

системах такие реакции являются основной причиной ограничения роста цепи.

Таким образом, найдены некоторые особенности и параметры процесса стереоспецифической полимеризации стирола в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{AlMg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_5$.

Наличие магниевой компоненты в металлоорганическом соединении приводит к снижению оптимального мольного отношения $\text{МОК}/\text{Ti}$.

Использование высших алкильных производных обуславливает специфику влияния добавок электронодонорных соединений, которые в этом случае снижают (толуол) или уничтожают совсем (фенетол) стереоспецифичность катализатора как в безмагнелевых системах, так и в присутствии MgR_2 .

Оптимальная температура формирования катализатора и полимеризации стирола для изученной каталитической системы та же, что и для модельной ($\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$), соответственно, 20 и 70 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П. — В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. VIII. Черноголовка, 1980, с. 83.
2. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В. — Высокомолекулярное соединение, 1981, т. Б23, № 1, с. 52.
3. Баулин А. А., Сидорова И. П. — Высокомолекулярное соединение, 1982, т. Б24, № 10, с. 781.
4. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В., Мардыкин В. П. — Высокомолекулярное соединение, 1983, т. Б25, № 3, с. 170.
5. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. Способ получения алкилалюминиймагнелевых соединений. А. с. 691455 (СССР). — Оpubл. в БИ, 1979, № 38, с. 78.
6. Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В., Листратова Г. В. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 2, с. 14.
7. Мардыкин В. П., Антипова А. М. — Высокомолекулярное соединение, 1969, т. А11, № 7, с. 1600.
8. Chrastova V., Mikulasova D. — Zb. pr. chemickotechnol. fak. SVST, 1977—1978. Bratislava, 1981, 177; РЖХим, 1982, 12С53.
9. Kern R., Hurst H., Richard W. — J. Polymer. Sci., 1960, v. 45, p. 195.
10. Баулин А. А. — Высокомолекулярное соединение, 1981, т. Б23, № 10, с. 723.
11. Фролова В. В., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Фурсенко А. В., Грегановский В. А. — Промышленность синтетического каучука, 1982, № 11, с. 7.
12. Rodriguez L., Van Looy. — J. Polymer. Sci., 1967, v. A4, p. 1971.

Поступила в редакцию
30.02.83.

Кафедра высокомолекулярных соединений, ИИИ ФХП

УДК 547.576

Е. П. ПЕТРЯЕВ, В. Д. МАЙБОРОДА, Н. И. КОВАЛЕНКО

ОКИСЛЕНИЕ 1,2-ПРОПАНДИОЛА И АЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА МЕДИ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Проведенные исследования по взаимодействию перекиси водорода с диолами в присутствии ионов Fe^{2+} показали возможность образования продуктов окисления с выходами $\sim 10\%$ [1]. В этом случае окисление идет по свободнорадикальному механизму.

Ранее нами показано, что Cu^{+2} эффективно окисляет радикалы α -диола с образованием соответствующих оксикарбонильных соединений [2]. Кроме того, в работе [3] отмечено, что система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{+2}$ может служить источником ОН-радикалов.

Обобщая результаты этих работ, можно предположить, что система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cu}^{+2}$ также является эффективным окислительным реагентом для α -диола.

Следует отметить, что радикалы 1,2-пропандиола дегидратируют, при этом одним из продуктов является ацетон [4], поэтому целью данной

работы является определение возможности применения системы $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ для препаративного окисления 1,2-пропандиола и ацетона, а также отыскание оптимальных условий проведения процесса.

Следует подчеркнуть, что в литературе отмечается весьма сложный характер каталитического разложения перекиси водорода ионами Cu^{+2} [3]. Кроме того, отсутствует значительное число констант скоростей химических реакций для предлагаемого [3] механизма. Все это заставило нас отказаться от исследования окисления в рамках детерминированного математического моделирования и использовать в экспериментах методы многофакторного планирования эксперимента [5], позволяющие определять оптимальные условия процесса без установления его механизма.

При окислении ионами меди радикалов пропандиола-1,2 образуются оксиацетон и α -оксипропионовый альдегид [2], поэтому в качестве функции цели использовали их суммарный выход в м/л.

Эксперимент первого порядка по факторам при использовании ортогонального плана проведен в следующих условиях: $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}] - (\text{ПД}) - X_1 (2-4)$, $\Delta X_1 = 1$; $[\text{H}_2\text{O}_2] - X_2 (0,5-2,5)$, $\Delta X_2 = 1$; $[\text{CuCl}_2] - X_3 (0,1-0,3)$, $\Delta X_3 = 0,1$. Все концентрации имеют размерность м/л. Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 1. При их обработке получено следующее уравнение, описывающее эксперимент:

$$\begin{aligned} Y = & 0,424 + 0,0024 \cdot X_1 + 0,193 \cdot X_2 - 6,1 \cdot 10^{-3} \cdot X_3 + \\ & + 0,026 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,022 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,023 \cdot X_2 \cdot X_3. \end{aligned} \quad (1)$$

Таблица 1

Результаты полного факторного эксперимента *
первого порядка при окислении 1,2-пропандиола

Номер эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{Y}$	0,7	0,57	0,19	0,22	0,59	0,61	0,23	0,29
$\hat{Y}$	0,697	0,6	0,21	0,22	0,594	0,58	0,20	0,294

* Здесь и далее номера экспериментов совпадают с планами соответствующих факторных экспериментов (табл. 5.16) работы [5]; $\bar{Y}$ — экспериментальные средние значения, $\hat{Y}$ — расчетные.

Проверка коэффициентов на значимость для 95 % уровня вероятности при числе экспериментов $\varphi_2 = 8$ показала малый вклад $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]$ и Cu^{+2} . Вследствие статистической незначимости некоторых коэффициентов $|a_{\text{кр}}| = 0,015$ уравнение (1) в координатах концентраций принимает вид:

$$\begin{aligned} Y = & 0,453 + 0,069[\text{H}_2\text{O}_2] - 0,063[\text{ПД}] + 1,005[\text{CuCl}_2] + \\ & + 0,026[\text{ПД}][\text{H}_2\text{O}_2] + 0,22[\text{ПД}][\text{CuCl}_2] + 0,23[\text{H}_2\text{O}_2][\text{CuCl}_2], \end{aligned} \quad (2)$$

где $[C_i]$ — концентрация i -го продукта. Оптимизация по уравнению (2) в рамках метода Бокса — Уилсона проведена при изменении $[\text{H}_2\text{O}_2]$ для $[\text{ПД}] = 3$ и $[\text{CuCl}_2] = 0,2$ м/л. Результаты оптимизации представлены в табл. 2. Поскольку за $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,5$ м/л экспериментальные данные стали значительно отклоняться от расчетных значений в соответствии с уравнением (2), в этой точке был поставлен эксперимент второго порядка в области $X_1 = 1-5$, $\Delta X_1 = 2$; $X_2 = 3,5-5,5$, $\Delta X_2 = 1$; $X_3 = 0,1-0,3$, $\Delta X_3 = 0,1$. Эксперимент осуществлен в соответствии с ортогональным композиционным планом [5].

Результаты оптимизации. Y — рассчитаны по уравнению (2)

H_2O_2 , м/л	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
X_2	1,5	2	2,5	3,0	3,5	4,0
Y	0,71	0,81	0,91	1,0	1,1	1,2
$\bar{Y}$	0,64	0,68	0,75	0,85	0,85	0,85

В результате обработки экспериментальных данных (табл. 3) получено следующее адекватно описывающее эксперимент уравнение:

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & 0,927 + 0,168 \cdot X_1 + 0,071 \cdot X_2 + 0,008 \cdot X_3 - 0,193 \cdot X_1^2 + \\ & + 0,069 \cdot X_2^2 - 0,067 \cdot X_3^2 + 0,04 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,035 \cdot X_1 \cdot X_3 - \\ & - 0,0125 \cdot X_2 \cdot X_3. \end{aligned} \quad (3)$$

Таблица 3

Результаты полного факторного эксперимента второго порядка при окислении 1,2-пропандиола

Номер эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{Y}$	0,94	0,65	0,74	0,55	1,08	0,59	0,77	0,50
Y	0,96	0,58	0,82	0,59	1,05	0,61	0,76	0,48

Продолжение табл. 3

Номер эксперимента	9	10	11	12	13	14	15
$\bar{Y}$	0,91	0,42	1,08	1,02	0,91	0,79	0,87
Y	0,85	0,44	1,11	0,94	0,84	0,82	0,93

Для 95 % уровня значимости $|a_{0кр}| = 0,07$, $|a_{iкр}| = 0,080$, $|a_{i^2кр}| = 0,128$, $|a_{ijкр}| = 0,094$ и поэтому уравнение (3) в координатах концентраций приобретает вид:

$$\hat{Y} = 0,239 + 0,375[ПД] - 0,048[ПД]^2. \quad (4)$$

Производная первого порядка от этого уравнения позволяет найти оптимальные условия проведения процесса: $X_1 = 0,435$, $X_2 = 0$, $X_3 = 0$, что соответствует 3,87 м/л $[CH_3CH(OH)CH_2OH]$, 4,5 м/л $[H_2O_2]$ и 0,2 м/л $[CuCl_2]$. Эксперимент, проведенный в этих условиях, дает оптимальный выход целевого продукта ~ 26 % переработки исходного диола. При этом обнаружена высокая селективность процесса (98 % от суммы продуктов составляет α -оксипропионовый альдегид).

Для второй системы проведенные эксперименты по определению зависимости выхода продукта окисления (табл. 4) от концентрации (м/л) ацетона (Ац), H_2O_2 , $CuCl_2$ в интервале соответственно 0,75—2,25, 1,5—2,5, 0,05—0,15 показали следующую зависимость от этих параметров:

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & 0,341 - 0,103[Ац] - 0,089[H_2O_2] - 2,46[CuCl_2] + \\ & + 0,0693[Ац][H_2O_2] + 0,587[Ац][CuCl_2] + 0,880[H_2O_2][CuCl_2]. \end{aligned} \quad (5)$$

Таблица 4

**Результаты полного факторного эксперимента
первого порядка при окислении ацетона**

Номер эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{Y}$	0,515	0,235	0,275	0,185	0,245	0,14	0,18	0,09
$\hat{Y}$	0,516	0,234	0,274	0,184	0,246	0,14	0,18	0,09

Уравнение адекватно описывает экспериментальные данные. Определение оптимальных условий окисления согласно этому уравнению, а в дальнейшем по уравнению второго порядка в интервале концентраций 2,75—4,75; 1,5—4,5; 0,15—0,35 для ацетона, H_2O_2 и $CuCl_2$ (табл. 5):

$Y = 1,364 - 0,541[A_{\alpha}] + 0,178[H_2O_2] - 0,08[CuCl_2] + 0,088[A_{\alpha}]^2 + 0,015[H_2O_2]^2 + 3,1[CuCl_2]^2 - 0,0193[A_{\alpha}][H_2O_2] - 0,360[H_2O_2][CuCl_2] - 0,240[A_{\alpha}][CuCl_2]$ показали, что максимальное 30 %-ное окисление ацетона в α -оксипропионовый альдегид происходит при $[A_{\alpha}] = 3$ м/л, $[H_2O_2] = 4,5$ м/л и $[CuCl_2] = 0,15$ м/л.

Таблица 5

**Результаты полного факторного эксперимента
второго порядка при окислении ацетона**

Номер эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{Y}$	0,72	0,89	0,52	0,57	0,99	0,94	0,69	0,53
$\hat{Y}$	0,73	0,90	0,52	0,57	0,99	0,94	0,68	0,52

Продолжение табл. 5

Номер эксперимента	9	10	11	12	13	14	15
$\bar{Y}$	0,77	0,75	0,89	0,47	0,54	0,63	0,67
$\hat{Y}$	0,77	0,77	0,88	0,49	0,53	0,64	0,65

Следует отметить, что при применении системы $H_2O_2 - Fe^{2+}$ для окисления ацетона α -оксипропионовый альдегид не образуется. Продуктом в этом случае является нерастворимая в воде диперекись ацетона, которая взрывоопасна.

Таким образом, используя метод многофакторного планирования, изучено окисление 1,2-пропандиола и ацетона в широком интервале концентраций $CuCl_2$, H_2O_2 и субстрата. По результатам экспериментов найдены оптимальные условия протекания этих процессов. Выведены уравнения, адекватно описывающие процесс и позволяющие рассчитать концентрации целевого продукта в исследованном интервале концентраций исходных веществ.

Экспериментальная часть

В пробирки помещали определенное количество $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «чда», растворяли в водном растворе органического субстрата и при охлаждении ($t \approx 12^\circ C$) добавляли необходимое количество перекиси водорода с концентрацией $\sim 30\%$. Общий объем раствора в результате всегда был постоянным и составлял 5 и 10 мл для 1,2-пропандиола и ацетона соответственно. Охлаждение необходимо, так как в начальный пе-

риод реакция каталитического разложения перекиси водорода протекает со значительным выделением тепла и возможно закипание, а иногда и выброс раствора. Анализ продуктов в этих системах проводился после полного разложения перекиси водорода (10—24 ч).

Определение оксипропанола и α -оксипропионового альдегида проводили на хроматографе ЛХМ-72 с пламенно-ионизационным детектором, колонка $0,4 \times 100$ см, заполненная Хромосорбом NAB с 15 % Reoplex — 400, температура анализа 110 °С, газ носитель — азот (50 мл/мин), температура испарителя 135 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenton H. J. H., Jacon H. J. — J. Chem. Soc., 1899, v. 75, p. 1.
2. Петряев Е. П., Шадыро О. И., Коваленко Н. И. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 520.
3. Сычев А. Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. — Кишинев, 1976.
4. Петряев Е. П., Васильев Г. Н., Павлов А. В., Шадыро О. И. — Ж. орг. химии, 1982, т. 18, № 1, с. 225.
5. Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. — М., 1977.

Поступила в редакцию
05.07.82.

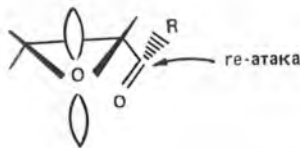
III физико-химических проблем

УДК 547.422+547.717

А. М. ЗВОНКО, Н. М. КУЗЬМЕНКО,
И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СТИРИЛЭПОКСИ-, ДИЭПОКСИ- И АЗИРИДИНИЛЭПОКСИКЕТОНОВ БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ

Известен ряд примеров стереоселективного восстановления эпоксикетонов, ненасыщенных эпоксикетонов и диэпоксикетонов боргидридом натрия [1—3]. Во всех описанных примерах асимметрический атом углерода, соседний с карбонильным центром, подвергающимся восстановлению, контролирует подход восстановителя. Высокая селективность боргидридного восстановления эпоксикетонов, не содержащих заместителя у α -углеродного атома эпоксицикла, объясняется с помощью циклической модели, в которой предполагается образование хелатной связи между металлом и находящимися в цис-положении кислородами карбонильной группы и оксиранового цикла. Атака гидрид-иона со стерически менее затрудненной ге-диастереотопной стороны приводит к преимущественному образованию диастереомеров с R^*R^* относительной конфигурацией центров хиральности [2].



Приложение этой модели к восстановлению β -арилакрилоилоксирана 1 [4] и диастереомерных α , β , α' , β' -диэпоксикетонов II, III [5] позволяет объяснить соотношение эпокси- и диэпоксикарбинолов, образующихся в ходе реакции, и подтвердить стереохимию соединений II, III. С целью выяснения влияния азиридинового цикла на соотношение диастереомерных спиртов изучено также восстановление транс-IV, V и цис-азиридилилэпоксикетонов VI [6].

Оказалось, что восстановление β -арилакрилоилоксирана 1 боргидридом натрия в метаноле приводит к смеси двух ненасыщенных эпокси-спиртов VII а, б в соотношении а: б — 1,3 : 1. Конфигурация диастереомерным спиртам VII а и VII б приписана на основании результатов работ [1—3], а также соотношения (1,2 : 1) диастереомерных карбинолов, полученных при восстановлении 2-ацетил-2-метилоксирана [2].