

Численное моделирование внутримолекулярных превращений орто-замещенных ароматических нитрозооксидов

Л.В. Еникеева¹, И.М. Губайдуллин^{1,2}, С.Л. Хурсан³

¹ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Космонавтов 1, Уфа, Россия, 450062

²Институт нефтехимии и катализа РАН, Проспект Октября 141, Уфа, Россия, 450075

³Уфимский институт химии РАН, Проспект Октября 71, Уфа, Россия, 450054

Аннотация. Работа посвящена исследованию реакции гибели ароматических нитрозооксидов, которые обладают уникальными свойствами, благодаря наличию у них цис- и транс- изомерии. Константы скорости гибели изомеров нитрозооксидов являются эффективными, т.е. описывают сложную совокупность элементарных превращений – конформационных и необратимых. Для численного анализа процесса разработана программа вычисления кинетических параметров реакции. Ввиду большого количества параметров реакции, решение обратной кинетической задачи требовало больших временных затрат. В связи с этим применялись технологии параллельных вычислений, что позволило сократить время вычислений примерно в 10 раз. С помощью разработанных алгоритмов построена кинетическая модель реакции, включающая в себя оптимизированные энергии Гиббса, константы элементарных стадий реакций и эффективные константы распада изомеров нитрозооксидов. Анализ доказал необходимость учета внутримолекулярных превращений ароматических нитрозооксидов в реакции их гибели.

1. Введение

Нитрозооксиды в виду сложного электронного строения являются привлекательными объектами для теоретического исследования. Исследование строения и химических свойств нитрозооксидов является актуальным для решения синтетических и биологических задач.

Ароматические нитрозооксиды образуются в реакции триплетных нитренов с молекулярным кислородом. Это лабильные частицы, обладающие уникальными свойствами благодаря наличию у них цис-транс изомерии из-за полуторного порядка связи N-O в нитрозооксидном фрагменте [1]. Подробно химия нитрозооксидов рассматривается в обзоре [2].

Наличие заместителя в одном из орто-положений ароматического кольца нитрозооксида приводит к удвоению числа изомерных форм частицы.

Как и простейший нитрозооксид, ArNOO существуют в двух планарных цис- и транс-устойчивых конформациях. Эти состояния близки по энергии, как правило, несколько более стабилен цис-изомер. Квазивырожденные цис- и транс-состояния разделены значительным конформационным барьером. Низкая скорость конформационного перехода объясняет экспериментальный факт, согласно которому цис- и транс-ArNOO ведут себя как кинетически

независимые частицы с существенно различающейся химической природой и реакционной способностью. Результаты теоретических исследований указывают на необходимость учитывать особенности химической природы AgNOO при кинетическом анализе.

В данной работе исследуются реакции гибели ароматических нитрозооксидов, то есть что происходит с нитрозооксидами в процессе реакции их расходования, на примере реакции гибели 2,4-диметоксифенилнитрозооксида.

Таким образом, интерес вызывает задача выявления влияния данных конформационных превращений в реакции гибели ароматических нитрозооксидов. В Уфимском институте химии теоретическими и экспериментальными методами исследованы кинетические закономерности расходования изомерных форм нитрозооксида в ацетонитриле, которые образуются при фотолизе 2,4-диметоксифенилазида в присутствии кислорода [3]. Для полноты картины необходимо провести кинетическое моделирование процесса.

2. Математическая модель внутримолекулярных превращений 2,4-диметоксифенилнитрозооксида

Математическая модель данной реакции представляет собой систему из 5-ти обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) – система (1). Начальными условиями для решения системы ОДУ являются начальные концентрации конформеров (2). Начальные концентрации определялись по начальным оптическим плотностям конформеров, найденным из экспериментальных данных. Суммарная начальная концентрация конформеров всегда была равна 10^{-5} М.

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -w_1 + w_2 - w_{11} + w_7 - w_8, \\ \frac{dx_2}{dt} = -w_2 + w_1 - w_3 + w_4 - w_9, \\ \frac{dx_3}{dt} = -w_4 + w_3 - w_5 + w_6, \\ \frac{dx_4}{dt} = -w_6 + w_5 - w_7 + w_8, \\ \frac{dx_5}{dt} = w_9. \end{cases} \quad \begin{cases} w_1 = k_{23}x_1, w_2 = k_{32}x_2, w_3 = k_{34}x_2, \\ w_4 = k_{43}x_3, w_5 = k_{41}x_3, w_6 = k_{14}x_4, \\ w_7 = k_{12}x_4, w_8 = k_{21}x_1, w_9 = k_{35}x_2. \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} x_1^0 &= 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}, x_2^0 = 0,17 \cdot 10^{-5} \text{ М}, x_3^0 = 0,34 \cdot 10^{-5} \text{ М}, \\ x_4^0 &= 0,18 \cdot 10^{-5} \text{ М}, x_5^0 = 0 \text{ М}, \sum_{i=1}^4 x_i^0 = 10^{-5} \text{ М}. \end{aligned} \quad (2)$$

Методом решения прямой задачи является одноитерационный метод Розенброка 3-го порядка точности. Метод основан на приведении жестких дифференциальных уравнений типа (1) к разностной форме типа (2), где В – матрица частных производных (матрица Якоби), Δ – шаг интегрирования [4]. В качестве методов решения обратной задачи были выбраны генетический алгоритм и метод Хука-Дживса [5-7]. Схема работы генетического алгоритма – некоторым, обычно случайным, образом создается множество генотипов начальной популяции. Они оцениваются с использованием «функции приспособленности», которая определяет насколько хорошо генотип решает поставленную задачу. Из полученного «поколения» с учётом значения «приспособленности» выбираются решения (обычно лучшие особи имеют большую вероятность быть выбранными), к которым применяются «генетические операторы» («скрещивание» и «мутация»), результатом чего является получение новых решений. Для них также вычисляется значение приспособленности, и затем производится отбор («селекция») лучших решений в следующее поколение.

Этот набор действий повторяется итеративно, продолжается несколько поколений, пока не будет выполнен критерий остановки алгоритма. Алгоритм Хука-Дживса делится на две фазы: исследующий поиск и поиск по образцу. Данные алгоритмы с успехом применялись для

решения задач химической кинетики. В качестве оптимизируемых параметров при решении обратной кинетической задачи выступили энергии Гиббса всех изомеров и переходных состояний. Полученные с помощью квантово-химического расчета энергии использовались в качестве начального приближения при решении обратной кинетической задачи.

3. Программная реализация алгоритмов

Разработана программа решения обратной кинетической задачи в среде Matlab.

Задача осложнялась рядом факторов. Экспериментальное слежение за концентрацией нитрозооксидов проводили по убыли их оптической плотности. Однако, коэффициенты экстинкции нитрозооксидов неизвестны. Ситуацию спасает то обстоятельство, что все наблюдаемые частицы гибнут строго по кинетическому закону реакции первого порядка. Поэтому кинетику расщепления нитрозооксида можно характеризовать не кинетической кривой, а константой скорости первого порядка. Но при решении прямой задачи кинетические кривые могут иметь экстремумы и точки перегиба на начальных временах, однако, имеющиеся экспериментальные эффективные константы расщепления измерены на участке кинетической кривой после изгиба. Поэтому при решении прямой и соответственно обратной задач необходимо было «отсекать» участок кривой до изгиба. Ко второму фактору относится учет глубины расщепления компонентов. Считается, что после глубины расщепления, равной 95 %, данные являются неинформативными. Поэтому при численных расчетах на каждой итерации обратной задачи отсекался также участок после 95 % глубины расщепления. И только после отсекания производилось сравнение рассчитанных и экспериментальных данных.

Алгоритм решения обратной задачи на каждой итерации следующий:

Шаг 1. Генерация нового поколения – набор энергий Гиббса всех изомеров и переходных состояний. На первой итерации используется квантовохимическое приближение.

Шаг 2. Расчет изменений энергий Гиббса ΔG_{ij} .

Шаг 3. Расчет констант элементарных стадий на основе уравнения Эйринга:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right),$$

где κ – коэффициент Вигнера, близкий к 1 в условиях данных расчетов, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ – константа Больцмана, Дж/К, $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ – постоянная Планка, м²·кг/с, $R = 8.31$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Шаг 4. Вычисление кинетических зависимостей путем решения систем ОДУ.

Шаг 5. Отсечение изгиба кинетической кривой. Данный шаг состоял в вычислении точки максимума x_0 :

$$F'(x) > 0, x \in (-\infty; x_0)$$

$$F'(x) < 0, x \in (x_0; +\infty)$$

Если такая точка x_0 была найдена, то отсекалась кривая левее точки x_0 . После чего осуществлялся поиск точки перегиба x_1 :

$$F''(x) < 0, x \in (-\infty; x_1)$$

$$F''(x) > 0, x \in (x_1; +\infty)$$

Если точка x_1 была найдена, то отсекалась кривая левее точки x_1 .

Шаг 6. Учет глубины расщепления. На данном шаге оставалась та часть кинетической кривой, которая удовлетворяла неравенству

$$\frac{|c - c_0|}{c_0} < 95\%,$$

где c_0 – значение концентрации в точке $t=0$.

Шаг 7. Вычисление эффективных констант. Кривые обрабатывались в рамках уравнения первого и второго ($x_1 + x_2$) порядков:

$$C = ae^{-kt}$$

$$C = ae^{-k_1 t} + be^{-k_2 t}$$

Шаг 8. Оценка функционала невязки – сравнение с экспериментально полученными k_{eff} .

Для ускорения вычислений применялись технологии параллельных вычислений. Расчеты проводились на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии РАН. На рисунках 1-2 приведено ускорение и эффективность распараллеливания расчета на различном количестве узлов. По графику видно, что ускорение оказалось больше числа используемых процессоров $S_p(n) > p$ – в этом случае говорят о существовании сверхлинейного ускорения. Причиной сверхлинейного ускорения может быть нелинейный характер зависимости сложности решения задачи от объема обрабатываемых данных, т.е. причина кроется в особенностях решения прямой задачи химической кинетики.

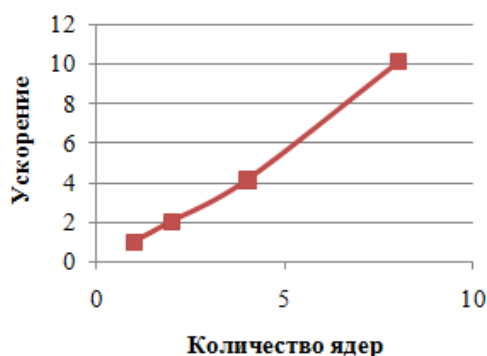


Рисунок 1. Ускорение распараллеливания при вычислении кинетических параметров реакции.

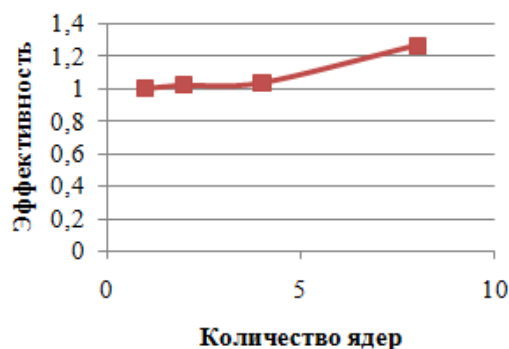


Рисунок 2. Эффективность распараллеливания при вычислении кинетических параметров реакции.

4. Результаты численного моделирования - построение кинетической модели процесса

В таблице 1 приведены начальные значения энергий Гиббса, полученные с помощью квантово-химических DFT-расчетов, и найденные в результате оптимизации. Следует отметить, что разница в данных величинах составляет не более 10 кДж/моль. Это свидетельствует о надежности квантово-химических оценок энергий конформеров нитрозооксида.

Таблица 1. Начальные и оптимальные значения свободных энергий Гиббса для гибели 2,4-диметоксифенилнитрозооксида, $G^{initial}$ – значения, вычисленные квантово-химическим методом.

	$G^{initial}$, Хартри	$G^{optimal}$, Хартри	$ G^{optimal} - G^{initial} $, кДж/моль	δ , %
x_4	-665.690136	-665.688209	5.06	2,89E-04
x_1	-665.689199	-665.688351	2.23	1,27E-04
x_2	-665.682885	-665.684727	4.84	2,77E-04
x_3	-665.691478	-665.692458	2.57	1,47E-04
TS ($x_4 \rightarrow x_1$)	-665.662713	-665.661251	3.84	2,20E-04
TS ($x_1 \rightarrow x_2$)	-665.658105	-665.654622	9.14	5,23E-04
TS ($x_2 \rightarrow x_3$)	-665.665761	-665.663063	7.08	4,05E-04
TS ($x_3 \rightarrow x_4$)	-665.663541	-665.661700	4.83	2,77E-04
TS ($x_2 \rightarrow x_5$)	-665.666465	-665.666465	0.00	0,00E+00

Примечание: δ – относительная погрешность, %: $\delta = \frac{|G^{initial} - G^{optimal}|}{G^{initial}}$

В результате в пределах экспериментальной ошибки были воспроизведены эффективные константы скоростей расходования всех изомеров 2,4-диметоксифенилнитрозооксида (таблица 2).

Таблица 2. Эффективные константы скорости гибели конформеров нитрозооксидов.

Изомер	k_{eff}^a	k_{eff}^b	$\delta, \%$
	a		
2-1	1.59	1.63	2.45
2-2	$3.1 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^3$	0
2-3	0.14	0.14	0
2-4	0.76	0.77	1.30

^a Константы, рассчитанные при помощи кинетического моделирования.
^b Константы, рассчитанные в ходе эксперимента.

5. Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 15-07-01764 "Оптимальное управление химическими реакциями металлокомплексного катализа".

6. Литература

- [1] Pritchina, E.A. Matrix isolation and computational study of the photochemistry of p-azidoaniline / E.A. Pritchina, N.P. Gritsan, T. Bally // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – P. 719-727.
- [2] Chainikova, E.M. The chemistry of nitroso oxides / E.M. Chainikova, S.L. Khursan, R.L.Safiullin // *The Chemistry of Peroxides.* – 2014. – Vol. 3. – P. 357-420.
- [3] Chainikova, E.M. Interplay of Conformational and Chemical Transformations of Ortho-Substituted Aromatic Nitroso Oxides: Experimental and Theoretical Study / E.M. Chainikova, A.R. Yusupova, S.L. Khursan, A.N. Teregulova, A.N. Lobov, M.F. Abdullin, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullin, R.L. Safiullin // *J. Org. Chem.* – 2017. – Vol. 82(15). – P. 7750-7763. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00537.
- [4] Akhmadullina, L.F. Numerical methods for reaction kinetics parameters identification of low-temperature propane conversion in the presence of methane / L.F. Akhmadullina, L.V. Enikeeva, I.M. Gubaydullina // *Procedia Engineering.* – 2017. – Vol. 201. – P. 612-616. DOI:10.1016/J.PROENG.2017.09.654.
- [5] Gubaydullin, I.M. Software module of Mathematical Chemistry web-laboratory for studying the kinetics of oxidation of 4-tert-butyl-phenol by aqueous solution of H₂O₂ in the presence of titanosilicates / I.M. Gubaydullin, L.V. Enikeeva, L.R. Naik // *Engineering Journal.* – 2016. – Vol. 20(5). – P. 263-270. DOI:10.4186/ej.2016.20.5.263.
- [6] Sikalo, N. A Genetic Algorithm-Based Method for the Automatic Reduction of Reaction Mechanisms / N. Sikalo, O. Hasemann, C. Schulz, A. Kempf, I. Wlokas // *International Journal of Chemical Kinetics.* – 2014. – Vol. 46(1). – P. 41-59.
- [7] Uskov, S.I. Kinetics of Low-Temperature Steam Reforming of Propane in a Methane Excess on a Ni-Based Catalyst / S.I. Uskov, L.V. Enikeeva, D.I. Potemkin, V.D. Belyaev, P.V. Snytnikov, I.M.Gubaidullin, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin // *Catalysis in Industry.* – 2017. – Vol. 9(2). – P. 104-109.

Numerical modeling of intramolecular transformations of orto-substituted aromatic nitroxides

L.V. Enikeeva¹, I.M. Gubaydullin^{1,2}, S.L. Khursan³

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov street 1, Ufa, Russia, 450062

²Institute of petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 141, Ufa, Russia, 450075

³Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, Russia, 450054

Abstract. The work is devoted to the investigation of the decay reaction of aromatic nitrosooxides, which have unique properties due to the presence of cis and trans isomerism. The rate constants of nitrosooxides isomer decay are effective, i.e. include a complex set of elementary transformations – conformational and irreversible. For numerical analysis of the process, a software has been developed for calculating the kinetic parameters of the reaction. In view of the large number of reaction parameters, the solution of the inverse kinetic problem required a large amount of time. In connection with this, parallel computing technologies were used, which allowed to reduce the calculation time approximately in 10 times. With the help of the developed algorithms, a kinetic model of the reaction is constructed, which includes optimized Gibbs energies, constants of elementary reaction stages and effective constants of nitroso isomers consumption. The analysis proved the necessity of taking into account intramolecular transformations of aromatic nitroxides in the reaction of their consumption.

Keywords: genetic algorithm, Hooke-Jeeves method, inverse problem of chemical kinetics, kinetic modeling, Rosenbrock method.