

Построение схемы химических превращений реакции гибели изомерных форм 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида с использованием параллельного генетического алгоритма

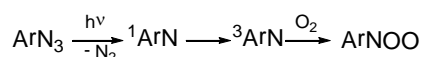
Л.В. Еникеева¹, Н.Ф. Мурзашева², И.М. Губайдуллин¹

Институт нефтехимии и катализа РАН¹, Башкирский государственный университет²

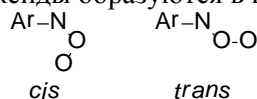
При фотолизе ароматических соединений азидов в аэробной среде взаимодействие триплетных нитренов с молекулярным кислородом приводит к образованию лабильных частиц – нитрозооксидов. Поскольку связь N-O в нитрозооксидном фрагменте имеет полуторный порядок, нитрозооксиды образуются в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Целью настоящей работы является построение схемы химических превращений реакции гибели изомерных форм 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида методами кинетического моделирования. Расчет кинетических параметров реакции осуществляется при решении обратной кинетической задачи с использованием технологии параллельных вычислений.

1. Введение

При фотолизе ароматических азидов в аэробной среде взаимодействие триплетных нитренов с молекулярным кислородом приводит к образованию лабильных частиц – нитрозооксидов [1]:



Поскольку связь N-O в нитрозооксидном фрагменте имеет полуторный порядок [2], нитрозооксиды образуются в виде *цис*- и *транс*-изомеров:



Авторами проводится изучение кинетических закономерностей гибели изомерных форм 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида, для которого методом импульсного фотолиза при температурах, близких комнатной, в растворах получены электронные спектры [3].

До недавнего времени не было ясности в вопросе о механизме гибели нитрозооксидов.

На данный момент нами проводится исследование вопроса о механизме химических превращений реакции гибели изомерных форм 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида. Предполагаемый механизм реакции представлен на рисунке 1:

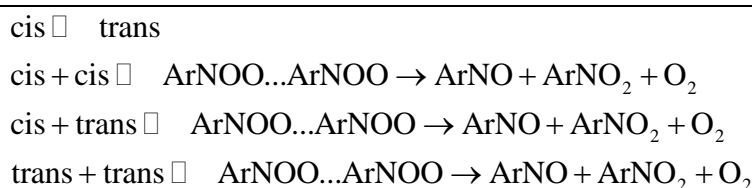


Рис. 1. Предполагаемый механизм реакции

Для установления механизма реакции предлагается построение кинетической модели предполагаемой схемы реакции с последующим исключением стадий с наименьшими значениями констант скоростей стадий [4]. Кинетическая модель строится путем решения обратной и прямой кинетических задач [5], а для ускорения вычислений применяется параллельный генетический алгоритм [6].

2. Математическая и кинетическая модели процесса

Примем следующие обозначения:

$x_1 = \text{cis}$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$), $x_2 = \text{trans}$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$), $x_3 = \text{ArNOO...ArNOO}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$) = cis+cis, $x_4 = \text{ArNO}$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$), $x_5 = \text{O}_2$, $x_6 = \text{ArNOO...ArNOO}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$) = cis+trans, $x_7 = \text{ArNOO...ArNOO}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$) = trans+trans. Тогда стадии реакции и выражения для скоростей согласно закону действующих масс [7] будут выглядеть следующим образом (таблица 1). Знак « \leftrightarrow » в таблице показывает обратимость стадии.

Таблица 1. Стадии реакции и соответствующие выражения для скоростей

| Стадии реакции | Выражения скоростей стадий |
|--|--|
| 1) $x_1 \leftrightarrow x_2$ | $w_1 = k_1 * x_1 - k_9 * x_2$ |
| 2) $2 * x_1 \leftrightarrow x_3$ | $w_2 = k_2 * x_1^2 - k_{10} * x_3$ |
| 3) $x_3 \rightarrow 1.2 * x_8 + 0.8 * x_4 + 0.4 * x_5$ | $w_3 = k_3 * x_3$ |
| 4) $x_1 + x_2 \leftrightarrow x_6$ | $w_4 = k_4 * x_1 * x_2 - k_{11} * x_6$ |
| 5) $x_6 \rightarrow 1.2 * x_8 + 0.8 * x_4 + 0.4 * x_5$ | $w_5 = k_5 * x_6$ |
| 6) $2 * x_2 \leftrightarrow x_7$ | $w_6 = k_7 * x_2^2$ |
| 7) $x_7 \rightarrow 1.2 * x_8 + 0.8 * x_4 + 0.4 * x_5$ | $w_7 = k_8 * x_7$ |

Составим систему дифференциальных уравнений, отражающую изменение концентраций компонентов реакции с течением времени [5]:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -w_1 - 2w_2 + 1.2(w_3 + w_5) - w_4 \\ \dot{x}_2 &= w_1 - w_4 + 1.2(w_6 + w_8) - 2w_7 \\ \dot{x}_3 &= -w_3 + w_2 \\ \dot{x}_4 &= 0.8(w_3 + w_5 + w_6 + w_8) \\ \dot{x}_5 &= 0.4(w_3 + w_5 + w_6 + w_8) \\ \dot{x}_6 &= w_4 - w_5 - w_7 \\ \dot{x}_7 &= w_7 - w_8 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} x_1(0) &= x_1^0; \quad x_2(0) = x_2^0; \\ x_3(0) &= x_4(0) = x_5(0) = x_6(0) = x_7(0) = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Система (1) – (2) является прямой кинетической задачей.

Экспериментальные данные представляют собой зависимость показателя оптической плотности A от времени, которая вычисляется по формуле:

$$A = x * L * \epsilon,$$

где $L=5$ см, ϵ – коэффициент экстинкции, x – концентрация компонента.

$$\epsilon(x_1) = \epsilon(x_2) \approx 3.8 * 10^4 \text{ л/(моль*см)}$$

$$\epsilon(x_4) \approx 2.74 * 10^4 \text{ л/(моль*см)}.$$

Наблюдаемыми веществами реакции являются x_1 , x_2 и x_4 .

Минимизируемая в результате решения обратной кинетической задачи функция представляет собой среднеквадратичное отклонение численно найденной оптической плотности (A^{calc}) компонента от экспериментально полученной (A^{exp}) по всем временным точкам (N) наблюдаемых компонентов ($M=3$) текущего эксперимента:

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^{M=3} \sum_{j=1}^N (A_{ij}^{\text{exp}} - A_{ij}^{\text{calc}})^2}$$

Константы скоростей стадий k_1, k_2, \dots, k_{12} – искомые переменные.

3. Результаты

Проведен ряд вычислительных экспериментов по поиску констант скоростей стадий. Расчеты осложнялись жесткостью системы (порядки значений констант отличаются \sim на 10^6 - 10^8), поэтому в качестве метода решения системы дифференциальных уравнений выбран метод Рунге-Кутты для жестких систем.

Решение обратной кинетической проводилось уже зарекомендовавшим себя в задачах химической кинетики генетическим алгоритмом [6] в системе Octave с использованием параметра UseParallel в опции gaoptimset.

На сегодняшний день обработаны 5 наборов экспериментальных данных из 10. Получены кинетические параметры (таблица 2). Размерности констант:

$$[k_i] = \frac{1}{\text{sec}}; i = 1, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 11; [k_i] = \frac{1}{\text{mole} \cdot \text{sec}}; i = 2, 4, 7.$$

Таблица 2. Кинетические параметры реакции

| | k_1 * 10^2 | k_2 * 10^5 | k_3 * 10^5 | k_4 * 10^7 | k_5 * 10^5 | k_6 * 10^7 | k_7 * 10^2 | k_8 * 10^2 | k_9 * 10^4 | k_{10} * 10^4 | k_{11} * 10^4 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 24.308 | 89.990 | 91.599 | 40.098 | 11.047 | 3.068 | 14.543 | 33.973 | 70.490 | 83.911 | 78.464 |

Построены кинетические кривые; на рисунке 2 представлен эксперимент с наиболее адекватно описанием экспериментальных данных расчетными. Анализируя данные графики можно сделать вывод о том, что характер изменения концентраций компонентов является адекватным, тогда как отклонение расчетных данных от экспериментальных для некоторых кинетических кривых (для данного случая это кривые x_1) еще достаточно велико, поэтому необходимо уточнение кинетических констант, а возможно и добавление новых стадий в схему химических превращений.

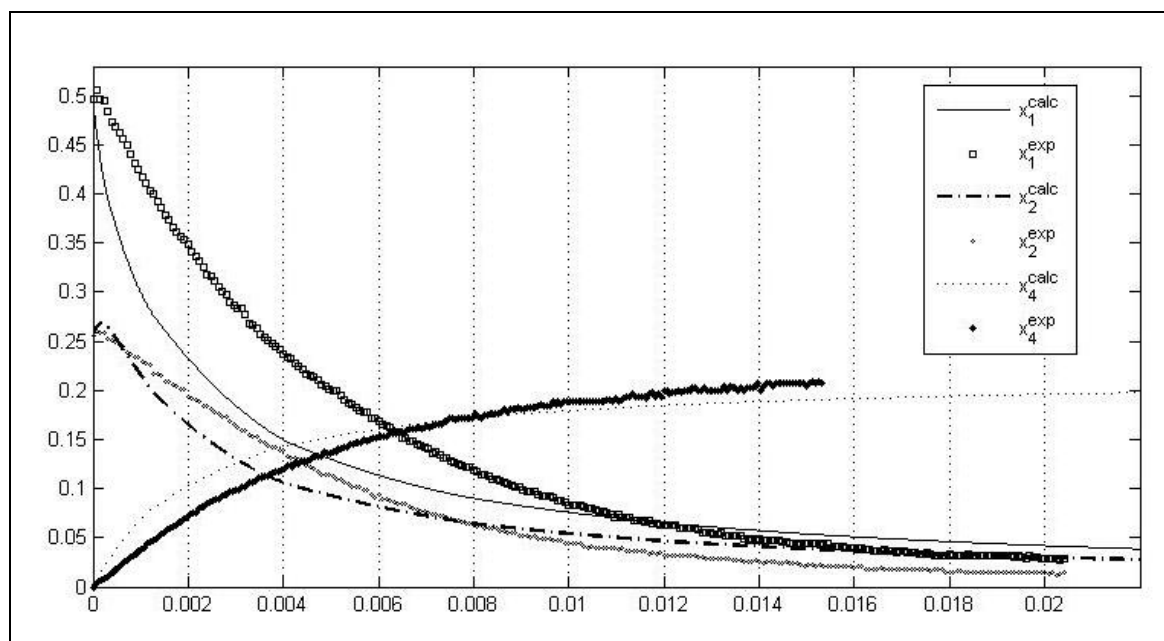


Рис. 2. Кинетические кривые расходования реагентов x_1 и x_2 и образования продукта x_4 (I эксперимент)

Использование параллельной реализации генетического алгоритма (ГА) позволило сократить время расчетов примерно в 2 раза (рисунок 2, время в секундах). Расчеты проводились на персональном 4-ядерном компьютере Intel Core i5.

4. Заключение

Таким образом, в результате данного исследования построена математическая модель процесса гибели изомерных форм 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида, требующая, однако, дополнительного изучения. Расчет кинетических параметров реакции осуществлялся при решении обратной кинетической задачи с использованием технологии параллельных вычислений, что позволило существенно сократить время проведения расчетов. В дальнейшем, в рамках Web-лаборатории математической химии в исследовательский часть портала [8] подразумевается размещение результатов построения кинетической модели реакции гибели изомерных форм 4-N,N-диметиламинофенилнитрозооксида.

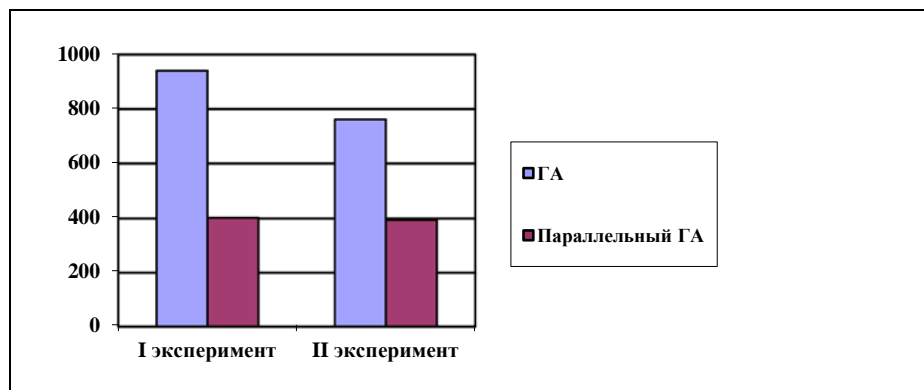


Рис. 4. Время проведения вычислительного эксперимента (в сек)

Литература

1. Gritsan N.P. Study of photochemical transformations of organic azides by matrix isolation techniques and quantum chemistry // *Chem. Rev.* 2007, 76, 1139-1160.
2. Talipov M. R., Ryzhkov A. B., Khursan S. L., Safiullin R. L. Theoretical investigation of the electronic spectra of aromatic nitrosooxides with allowance for solvent effects. *J. Struct. Chem.* 2006, 47, 1051-1057
3. Chainikova E. M., Khursan S. L., Safiullin R. L. Isomeric Forms of Arylnitroso Oxides: Electronic Spectra and Reactivity. *Kinet. Catal.* 2006, 47, 549-554.
4. Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазипова А.Н., Галяутдинова Р.Р. Разработка кинетической модели димеризации α -метилстирола на цеолите типа у // *Химическая промышленность*. 2004. № 9. С. 31.
5. Панкратьев Е.Ю., Сайфуллина Л.В., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Еникеев М.Р. Применение суперкомпьютеров для исследования механизмов металлокомплексного катализа на примере каталитического гидро- и карбоалюминирования алкенов алкилаланами // В сборнике: *Научный сервис в сети Интернет: экзафлопсное будущее Труды Международной суперкомпьютерной конференции*. г. Москва, 2011. С. 276-282.
6. Сайфуллина Л.В., Губайдуллин И.М., Забейворота О.Ю. Параллельные эвристические методы в обратных задачах химической кинетики на примере кинетики процесса ароматизации углеводородов с5 // В сборнике: *Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2013) Труды международной научной конференции*. Ответственные за выпуск: Л.Б. Соколинский, К.С. Пан. 2013. С. 615.
7. Царева З.М., Орлова Е.И. Теоретические основы химической технологии: Учебное пособие: Киев: Вища школа, 1986. - 260 с.

8. Губайдуллин И.М., Еникеева Л.В., Мурзашева Н.Ф. Программный модуль web-лаборатории математической химии для исследования кинетики реакции окисления 4-трет-бутилфенола водным раствором H_2O_2 в присутствии титаносиликатов // Системы управления и информационные технологии. 2014. Т. 56. № 2.1. С. 128-133.