

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 циклогексанолом в среде сточных вод, содержащих низкомолекулярные органические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая), приводит к образованию пероксидного производного циклогексанона - 1,1'-дигидрокси-дициклогексилпероксид (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 цикло-гексанона 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 цикло-гексанолом. 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 циклогексанолом образуется пероксид (I): в слабокислой среде часть молекул 1-окси-циклогексилпероксида присоединяет протоны и превращается в катионы: неспособные к присоединению по карбонильной связи; взаимодействуя с 1-оксициклогексил-пероксидом, они дают пероксид (II): В сильнокислой среде 1-оксициклогексил-пероксид 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	Ka	pKa
Азотная	25	1,337×10 ⁻⁵	4,87
Серная (1)	25	1,2×10 ⁻²	1,92
Серная (2)	25	1,0×10 ⁻³	3,75
Муравьиная	25	1,77×10 ⁻⁴	3,75
Уксусная	25	1,754×10 ⁻⁵	4,75
Пропионовая	25	1,64 ~	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 циклогексанона 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: где x – концентрация $[H^+]$ в растворе уксусной кислоты. Решение квадратного уравнения дает величину x , равную $2,08 \times 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, уксусная кислота продиссоциировала всего на 0,83 %.

Аналогичный расчет был выполнен для азотной кислоты. Учитывая, что синтез пероксидных производных циклогексанона 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 циклогексанона с более высоким содержанием пероксидных групп, что и было подтверждено экспериментально. В предыдущей работе [1] было установлено, что в присутствии органических кислот скорость реакции циклогексанона с пероксидом водорода повышается. В связи с этим, наиболее вероятным представляется предположение, что органические кислоты взаимодействуют с циклогексаноном, образуя водородные связи, которые ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, облегчая присоединение пероксида водорода к связи $C=O$. Для подтверждения возможности образования водородных связей между циклогексаноном и органическими кислотами нами проведено исследование взаимодействия уксусной кислоты с циклогексаноном в среде гексана. Исследование проводилось методом ИК-спектроскопии. Учитывая, что при получении пероксида циклогексанона с использованием пероксид-содержащих сточных вод концентрация циклогексанона 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) циклогексанона в гексане с концентрацией циклогексанона 2 моль/л; 3) уксусной кислоты совместно с циклогексаноном в гексане с концентрацией 0,2 моль/л по уксусной кислоте и 2 моль/л по циклогексанону. 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 см⁻¹. Также наблюдаются полосы 2554 и 2630 см⁻¹, принадлежащие обертонам межмолекулярного взаимодействия и составным частотам 1300 и 1420 см⁻¹ взаимодействия колебаний ν C-O и δ OH в карбоксильных димерах. Полосы валентных колебаний ν C=O проявляются очень сильной полосой при 1718 см⁻¹ (скорее всего относящиеся к карбоксильным димерам) и слабыми полосами 1780 см⁻¹ и 1755 см⁻¹. Еще одним ярким доказательством присутствия димеров уксусной кислоты в растворе гексана служит присутствие широкой полосы 942 см⁻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 ν 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 циклогексаноном. Образование водородных связей, вероятно, является одним из определяющих факторов увеличения скорости взаимодействия пероксида водорода с циклогексаноном в среде сточных вод. Предполагается, что водородные связи ослабляют карбонильную связь в циклогексаноне, облегчая присоединение пероксида водорода к связи C=O.