

А. А. Гайфуллин, С. Н. Тунцева, Р. А. Гайфуллин,
Х. Э. Харлампи

О ВЛИЯНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ЦИКЛОГЕКСАНОНА

Ключевые слова: сточные воды, пероксид водорода, органические кислоты, циклогексанон, водородные связи.

Данные полученные с помощью ИК-спектроскопии подтверждают возможность образования водородных связей между органическими кислотами, содержащимися в пероксидсодержащих сточных водах и циклогексанонем в процессе получения пероксида циклогексанона. Предполагается, что водородные связи ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, облегчая присоединение пероксида водорода к связи C=O.

Keywords: sewage, hydrogen peroxide, organic acids, cyclohexanone, hydrogen bonds.

The data received by means of IR-spectroscopy confirm the formation of hydrogen bonds between the organic acids in sewage containing peroxide and cyclohexanone in process of cyclohexanone peroxide producing. It is supposed that hydrogen bonds weaken carbonyl bond in cyclohexanone and facilitate the connecting of hydrogen peroxide to C=O bonds.

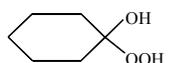
В работе [1] нами показана возможность утилизации пероксида водорода из сточных вод, образующихся на стадии окисления этилбензола в производстве стирола и оксида пропилена. По результатам экспериментов установлено, что взаимодействие пероксида водорода с циклогексанонем в среде сточных вод, содержащих низкомолекулярные органические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая), приводит к образованию пероксидного производного циклогексанона - 1,1'-дигидроксициклогексилпероксид (пероксид I).

Согласно данным литературных источников [2 - 4] пероксид (I) получают строго в условиях нейтральной среды, а в кислой среде создаваемой минеральными кислотами (азотная, серная, соляная), получают пероксидные производные циклогексанона с более высокой пероксидацией: 1-окси-1'-гидропероксициклогексилпероксид (пероксид II) или 1,1' - дигидропероксициклогексилпероксид (пероксид III).

Проведенные в работе [1] исследования показали, что кислая среда, создаваемая присутствующими в воде органическими кислотами, оказывает ускоряющее действие на процесс получения пероксида (I), но не влияет на механизм взаимодействия пероксида водорода с циклогексанонем.

Целью настоящего исследования явилось определение влияния примеси органических кислот на процесс получения пероксида циклогексанона в среде сточных вод.

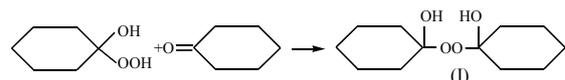
Известно, что первичным продуктом взаимодействия циклогексанона с пероксидом водорода является 1-оксициклогексилпероксид [4]:



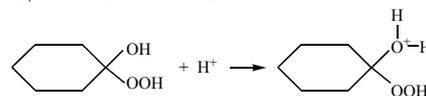
В зависимости от pH среды, создаваемой минеральными кислотами (HNO₃, H₂SO₄, HCl), этот первичный продукт может превращаться в другие пероксидные производные циклогексанона.

Авторами [2] предложена следующая схема образования пероксидов циклогексанона при синтезе в водной среде.

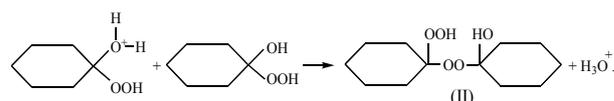
В нейтральной среде при взаимодействии 1-оксициклогексилпероксида с циклогексанонем образуется пероксид (I):



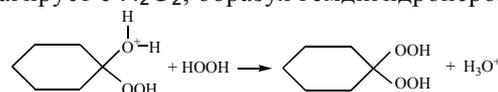
в слабокислой среде часть молекул 1-оксициклогексилпероксида присоединяет протоны и превращается в катионы:



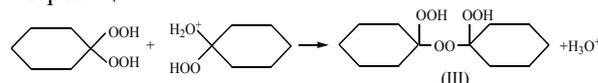
неспособные к присоединению по карбонильной связи; взаимодействуя с 1-оксициклогексилпероксидом, они дают пероксид (II):



В сильнокислой среде 1-оксициклогексилпероксид весь превращается в катион, который реагирует с H₂O₂, образуя гемдигидропероксид:



Образование пероксида (III) происходит по реакции



Приведенная схема образования пероксидных производных циклогексанона соответствует случаю, когда в синтезе используют минеральные кислоты, чаще азотную или серную.

Существенное различие между органическими и неорганическими кислотами заключается в силе этих кислот. В таблице 1

приведены сравнительные данные по константам диссоциации кислот [5].

Таблица 1 - Константы диссоциации кислот в воде

Кислота	t, °C	K_a	pK_a
Азотная	25	$4,36 \cdot 10^{-4}$	- 1,64
Серная (1)	18	$\sim 1,0 \cdot 10^{-3}$	$\sim - 3$
	(2)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Муравьиная	20	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	25	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,75
Пропионовая	25	$1,337 \cdot 10^{-5}$	4,87

Известно, что в растворе сильной кислоты практически отсутствуют недиссоциированные молекулы, а у органических кислот концентрация ионов H^+ в их растворе не равна концентрации кислоты, как в случае разбавленных растворов сильных кислот.

Для определения концентрации ионов H^+ в реакционной смеси при синтезе пероксида циклогексанола в среде сточных вод был выполнен расчет равновесной концентрации $[H^+]$. Для простоты расчета приняли, что кислотность сточной воды равная 0,25 г-экв/л (моль/л) обеспечивается присутствием в воде уксусной кислоты и примеси сточной воды не оказывают влияния на диссоциацию кислоты.

Диссоциацию уксусной кислоты можно упрощенно записать в виде равновесия:



Константа равновесия, она же константа диссоциации:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,754 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,25 - x}$$

где x – концентрация $[H^+]$ в растворе уксусной кислоты.

Решение квадратного уравнения дает величину x , равную $2,08 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, уксусная кислота продиссоциировала всего на 0,83 %. Аналогичный расчет был выполнен для азотной кислоты. Учитывая, что синтез пероксидных производных циклогексанола более высокой степени пероксидации проводят в среде с кислотностью 0,16-3,2 г-экв/л [2] для сравнительного расчета взяли кислотность среды соответствующую 0,25 г-экв/л, как и в случае сточных вод. Расчет дает величину $[H^+]$ в растворе азотной кислоты, равную 0,249 моль/л, что соответствует степени диссоциации 99,6% - диссоциация практически полная.

Таким образом, расчеты показали, что органические кислоты, хотя и создают нужную кислотность сточных вод (0,15-0,31 г-экв/л), не могут выступать в роли источника протонов для получения производных циклогексанола с более высоким содержанием пероксидных групп, что и было подтверждено экспериментально.

В предыдущей работе [1] было установлено, что в присутствии органических кислот скорость реакции циклогексанола с пероксидом водорода повышается. В связи с этим, наиболее вероятным представляется предположение, что органические кислоты взаимодействуют с циклогексанолом, образуя водородные связи, которые ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, облегчая присоединение пероксида водорода к связи $C=O$.

Для подтверждения возможности образования водородных связей между циклогексанолом и органическими кислотами нами проведено исследование взаимодействия уксусной кислоты с циклогексанолом в среде гексана. Исследование проводилось методом ИК-спектроскопии.

Учитывая, что при получении пероксида циклогексанола с использованием пероксидсодержащих сточных вод концентрация циклогексанола в реакционной смеси на порядок превышает концентрацию кислот, для проведения исследования были приготовлены следующие растворы:

- 1) уксусной кислоты в гексане с концентрацией уксусной кислоты 0,2 моль/л;
- 2) циклогексанола в гексане с концентрацией циклогексанола 2 моль/л;
- 3) уксусной кислоты совместно с циклогексанолом в гексане с концентрацией 0,2 моль/л по уксусной кислоте и 2 моль/л по циклогексанолу.

ИК-спектры регистрировали в виде тонкой пленки между пластинок KRS на фурье-спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker.

В спектре раствора 1 (рис. 1) на фоне сильных полос гексана наблюдаются некоторые полосы уксусной кислоты, относящиеся к колебаниям карбоксильных групп, связанных межмолекулярной водородной связью. Во-первых, это валентные колебания гидроксильных групп 3377, 3192, 3130, 3106, 3058 cm^{-1} . Также наблюдаются полосы 2554 и 2630 cm^{-1} , принадлежащие обертонам межмолекулярного взаимодействия и составным частотам 1300 и 1420 cm^{-1} взаимодействия колебаний $\nu C-O$ и δOH в карбоксильных димерах. Полосы валентных колебаний $\nu C=O$ проявляются очень сильной полосой при 1718 cm^{-1} (скорее всего относящиеся к карбоксильным димерам) и слабыми полосами 1780 cm^{-1} и 1755 cm^{-1} .

Еще одним ярким доказательством присутствия димеров уксусной кислоты в растворе гексана служит присутствие широкой полосы 942 cm^{-1} , связанной с неплоскими деформационными колебаниями в межмолекулярном образовании (OH...O). При этом, в спектре раствора 1 не наблюдается очевидных полос, принадлежащих свободному гидроксилу.

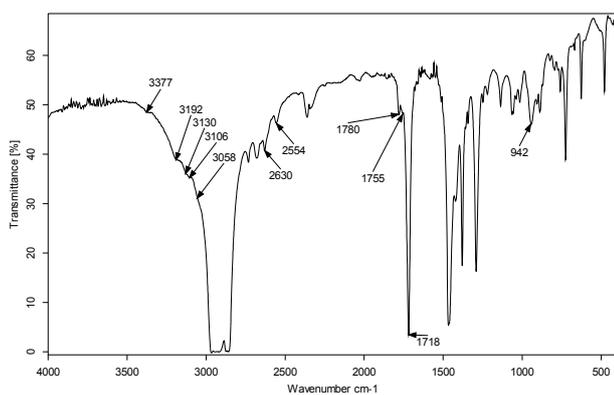


Рис. 1 - ИК - спектр раствора уксусной кислоты в гексане

В спектре раствора 2 (рис. 2) на фоне сильных полос гексана наблюдаются некоторые полосы циклогексанона. Наиболее сильной является полоса валентных колебаний $C=O$ 1721 см^{-1} в сопровождении плеча 1765 см^{-1} и более слабой полосы 1806 см^{-1} .

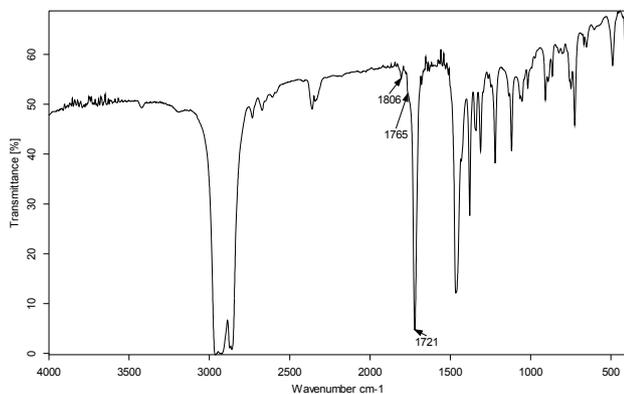


Рис. 2 - ИК - спектр раствора циклогексанона в гексане

В спектре раствора 3 (рис. 3) на фоне сильных полос гексана наблюдаются как полосы уксусной кислоты, так и циклогексанона. В области валентных колебаний OH группы наблюдаются почти все те же полосы, что и для спектра раствора уксусной кислоты в гексане: 3197 , 3128 , 3056 см^{-1} .

Обращает на себя внимание отсутствие в спектре 3 выраженной полосы 3106 см^{-1} . Также уменьшается интенсивность обертонов 2630 и 2554 см^{-1} и полосы 942 см^{-1} . Это может говорить о том, что в присутствии циклогексанона количество димеров уксусной кислоты в растворе уменьшается, возможно под влияние образования межмолекулярной водородной связи с группой $C=O$ циклогексанона.

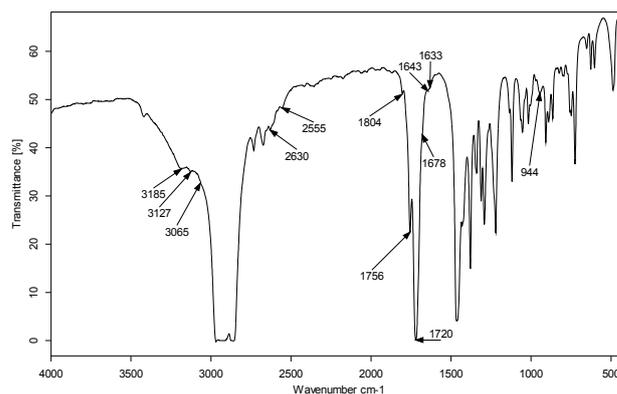


Рис. 3 - ИК - спектр раствора уксусной кислоты и циклогексанона в гексане

Кроме того, обращает на себя внимание рост интенсивности полосы $\nu C=O$ 1756 см^{-1} , что можно отнести к колебаниям свободной уксусной кислоты. При этом фиксируется появление полос-«плеч» при 1678 и 1643 см^{-1} , что можно отнести к валентным колебаниям кислотных или кетонных групп $C=O$, связанных межмолекулярной водородной связью.

Таким образом, проведенное ИК-спектральное исследование подтверждает реальность сделанного предположения о возникновении водородных связей между органическими кислотами и циклогексанонам.

Образование водородных связей, вероятно, является одним из определяющих факторов увеличения скорости взаимодействия пероксида водорода с циклогексанонам в среде сточных вод. Предполагается, что водородные связи ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, облегчая присоединение пероксида водорода к связи $C=O$.

Литература

1. А.А. Гайфуллин, С.Н. Тунцева, Р.А.Гайфуллин, Х.Э.Харлампида Вестник Казанского технол. ун-та, 23, 26-30 (2012).
2. В.Л. Антоновский, А.Ф. Нестеров, О.К. Ляшенко, ЖПХ, 40, 2555-2561 (1967)
3. В.Л. Антоновский А.Ф. Нестеров, Х.В. Цубина, И.М. Альшиц. Синтез циклических кетонов и оценка их иницирующей способности. В сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления». Под ред. Н.М.Эмануэля. Химия, Москва, 1969. 495 с
4. M.Kharasch, G. Sosnovsky, J. Org. ch., 23, 1322-1326, (1958).
5. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика пер. с англ. Мир: Москва. 1976. 541 с.