

ФИЗИКА. МЕХАНИКА. ХИМИЯ

doi: 10.51639/2713-0576_2022_2_4_17

УДК 547.898.639.362.5.07

ГРНТИ 06.54.51

ВАК 08.00.05

**Расчет и компьютерное моделирование синтеза
4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6**

* Козинская Л. К., Мирхамитова Д. Х.

*Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека
100077, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская 4*email: * lubasha_1985@mail.ru, dmirkhamitova@gmail.com

Методом наименьших квадратов компьютерного моделирования определены оптимальные условия синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6. В программе STAT получены иконограммы синтеза и зависимостей скорости образования 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 от температуры и продолжительности реакции, определены соответствующие аналитические зависимости. Проведена математическая обработка результатов синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6, составлена система линейных уравнений матричным способом. Определены средняя скорость реакции, оптимум математической модели, сопоставлены экспериментальные и расчетные данные выходов 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6.

Ключевые слова: 4', 4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6, математическая модель, матрица, метод наименьших квадратов.

Теория и методы исследования

Традиционное планирование и проведение синтезов, основанное на знаниях базовых механизмов химических реакций не удовлетворяют современным требованиям по объёму затрат реактивов, растворителей, времени [1]. Расчёт математической модели позволяет учесть наибольшее число факторов и явлений, влияющих на протекание реальных химических процессов [2]. Математическое моделирование обеспечивает высокую точность предсказания результатов опыта на расчётах. В результате количество опытов, которое необходимо было проводить раньше для обеспечения надёжной воспроизводимости эксперимента, изучение таких факторов как температура [3], давление [4], природа растворителя [5], продолжительность реакции [6] и др. могут быть значительно уменьшены. Это приводит к требуемым экономическим, экспериментальным, энергетическим и материальным показателям современных процессов. При необходимости указанные модели могут быть дополнены требуемыми новыми соотношениями, что приводит к получению более точных количественных результатов.

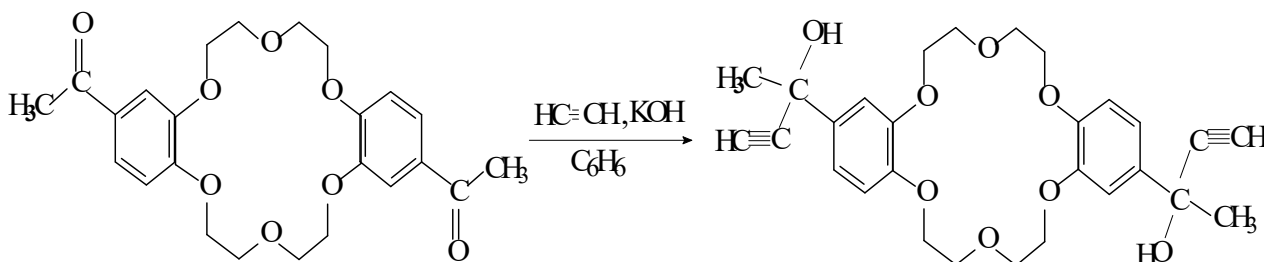
Объектами исследования выбрано взаимодействие ацетиленового спирта с 4',4''-диацетилдобензо-18-краун-6 с образованием третичного ацетиленового спирта. В статье представлен расчет математической модели синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 методом наименьших квадратов.

Построение моделей исследования

С помощью программы компьютерного моделирования STAT показаны иконограммы зависимости скорости реакции от температуры и времени процесса. Матричным способом показана система линейных уравнений аналитических зависимостей оптимальных условий синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6.

Полученные результаты и их обсуждение

Проведено математическое моделирование синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 по реакции Фаворского с помощью программы STAT.



Целевыми функциями при математическом моделировании были выбраны количественный выход и скорость образования основного продукта. Рабочими функциями были заданы время реакции – продолжительность нахождения веществ в одном объеме, и температура реакции. На иконограмме математической модели синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 температура и продолжительность реакции имеют «экстремальный» характер (рис. 1, 2).

Диапазон продолжительности реакции задан с учётом лит. данных и составляет 3 часа.

Зависимость выхода целевого продукта $w(y)$ от температуры t и времени реакции имеет вид:

$$w = -154,68 + 4,52x_1 - 0,019x_1^2 + 1,81x_2 - 0,74x_2^2 \quad (1)$$

w -выход 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6(%);

x_1 – температура ($^{\circ}\text{C}$);

x_2 – продолжительность реакции (час).

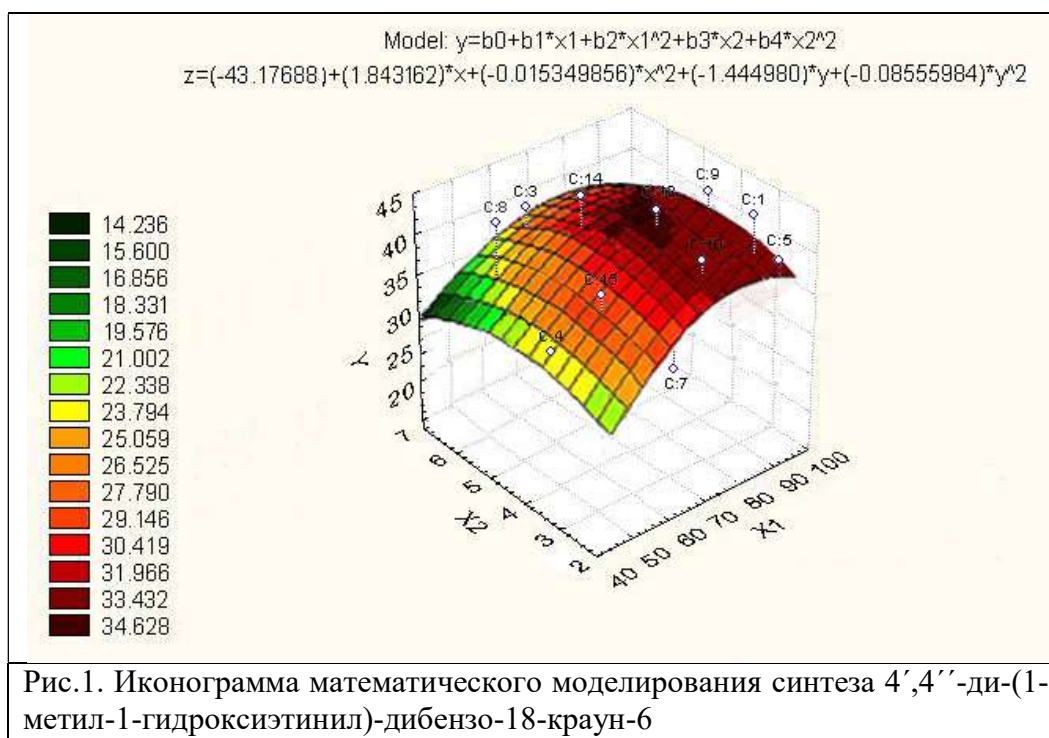
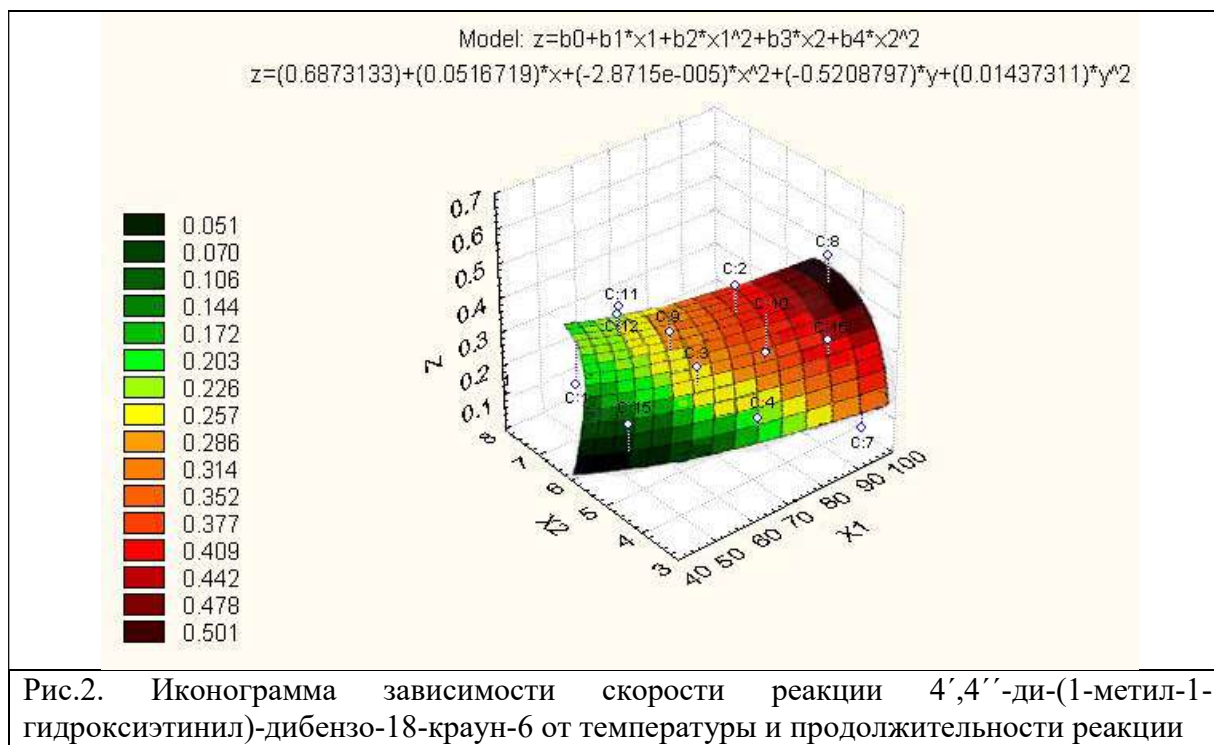


Рис.1. Иконограмма математического моделирования синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6



В программе STAT проведено моделирование скорости реакции образования 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 в зависимости от температуры и продолжительности реакции:

$$z = -14,32 + 0,55x_1 - 0,0098x_1^2 + 4,36x_2 + 0,84x_2^2 \quad (2)$$

где: z -скорость образования 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 (моль/л·с · 10⁻³);

x_1 – температура (°C);

x_2 – время реакции, времянахождение веществ в реакторе (час).

За технологический критерий оптимизации условий синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 принят максимальным выход:

$$w(x_1, x_2) \rightarrow \max. \quad (3)$$

Оптимум, математической модели достигается при фиксированном выходе 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 имеет вид:

$$w = b_0 + b_1x_1 + b_2x_1^2 + b_3x_2 + b_4x_2^2. \quad (4)$$

Дифференцируя w данного уравнения по каждой из переменных величин x_1 и x_2 получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial w}{\partial x_1} = b_1 + 2b_2x_1 = 0, \\ \frac{\partial w}{\partial x_2} = b_3 + 2b_4x_2 = 0. \end{cases} \quad (5)$$

При решении системы уравнений находим значения x_1 и x_2 :

$$x_1 = -\frac{b_1}{2b_2}, x_2 = -\frac{b_3}{2b_4}. \quad (6)$$

При подстановке найденных значений коэффициентов b_1 , b_2 , b_3 и b_4 из уравнений (1-6) находим оптимум точек x_1 и x_2 :

$$x_1 = 72,4^\circ\text{C}; x_2 = 2,21 \text{ час}, w = 43,8\%; z = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л·ч.}$$

Математическая обработка результатов синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6

Математический расчет изучения кинетических параметров химических реакций позволяет сделать вывод о принципиальной возможности взаимодействия 4',4''-диацетилдibenзо-18-краун-6 с ацетиленом по реакции Фаворского для получения 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 в определенных условиях, с заданными параметрами, а также возможность расчёта глубины протекания данного химического превращения.

При подробном анализе математической модели взаимодействия исходных веществ химической реакции возможно направленное регулирование кинетических параметров процесса.

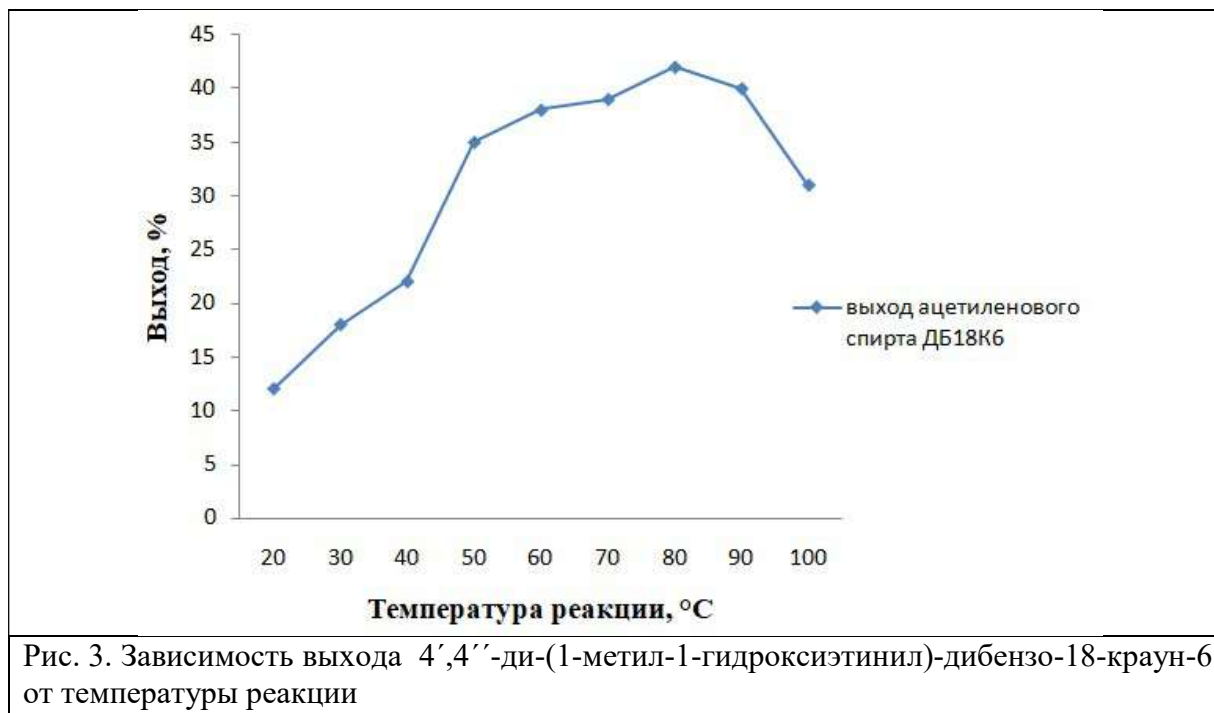
Перед математической моделью возникает задача – определение связи и математической зависимости выхода продукта y , как функции $f(x)$ – времени проведения реакции. Аналитическую зависимость $y = f(x)$, связывают переменные x и y .

Для решения данной задачи используем один из методов аналитической зависимости – метод наименьших квадратов.

Таблица 1
Зависимость выхода 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 от температуры реакции

t_1	20	30	40	50	60	70	80	90	100
y_1	12	18	22	35	38	39	42	40	31

В таблице представлены результаты экспериментальных данных синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6, где y_1 – выход целевого продукта, t_1 – температура реакции.



Аналитическая зависимость выхода 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 y , и температурой проведения реакции t , имеет вид:

$$y = at^3 + bt^2 + ct + d, \quad (7)$$

где a, b, c, d – коэффициенты, приводящие к изменениям выхода целевого ацетиленового спирта в зависимости от температуры

Сумма квадратов уклонений для заданных параметров с коэффициентами a, b, c, d должна быть сведена к минимуму:

$$E(a, b, c, d) = \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d]^2 = \min. \quad (8)$$

По приведённым параметрам частные производные функции $E(a, b, c, d)$ имеют вид:

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-t_i^3), \quad (9)$$

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-t_i^2), \quad (10)$$

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial c} = 2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-t_i), \quad (11)$$

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial d} = 2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-1). \quad (12)$$

Представим экстремум функции параметров a, b, c и d равными нулю:

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial a} = 0, \quad (13)$$

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial b} = 0, \quad (14)$$

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial c} = 0, \quad (15)$$

$$\frac{\partial E(a, b, c, d)}{\partial d} = 0. \quad (16)$$

Преобразуя уравнения получим:

$$2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-t_i^3) = 0, \quad (17)$$

$$2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-t_i^2) = 0, \quad (18)$$

$$2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-t_i) = 0, \quad (19)$$

$$2 \sum_{i=1}^9 [y_i - at_i^3 - bt_i^2 - ct_i - d] \times (-1) = 0. \quad (20)$$

Приводим данную систему уравнений в следующий вид:

$$\sum_{i=1}^9 t_i^6 a + \sum_{i=1}^9 t_i^5 b + \sum_{i=1}^9 t_i^4 c + \sum_{i=1}^9 t_i^3 d = \sum_{i=1}^9 y_i t_i^3, \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^9 t_i^5 a + \sum_{i=1}^9 t_i^4 b + \sum_{i=1}^9 t_i^3 c + \sum_{i=1}^9 t_i^2 d = \sum_{i=1}^9 y_i t_i^2, \quad (22)$$

$$\sum_{i=1}^9 t_i^4 a + \sum_{i=1}^9 t_i^3 b + \sum_{i=1}^9 t_i^2 c + \sum_{i=1}^9 t_i d = \sum_{i=1}^9 y_i t_i, \quad (23)$$

$$\sum_{i=1}^9 t_i^3 a + \sum_{i=1}^9 t_i^2 b + \sum_{i=1}^9 t_i c + nd = \sum_{i=1}^9 y_i. \quad (24)$$

Для нахождения коэффициентов, решим матрицу:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^9 (t_i)^6 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^5 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^4 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^3 \\ \sum_{i=1}^9 (t_i)^5 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^4 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^3 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^2 \\ \sum_{i=1}^9 (t_i)^4 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^3 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^2 & \sum_{i=1}^9 t_i \\ \sum_{i=1}^9 (t_i)^3 & \sum_{i=1}^9 (t_i)^2 & \sum_{i=1}^9 t_i & 9 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^9 y_i \cdot (t_i)^3 \\ \sum_{i=1}^9 y_i \cdot (t_i)^2 \\ \sum_{i=1}^9 y_i \cdot t_i \\ \sum_{i=1}^9 y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix}. \quad (25)$$

Значение n показывает количество проводимых экспериментов при различных температурах, для данного синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 диапазон температур 20-100⁰С, $n=9$.

Упростим значение температур, введя переменную t' , которая в 10 раз сократит значение температур до:

$$t' = \frac{t}{10}. \quad (26)$$

Тогда, определение заданных коэффициентов a , b , c и d имеет вид следующей аналитической зависимости:

$$y = at'^3 + bt'^2 + ct' + d \quad (27)$$

Составим систему линейных алгебраических уравнений для заданных коэффициентов:

$$\begin{cases} 4615632a + 484250,3b + 54281,42c + 6276,984d = 434963,9, \\ 484250,3a + 54281,42b + 6276,984c + 750,36d = 48994,26, \\ 54281,42a + 6276,984b + 750,36c + 94,7d = 4871,4, \\ 6276,984a + 750,36b + 94,7c + 9d = 632. \end{cases} \quad (28)$$

Решая систему данных уравнений относительно a , b , c и d получаем значения необходимых параметров.

$$a = -0,326; b = 4,086; c = -7,81; d = 42,684. \quad (29)$$

Таким образом, аналитическая зависимость выхода 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 от температуры имеет вид:

$$y = -0,326t'^3 + 4,086t'^2 - 7,81t' + 42,684. \quad (30)$$

Для сравнения экспериментальных данных с полученными параметрами аналитической зависимости приведем результаты выхода 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 в табл. 2.

Таблица 2

Сопоставительные данные (расчетные и экспериментальные) зависимости выхода 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 от температуры

№ п/п	Температура, t	Температура, t'	Экспериментальные данные	Расчётные данные
1	20	2	12	14.432
2	30	3	18	20.462
3	40	4	22	26.193
4	50	5	35	36.576
5	60	6	38	42.068
6	70	7	39	44.614
7	80	8	42	46.247
8	90	9	40	45.149
9	100	10	31	42.387

Для визуального сопоставления экспериментальных и расчетных данных выходов 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 построен график:

При сравнении данных таблицы 2, построенная аналитическая зависимость

$$y = -0,326t'^3 + 4,086t'^2 - 7,81t' + 42,684 \quad (31)$$

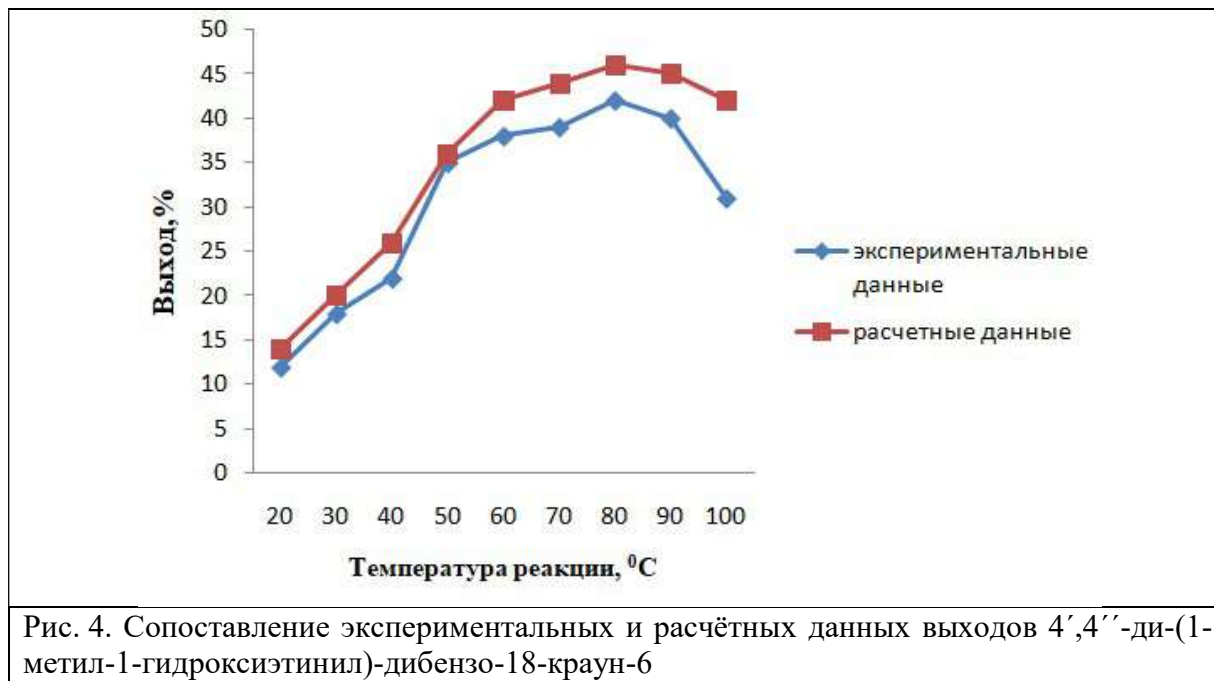
описывает химический процесс синтеза 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-добензо-18-краун-6 удовлетворительно.

Ранее, была введена переменная от времени t' . Теперь на основе полученной аналитической зависимости (3) аналитическая формула для переменной t имеет вид:

$$y = -0,326\left(\frac{t}{10}\right)^3 + 4,086\left(\frac{t}{10}\right)^2 - 7,81\left(\frac{t}{10}\right) + 42,684$$

или

$$y = -0,000326t^3 + 0,04086t^2 - 0,781t + 42,684. \quad (32)$$



Таким образом, предложенная формула (32), описывающая выход 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 коррелируется с экспериментальными и расчетными данными и дает возможность прогнозировать кинетику и условия протекания процесса.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

- Bermúdez A., García-García L. M. Mathematical modeling in chemistry. Application to water quality problems // *Applied Numerical Mathematics*. 2012. №4(62). P. 305–327. doi.org/10.1016/j.apnum.2011.05.002.
- Azizi T., Alali B., Kerr G. *Mathematical Modeling: With Applications in Physics, Biology, Chemistry, and Engineering*. Edition-2. 2021. 117 p. doi.org/10.9734/bpi/mono/978-93-91312-16-9
- Khan F. M., Ali A., Hamadneh N., Alam M. N. Numerical Investigation of Chemical Schnakenberg // *Mathematical Model*. 2021. pp. 972- 978. doi.org/10.1155/2021/9152972.
19. Ali A. H., Haq A. Existence of fractional order semianalytical results for enzyme kinetics model // *Adv Differ Equ*. 2020. №. 443. pp. 367-374. doi.org/10.1186/s13662-020-02897-2.
4. Saravi S., Saravi M. A short survey in application of ordinary differential equations on cancer research // *American Journal of Computational and Applied Mathematics*. 2020. № 10. pp. 1–5. [doi:10.5923/j.ajcam.20201001.01](https://doi.org/10.5923/j.ajcam.20201001.01).
5. Owolabi K. M. Modelling and simulation of a dynamical system with the Atangana-Baleanu fractional derivative // *Eur. Phys. J. Plus*. 2018. №133. pp.15–27. doi.org/10.1140/epjp/i2018-11863-9
6. Mirkhamitova D., Abdullayev U., Nurmonov S., Ziyadullaev O., Juraev V. N-vinilpiperidin sintez ivajarayonni texnologik parameter larinianiqlash [synthesis of N-vinylpiperidine and determination of process parameters] // *Ximiya I ximicheskaya texnologiya organicheskix veshstv*. 2013. № 1. pp. 23–25.

**Calculation and computer simulation of synthesis
4',4''-di-(1-methyl-1-hydroxyethyl)-dibenzo-18-crown-6**

Kozinskaya L., Mirkhamitova D.

*National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek
100077, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaya st., 4*

The computer modeling of the optimal conditions for the synthesis of 4',4''-di-(1-methyl-1-hydroxyethyl)-dibenzo-18-crown-6 by the least squares method. In the STAT program, iconograms of mathematical modeling of the synthesis and the dependence of the rate of formation of 4',4''-di-(1-methyl-1-hydroxyethyl)-dibenzo-18-crown-6 on temperature and reaction time were obtained, the corresponding analytical dependencies are determined. Mathematical processing of the results of the synthesis of 4',4''-di-(1-methyl-1-hydroxyethyl)-dibenzo-18-crown-6 was carried out, a system of linear equations was compiled using the matrix method. The average reaction rate and the optimum of the mathematical model were determined, and the experimental and calculated data on the yields of 4',4''-di-(1-methyl-1-hydroxyethyl)-dibenzo-18-crown-6 were compared.

Key words: 4',4''-di-(1-methyl-1-hydroxyethyl)-dibenzo-18-crown-6, mathematical model, matrix, least squares method.