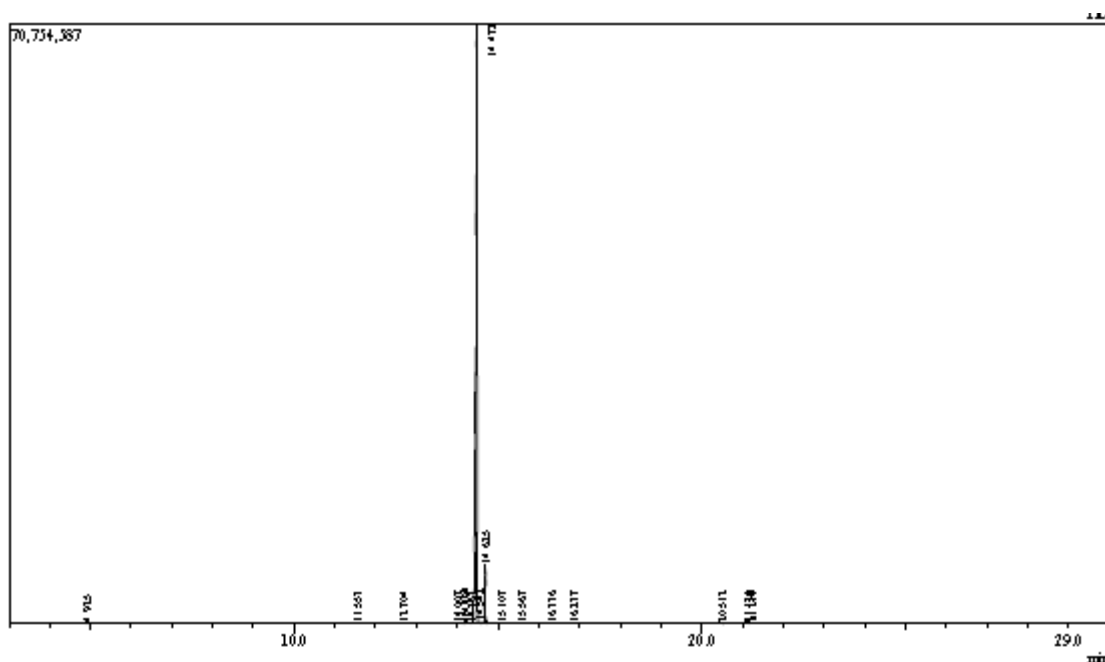
60. The Effect of Fusion of Angular Strained Rings on Benzene: Crystal Structures of 1,2-Dihydrocyclobuta[a]cyclopropa[c]-, 1,2,3,4

Tetrahydrodicyclobuta[a,c]-, 1,2,3,4-Tetrahydrodicyclobuta[a,c]cyclopropa[e]-, and 1,2,3,4,5,6-Hexahydrotricyclobuta[a,c,e]benzene / R. Boese, D. Blaeser, W. E. Billups, et al. // *C. Angew. Chem.* – 1994. – Vol. 106, № 3. – P. 313- 317.

61. Goettmann, F. Highly regioselective terminal alkynes hydroformylation and Pauson–Khand reaction catalysed by mesoporous organised zirconium oxide based powders / F. Goettmann, P. Le Floch, C. Sanchez // *Chem. Commun.* – 2006. – P.180–182.

Приложения

Приложение А1 – Газовый хроматомасс спектр 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанона и 2-(циклогексилиден)циклогексанона



| Пик# | Вр. удерж | Площадь | Площадь% | Имя |
|------|-----------|-----------|----------|--|
| 1 | 4.925 | 276722 | 0.14 | Cyclohexanone |
| 2 | 11.553 | 47612 | 0.02 | -Methyl-7-endo-vinylbicyclo[4.2.0]oct-1(2)-en |
| 3 | 12.704 | 43805 | 0.02 | Cyclohexanone, 2-(2-butyl) |
| 4 | 14.007 | 36585 | 0.02 | Dispiro[2.1.2.4]undecane, 8-methylene- |
| 5 | 14.131 | 272252 | 0.14 | [1,1'-Bicyclohexyl]-2-one |
| 6 | 14.194 | 818106 | 0.43 | 1(2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro-6-methoxy- |
| 7 | 14.362 | 201031 | 0.10 | Hexahydrocyclobuta[c]pentalen-3-one |
| 8 | 14.478 | 177640985 | 92.75 | 2-(1-Cyclohexenyl)cyclohexanone |
| 9 | 14.548 | 356038 | 0.19 | 1,2,3,4-Tetrahydrobenzofuran |
| 10 | 14.685 | 11231914 | 5.86 | Cyclohexanone, 2-cyclohexylidene- |
| 11 | 15.107 | 45209 | 0.02 | Tetramethyl-octahydro-1-oxa-cyclopropa[a]in |
| 12 | 15.567 | 67735 | 0.04 | 3,5-Dodecadiyne, 2-methyl- |
| 13 | 16.336 | 37982 | 0.02 | Furan-2-carboxylic acid, 5-ethyl- |
| 14 | 16.837 | 160242 | 0.08 | ro[cyclopropane-1,4'-tricyclo[3.3.1.0(6,8)]non |
| 15 | 20.512 | 81567 | 0.04 | Benzene, 1,4-bis(1,1-dimethylethyl)- |
| 16 | 21.120 | 55077 | 0.03 | 1,11-Dodecadiyne |
| 17 | 21.159 | 102088 | 0.05 | Tricyclo[7.1.0.0(1,3)]decane-2-carbaldehyde |
| 18 | 21.210 | 45695 | 0.02 | Tricyclo[7.1.0.0(1,3)]decane-2-carbaldehyde |
| | | 191520245 | 100.00 | |

Приложение Б1 – Результаты хроматографического анализа
циклогексанона

Хроматографический отчет

Прибор: LC1220

Образец: Циклогексанон

Объем: 1,000 мкл

Комментарий: длина волны 285 нм; расход 1 мл/мин.

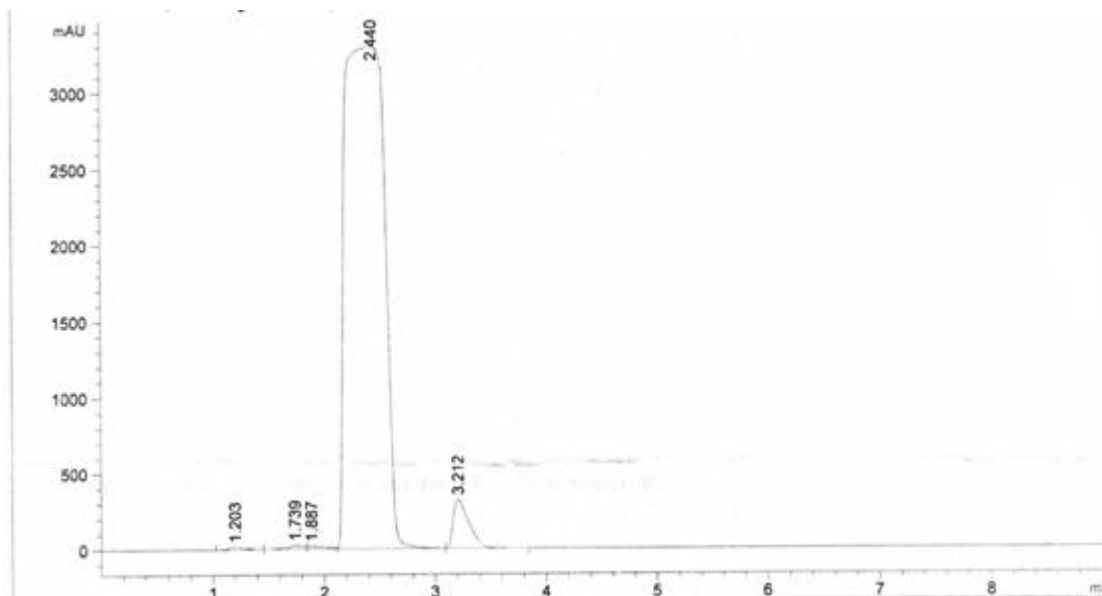


Рисунок 7 – Хроматограмма циклогексанона

Таблица А1 – Результаты хроматографического анализа

| Пик | Время, мин | Ширина, мин | Площадь, mAU*S | Высота, mAU | Площадь, % |
|-----|------------|-------------|-------------------------|-------------|------------|
| 1 | 1,203 | 0,1317 | 147,04547 | 16,38927 | 0,1751 |
| 2 | 1,739 | 0,1355 | 228,58525 | 23,71137 | 0,2722 |
| 3 | 1,887 | 0,1449 | 198,06128 | 17,92318 | 0,2358 |
| 4 | 2,44 | 0,3298 | 8,03457*10 ⁴ | 3303,479 | 95,6583 |
| 5 | 3,212 | 0,1441 | 3072,96484 | 317,01248 | 3,6586 |

Приложение Б2 – Результаты хроматографического анализа дианона

Хроматографический отчет

Прибор: LC1220

Образец: Дианон

Объем: 1,000 мкл

Комментарий: длина волны 285 нм; расход 1 мл/мин.

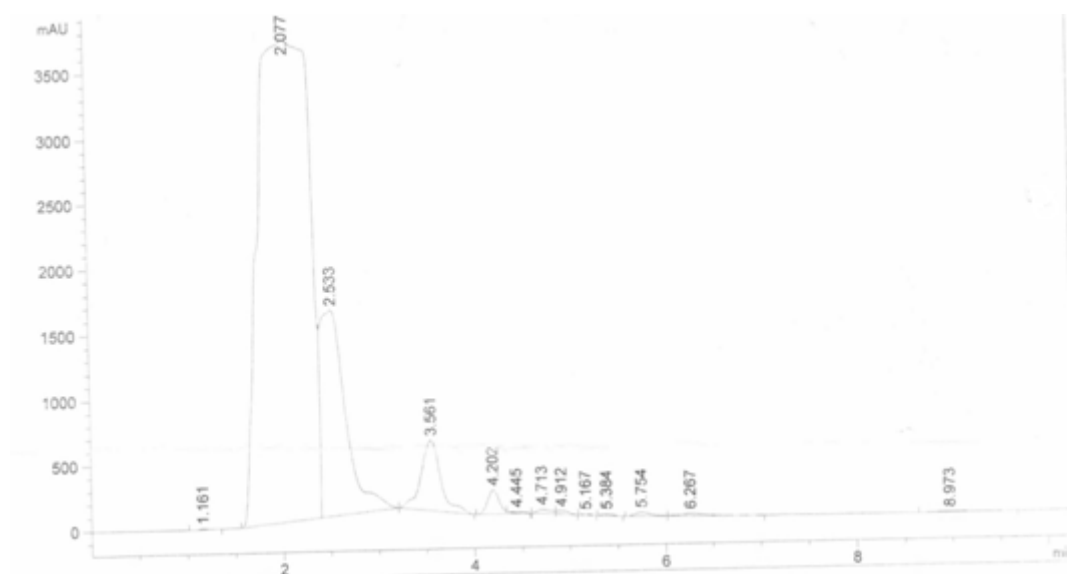


Рисунок 8 – Хроматограмма дианона

Таблица А2 – Результаты хроматографического анализа

| Пик | Время, мин | Ширина, мин | Площадь, mAU*S | Высота, mAU | Площадь, % |
|-----|------------|-------------|-------------------------|-------------|------------|
| 1 | 1,161 | 0,0939 | 36,73763 | 5,57582 | 0,0209 |
| 2 | 2,077 | 0,4478 | 1,36706*10 ⁵ | 3684,69946 | 77,6749 |
| 3 | 2,533 | 0,2463 | 2,83842*10 ⁴ | 1574,8042 | 16,1276 |
| 4 | 3,561 | 0,2224 | 7769,95605 | 541,35791 | 4,4148 |
| 5 | 4,202 | 0,1349 | 1599,23389 | 183,02252 | 0,9087 |
| 6 | 4,445 | 0,1447 | 91,84027 | 9,8565 | 0,0522 |
| 7 | 4,713 | 0,1453 | 318,48682 | 32,49882 | 0,181 |
| 8 | 4,912 | 0,1373 | 227,34166 | 25,91952 | 0,1292 |
| 9 | 5,167 | 0,0992 | 46,31134 | 7,69897 | 0,0263 |
| 10 | 5,384 | 0,1243 | 98,2571 | 12,69516 | 0,0558 |

Приложение Б3 - Результаты хроматографического анализа
реакционной смеси

Хроматографический отчет

Прибор: LC1220

Образец: Реакционная смесь

Объем: 1,000 мкл

Комментарий: длина волны 285 нм; расход 1 мл/мин.

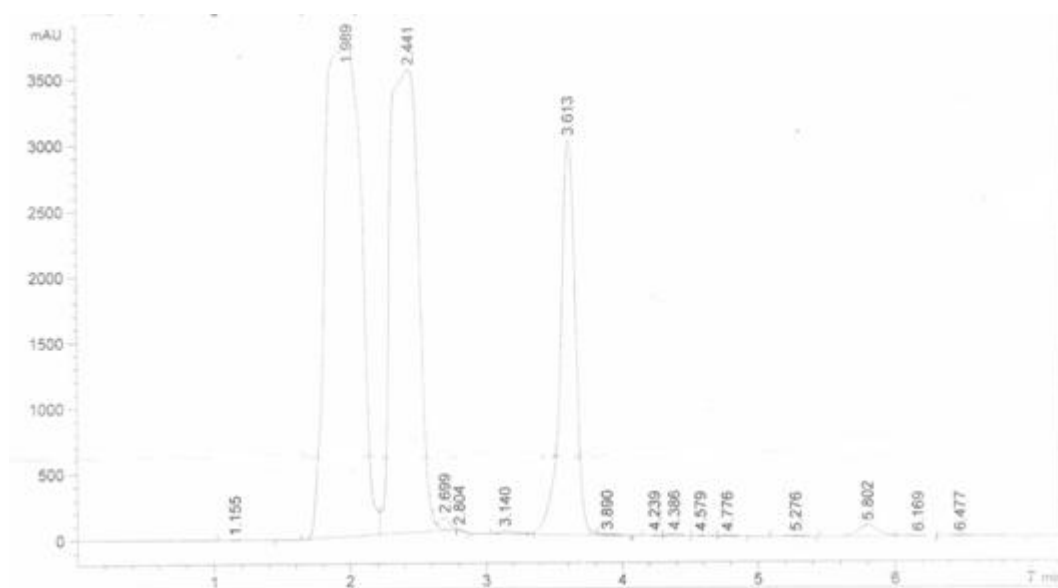
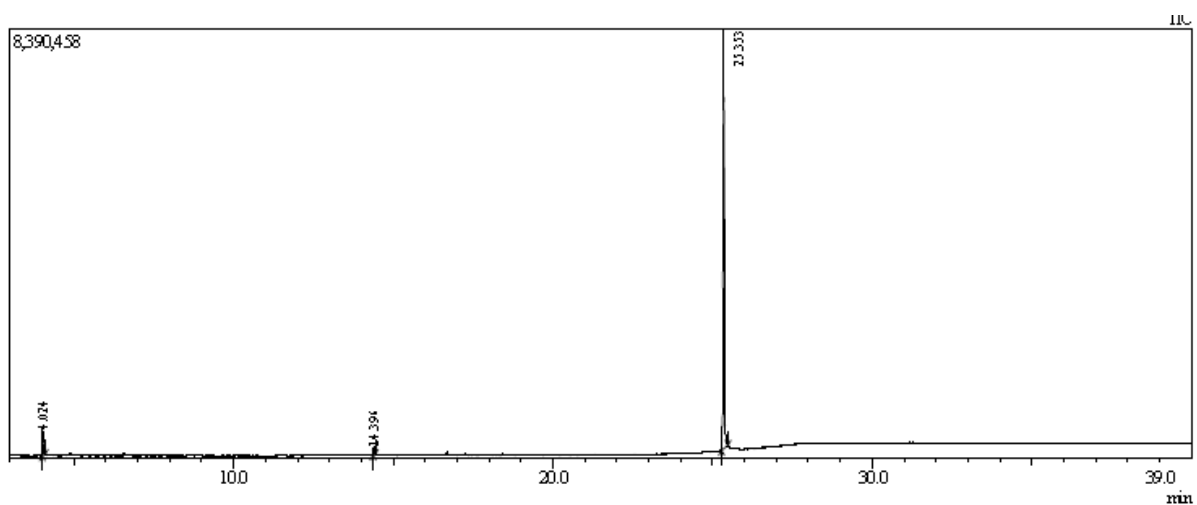


Рисунок 9 – Хроматограмма реакционной смеси

Таблица А3 – Результаты хроматографического анализа

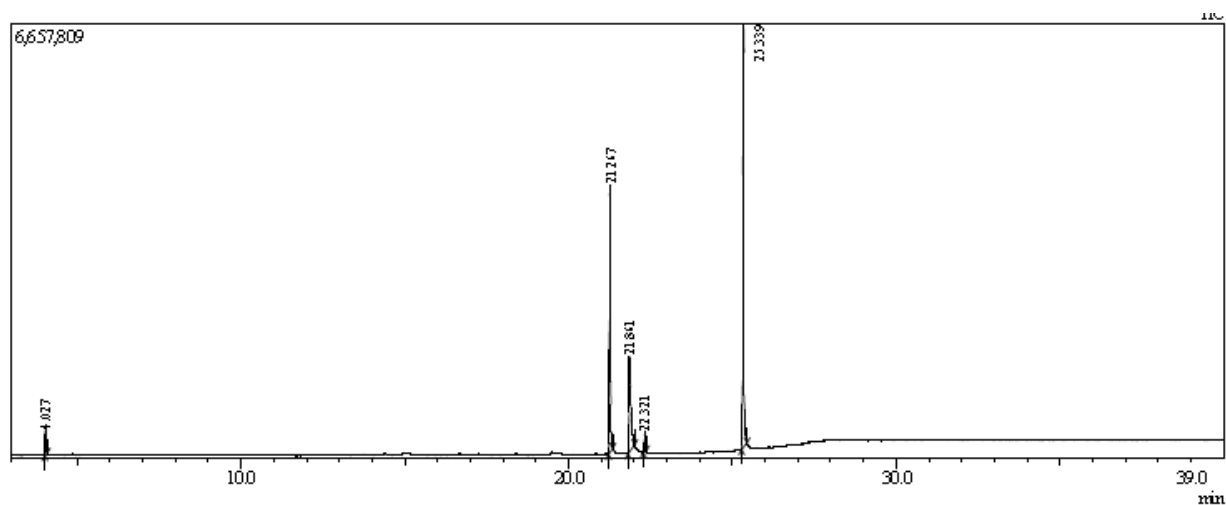
| Пик | Время, мин | Ширина, мин | Площадь, mAU*S | Высота, mAU | Площадь, % |
|-----|------------|-------------|-----------------------|-------------|------------|
| 1 | 1,155 | 0,094 | 15,46263 | 2,31179 | 0,0108 |
| 2 | 1,989 | 0,2805 | $6,77908 \cdot 10^4$ | 3703,56128 | 47,2391 |
| 3 | 2,441 | 0,2026 | $5,08091 \cdot 10^4$ | 3514,89648 | 35,4057 |
| 4 | 2,699 | 0,0725 | 425,79749 | 91,23178 | 0,2967 |
| 5 | 2,804 | 0,0545 | 29,1632 | 8,40917 | 0,0203 |
| 6 | 3,14 | 0,1181 | 187,26927 | 22,74179 | 0,1305 |
| 7 | 3,613 | 0,1179 | $2,313447 \cdot 10^4$ | 3001,58887 | 16,1211 |
| 8 | 3,89 | 0,1088 | 38,52945 | 5,06241 | 0,0268 |
| 9 | 4,239 | 0,0878 | 23,68383 | 4,13626 | 0,0165 |
| 10 | 4,386 | 0,1027 | 64,94123 | 9,87578 | 0,0453 |

Приложение А2 – Газовый хроматомасс спектр кристаллов 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона



| Пик# | Вр. удерж. | Площадь | Площадь% | Имя |
|------|------------|----------|----------|---|
| 1 | 4.024 | 853952 | 4.16 | 2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl- |
| 2 | 14.396 | 285224 | 1.39 | Cyclohexanone, 2-cyclohexylidene- |
| 3 | 25.353 | 19373510 | 94.45 | Cyclohexanone, (2,4-dinitrophenyl)hydrazone |
| | | 20512686 | 100.00 | |

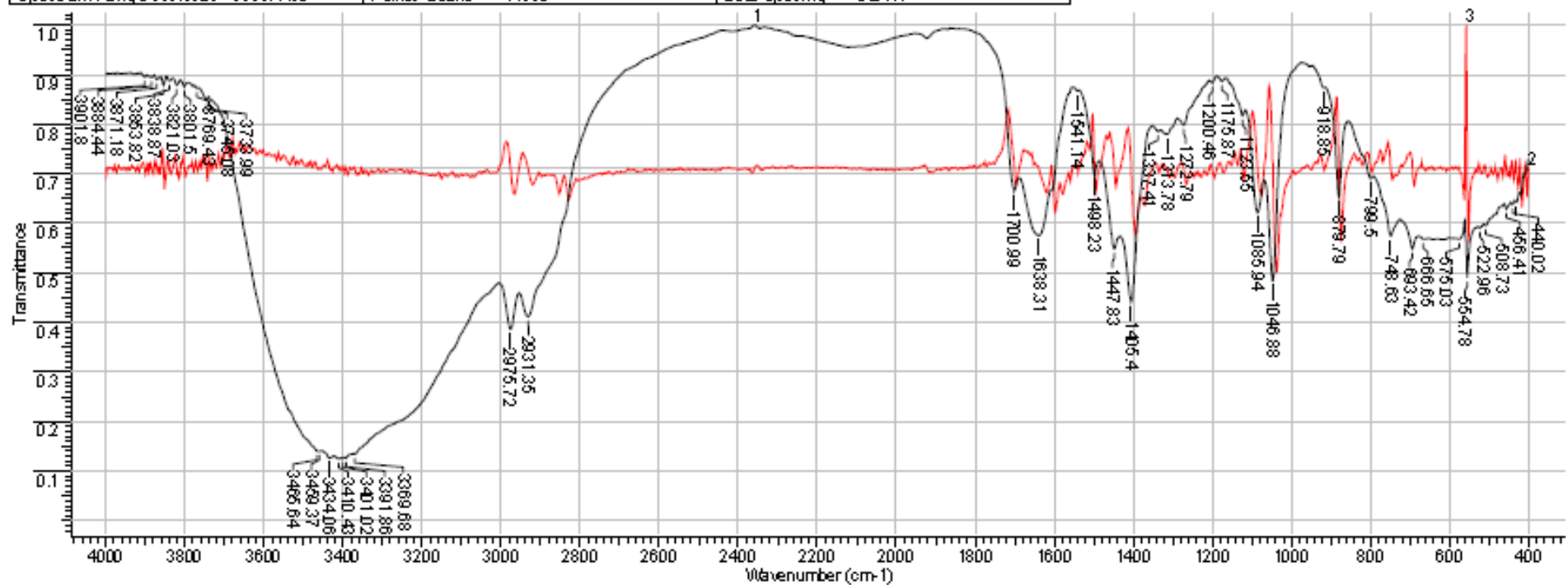
Приложение А3 – Газовый хроматомасс спектр маточника 1-([1,1'-би(циклогексилиден)]-2-илиден)-2-(2,4-динитрофенил)гидразона



| Пик# | Вр. удерж | Площадь | Площадь% | Имя |
|------|-----------|----------|----------|---|
| 1 | 4.027 | 622500 | 2.19 | 2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl- |
| 2 | 21.267 | 8081801 | 28.44 | Propanal, (2,4-dinitrophenyl)hydrazone |
| 3 | 21.861 | 5504735 | 19.37 | Hydrazine, (2,4-dinitrophenyl)- |
| 4 | 22.321 | 562139 | 1.98 | 6-Phenyl-1,2,4-triazine-5-amine, 4-oxide |
| 5 | 25.339 | 13644377 | 48.02 | Cyclohexanone, (2,4-dinitrophenyl)hydrazone |
| | | 28415552 | 100.00 | |

Приложение В2 – ИК спектр 1-([1,1'-би(циклогексиден)]-2-илиден)-2-фенилгидразона

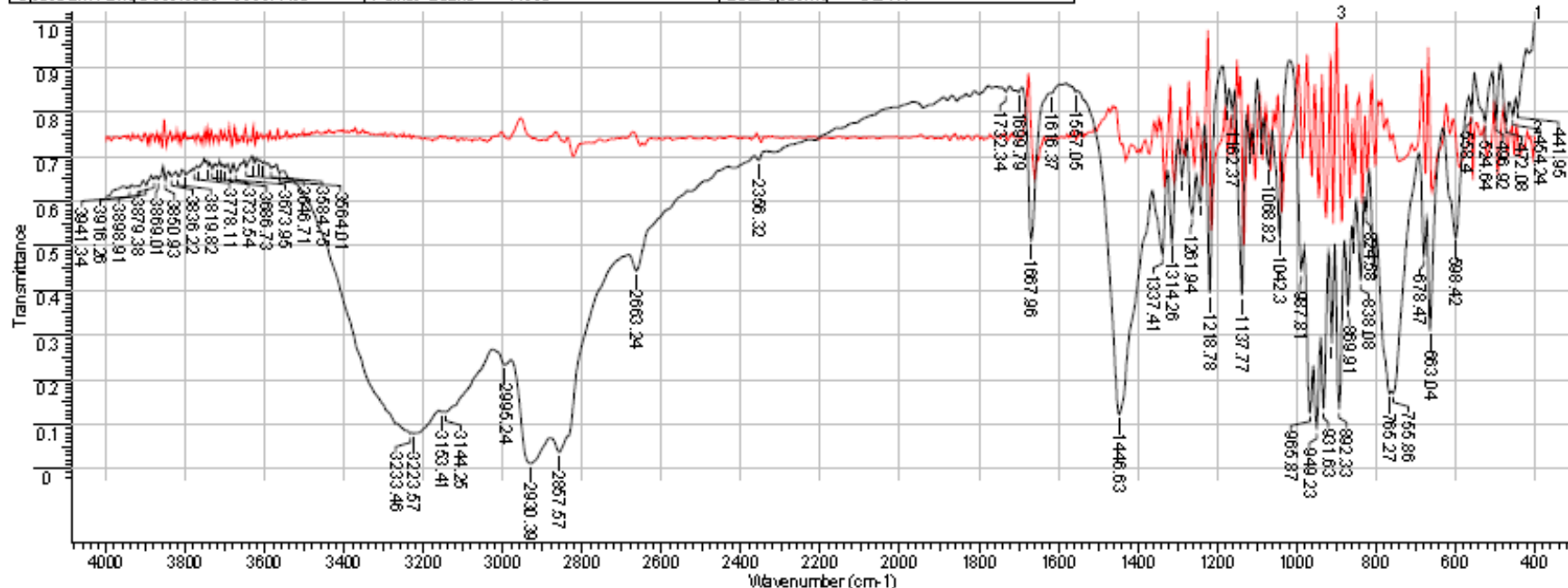
| | | | | | |
|----------------|----------------------|-----------------|-------------------|--------------|----------------------|
| File Name | C:\WINDDOW\PROFILES\ | Spectral Region | IR | Date | 07 Jun 2016 11:08:50 |
| Technique | Infrared | X Axis | Wavenumber (cm-1) | Y Axis | Transmittance |
| Spectrum Range | 399.9929 - 3999.4460 | Points Count | 14930 | Data Spacing | 0.2411 |



| No | cm-1 | T | Intensity | No | cm-1 | T | Intensity | No | cm-1 | T | Intensity | No | cm-1 | T | Intensity |
|----|--------|-------|-----------|----|---------|-------|-----------|----|---------|-------|-----------|----|---------|-------|-----------|
| 1 | 430.61 | 0.642 | M | 13 | 918.85 | 0.873 | W | 25 | 1541.14 | 0.867 | W | 37 | 3733.99 | 0.847 | W |
| 2 | 440.02 | 0.638 | M | 14 | 1046.88 | 0.483 | M | 26 | 1638.31 | 0.575 | M | 38 | 3745.08 | 0.847 | W |
| 3 | 456.41 | 0.629 | M | 15 | 1085.94 | 0.621 | M | 27 | 1700.99 | 0.665 | M | 39 | 3769.43 | 0.872 | W |
| 4 | 508.73 | 0.595 | M | 16 | 1123.55 | 0.816 | W | 28 | 2931.35 | 0.412 | S | 40 | 3801.50 | 0.875 | W |
| 5 | 522.96 | 0.590 | M | 17 | 1175.87 | 0.887 | W | 29 | 2975.72 | 0.386 | S | 41 | 3821.03 | 0.878 | W |
| 6 | 554.78 | 0.489 | M | 18 | 1200.46 | 0.883 | W | 30 | 3369.68 | 0.134 | VS | 42 | 3838.87 | 0.887 | W |
| 7 | 575.03 | 0.568 | M | 19 | 1272.79 | 0.798 | W | 31 | 3391.86 | 0.127 | VS | 43 | 3853.82 | 0.878 | W |
| 8 | 666.65 | 0.568 | M | 20 | 1313.78 | 0.779 | W | 32 | 3401.02 | 0.125 | VS | 44 | 3871.18 | 0.890 | W |
| 9 | 693.42 | 0.549 | M | 21 | 1337.41 | 0.785 | W | 33 | 3410.43 | 0.125 | VS | 45 | 3884.44 | 0.894 | W |
| 10 | 748.63 | 0.574 | M | 22 | 1405.40 | 0.441 | S | 34 | 3434.06 | 0.127 | VS | 46 | 3901.80 | 0.895 | W |
| 11 | 799.50 | 0.691 | M | 23 | 1447.83 | 0.548 | M | 35 | 3459.37 | 0.141 | VS | | | | |
| 12 | 879.79 | 0.654 | M | 24 | 1498.23 | 0.696 | M | 36 | 3465.64 | 0.141 | VS | | | | |

Приложение В3 – ИК спектр (Е)-[1,1'-би(циклогексалиден)]-2-оксима

| | | | |
|----------------|---|-----------------|----------------------|
| File Name | C:\MINDOW\PROFILES\ [unclear] - [unclear].DAT | Date | 07 Jun 2016 11:22:22 |
| Technique | Infrared | Spectral Region | IR |
| Spectrum Range | 399.9929 - 3999.4460 | Points Count | 14930 |
| | | X Axis | Wavenumber (cm-1) |
| | | Y Axis | Transmittance |
| | | Data Spacing | 0.2411 |



| No | cm-1 | T | Intensity | No | cm-1 | T | Intensity | No | cm-1 | T | Intensity | No | cm-1 | T | Intensity |
|----|--------|-------|-----------|----|---------|-------|-----------|----|---------|-------|-----------|----|---------|-------|-----------|
| 1 | 441.95 | 0.807 | W | 20 | 949.23 | 0.087 | VS | 39 | 1616.37 | 0.841 | W | 58 | 3673.95 | 0.667 | M |
| 2 | 464.24 | 0.791 | W | 21 | 965.87 | 0.126 | S | 40 | 1667.96 | 0.513 | M | 59 | 3686.73 | 0.663 | M |
| 3 | 472.08 | 0.773 | W | 22 | 987.81 | 0.441 | M | 41 | 1699.79 | 0.843 | W | 60 | 3699.51 | 0.675 | M |
| 4 | 496.92 | 0.778 | W | 23 | 1042.30 | 0.521 | M | 42 | 1732.34 | 0.844 | W | 61 | 3708.67 | 0.677 | M |
| 5 | 524.64 | 0.778 | W | 24 | 1068.82 | 0.679 | M | 43 | 2356.32 | 0.691 | M | 62 | 3720.01 | 0.678 | M |
| 6 | 558.40 | 0.797 | W | 25 | 1088.59 | 0.738 | W | 44 | 2663.24 | 0.444 | M | 63 | 3732.54 | 0.672 | M |
| 7 | 598.42 | 0.519 | M | 26 | 1108.84 | 0.737 | W | 45 | 2857.57 | 0.037 | VS | 64 | 3742.19 | 0.679 | M |
| 8 | 663.04 | 0.309 | S | 27 | 1118.00 | 0.716 | W | 46 | 2930.39 | 0.011 | VS | 65 | 3767.02 | 0.674 | M |
| 9 | 678.47 | 0.476 | M | 28 | 1137.77 | 0.388 | S | 47 | 2995.24 | 0.233 | S | 66 | 3778.11 | 0.669 | M |
| 10 | 755.86 | 0.169 | S | 29 | 1162.37 | 0.803 | W | 48 | 3144.25 | 0.127 | S | 67 | 3799.57 | 0.659 | M |
| 11 | 765.27 | 0.168 | S | 30 | 1175.63 | 0.812 | W | 49 | 3153.41 | 0.127 | S | 68 | 3819.82 | 0.656 | M |
| 12 | 805.29 | 0.467 | M | 31 | 1218.78 | 0.392 | S | 50 | 3223.57 | 0.079 | VS | 69 | 3836.22 | 0.655 | M |
| 13 | 824.58 | 0.573 | M | 32 | 1242.65 | 0.597 | M | 51 | 3233.46 | 0.079 | VS | 70 | 3850.93 | 0.646 | M |
| 14 | 838.08 | 0.421 | M | 33 | 1261.94 | 0.569 | M | 52 | 3564.01 | 0.664 | M | 71 | 3869.01 | 0.649 | M |
| 15 | 856.16 | 0.514 | M | 34 | 1288.46 | 0.654 | M | 53 | 3594.75 | 0.674 | M | 72 | 3879.38 | 0.649 | M |
| 16 | 960.01 | 0.282 | S | 35 | 1314.28 | 0.608 | M | 54 | 2605.08 | 0.695 | M | 73 | 3899.01 | 0.625 | M |