

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ C₆₀-ФУЛЛЕРЕНА С НИТРИЛАМИ И EtMgBr В ПРИСУТСТВИИ Тi-СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

З.Р. Шакирова ¹, А.К. Ильчибаева ², А.Р. Туктаров ¹, И.М. Губайдуллин ^{1,2}

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, г.Уфа

В статье рассматривается предварительная математическая модель синтеза фуллеротетрагидропиридинов в условиях реакции C₆₀ с нитрилами различной структуры и EtMgBr в присутствии комплексных Ti-содержащих катализаторов. Математическое описание состоит из системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ). Решена обратная кинетическая задача, найдены значения кинетических констант при различных температурах, определена энергия активации брутто-уравнения реакции.

Ключевые слова: фуллерен, математическое моделирование, химическая кинетика, обратная задача.

Введение

Применение современных информационных технологий на основе классических методов математического моделирования химико-технологических процессов существенно сокращает время синтеза новых соединений с заданными свойствами. Сокращаются затраты на осуществление натурального химического эксперимента. Повышается управляемость исследуемого процесса, что позволяет решать оптимизационные задачи, например, получение максимального выхода целевого продукта за короткое время [1].

Достаточно новой является возможность приложения принципов математического моделирования в химии фуллеренов, в частности, в реакции углеродных кластеров с нитрилами и EtMgBr в присутствии Ti-содержащих комплексных катализаторов [2]. Продуктами данной реакции являются фуллеротетрагидропиридины (ФГП), содержащие различные заместители. Как известно, гетероциклические производные фуллеренов представляют исключительный интерес для создания на их основе эластичных сверхтонких солнечных батарей [3], лекарственных препаратов для лечения наиболее опасных заболеваний [4-6].

1. Математическая модель

Математическая модель химической реакции представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_1 x_1 x_2 x_3^2 \quad (1)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -k_1 x_1 x_2 x_3^2 + k_2 x_3 x_4 x_7 - k_3 x_2 x_3^2 x_8 \quad (2)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = -2k_1 x_1 x_2 x_3^2 - k_2 x_3 x_4 x_7 - 2k_3 x_2 x_3^2 x_8 \quad (3)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_1 x_1 x_2 x_3^2 - k_2 x_4 x_7 x_3 \quad (4)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = k_1 x_1 x_2 x_3^2 \quad (5)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = k_1 x_1 x_2 x_3^2 \quad (6)$$

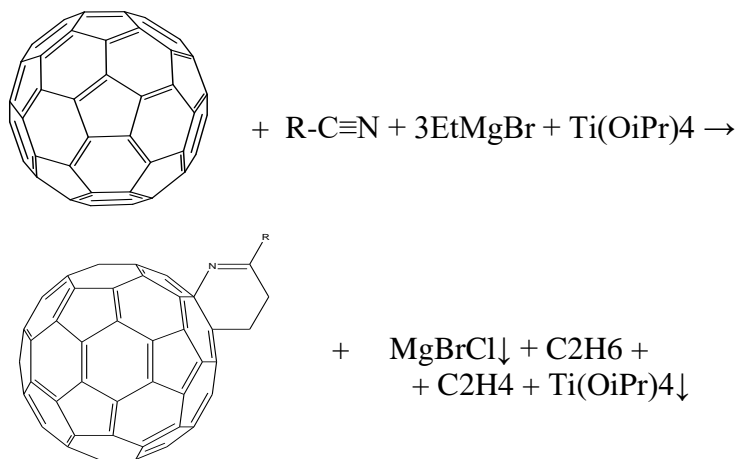
$$\frac{dx_7}{dt} = -k_2 x_4 x_7 x_3 \quad (7)$$

$$\frac{dx_8}{dt} = k_2 \cdot x_4 x_7 x_3 - k_3 x_2 x_3^2 x_8 \quad (8)$$

$$\frac{dx_9}{dt} = k_2 x_4 x_7 x_3 \quad (9)$$

В данной системе k – константа скорости химической реакции, $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9$ – концентрации исходных реагентов и продуктов, моль/л.

Данная система уравнений была написана на основании брутто - уравнения схемы химических превращений образования фуллеротетрагидропиридинов в реакции C_{60} с нитрилами и $EtMgBr$ в присутствии $Ti(Oi-Pr)_4$, приведенной ниже.



2. Результаты расчетов и обсуждение полученных данных

Моделирование проводилось на основании следующих экспериментальных данных, представленных в таблице 1.

Табл. 1. Выход целевого продукта (ФЦП – X5/(X1+X5))

№ эксп.	Выход в%	(ФЦП), T, °C
1	5	20
2	6	40
3	10	60
4	50	80

После решения обратной задачи были получены следующие значения констант скорости химической реакции:

$$1/(\text{мин} \cdot [\text{ммоль}]^{-1})$$

T=20 °C: k= 0.0351 (;

$$1/(\text{мин} \cdot [\text{ммоль}]^{-1})$$

T=40 °C: k= 0.0424 (;

$$1/(\text{мин} \cdot [\text{ммоль}]^{-1})$$

T=60 °C: k= 0.0727 (;

$$1/(\text{мин} \cdot [\text{ммоль}]^{-1})$$

T=80 °C: k= 0.5220 (.

Как видно из полученных значений, с ростом температуры значение константы скорости реакции повышается, что соответствует установленной в уравнении Аррениуса зависимости между константой скорости химической реакции и температурой.

Следующим этапом было нахождение энергии активации. Энергию активации вычисляют по результатам измерения влияния температуры на константу скорости реакции с помощью метода наименьших квадратов. В результате была получена следующая зависимость константы скорости химической реакции и, как следствие, значение энергии активации для данной реакции:

$$k = 62199.36 \cdot \exp\left(-\frac{36034.15}{RT}\right), \quad (10)$$

$$1/(\text{мин} \cdot [\text{ммоль}]^{-1})$$

где $k_0 = 62199,36$ (;

$$E_a = 36,03 \frac{\text{кДж}}{(\text{моль})}.$$

Найденное значение энергии активации соответствует значениям, приведенным в литературных данных.

Заключение

В работе приведена предварительная математическая модель синтеза практически важных гетероциклических производных фуллерена в условиях реакции C₆₀ с нитрилами и EtMgBr в присутствии комплексных Ti-содержащих катализаторов. Решена обратная задача, найдены значения энергии активации и констант скоростей реакции при разных температурах брутто уравнений вероятной схемы химических превращений.

Литература

1. I.Gubaydullin, K.Koledina, L.Sayfullina. Mathematical Modeling Of Induction Period Of The Olefins Hydroalumination Reaction By Diisobutylaluminiumchloride Catalyzed With CP2ZrCl₂ // Engineering Journal . 2014. Т. 18. № 1 . С. 13-24.
2. A.R.Tuktarov, A.A.Khuzin, Z.R. Shakirova, U.M.Dzhemilev. Tetrahedron Letters. 2014. Т. 55. С. 5003.
3. П.А.Трошин, Р.Н.Любовская. Российские нанотехнологии. 2008, 3, 56.
4. S.H.Friedman, P.S.Ganapathi, Y.Rubin, G.L.Kenyon. Y.Med.Chem. 1998, 41, 24, 24.
5. S.Foley, C.Crowley, M.Smaih, C.Bonfils, B.F.Erlanger, P.Seta, C.Larrogue. Biochem. Biophys. Res. Commun. 2002, 294, 116.
6. V.P.Gubskaya, L.S.Berezhnaya, A.T.Gubaidullin, I.I.Faingold, R.A.Kotelnikova, N.P.Konovalova, V.I.Morozov, I.A.Litvinov, I.A.Nuretdinov. Organic Biomolecular Chemistry., 2007, 5, 976.