

## В СРЕДНЕВОЛЖСКОМ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

УДК 517.9

## Математическое моделирование реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов триэтилалюминием

© Л. Р. Абзалилова<sup>1</sup>, С. И. Спивак<sup>2</sup>

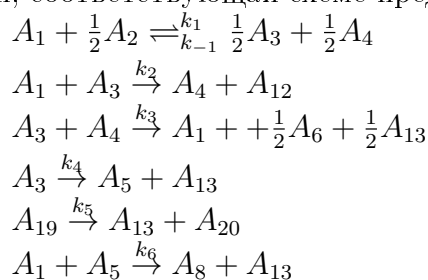
**Аннотация.** В работе отражены результаты математического моделирования каталитического циклоалюминирования олефинов и ацетиленов, вычислены значения кинетических параметров и проанализированы скорости протекания лимитирующих стадий реакции.

**Ключевые слова:** математическая модель, прямая и обратная кинетическая задачи, кинетические параметры

## 1. Введение

Активное развитие в последние десятилетия получил металлокомплексный катализ [1], [2], [3]. При исследовании этих реакций одной из ключевых проблем является идентификация механизма [4]. В результате изучения реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов с помощью  $AlEt_3$  в [5] были предложены схемы механизмов формирования молекул пятичленных АОС (ключевыми интермедиатами являются цирконациклопентаны и биметаллические Al,Zr-комплексы). Авторам этих работ не удалось выделить и идентифицировать промежуточные каталитически активные комплексы, участвующие в образовании АЦП. В лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа под руководством У.М.Джемилева впервые экспериментально изучен механизм реакции циклометаллирования олефинов  $AlEt_3$  с образованием АЦП в присутствии катализатора  $Cr_2ZrCl_2$  методом динамической спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  [6], [7]. На основании экспериментальных данных ими была предложена обобщенная схема механизма реакции циклометаллирования олефинов и ацетиленов [8].

Задачей настоящей работы является построение кинетической модели реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов  $AlEt_3$  в присутствии  $Cr_2ZrCl_2$ . Схема превращений, соответствующая схеме предложенной в [8] имеет вид:



<sup>1</sup> Младший научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии катализа РАН, г. Уфа; abzalilova.liya@gmail.com.

<sup>2</sup> Заведующий лабораторией математической химии, Институт нефтехимии катализа РАН, г. Уфа; s.spivak@bashnet.ru.

$$A_5 + A_9 \xrightarrow{k_7} A_{10}$$

$$2A_2 + A_6 \xrightarrow{k_8} 2A_4 + A_7$$

$$A_7 \xrightarrow{k_9} A_3 + A_5$$

где  $A_1 = AlEt_3$ ,  $A_2 = Cp_2ZrCl_2$ ,  $A_3 = Cp_2Zr(C_2H_5)Cl \cdot Al(C_2H_5)_3$ ,  $A_4 = ClAl(C_2H_5)_2$ ,  $A_5 = Cp_2ZrCH_2CH_2Al(Cl)(C_2H_5)_2$ ,  $A_6 = (Cl)Cp_2ZrCH_2CH_2ZrCp_2(Cl) \cdot 2[ClAl(C_2H_5)_2]$ ,  $A_7 = (Cl)Cp_2ZrCH_2CH_2ZrCp_2(Cl) \cdot 2[Al(C_2H_5)_3]$ ,  $A_8 = Cp_2Zr(Cl)CH_2CH[Al(C_2H_5)_2]_2$ ,  $A_9 = CH_2CHR$ ,  $A_{10} = Cp_2Zr(Cl)CH_2CHRCH_2CH_2Al(C_2H_5)_2$ ,  $A_{11} = (C_2H_5)Al(CH_2)_3CHR$ ,  $A_{12} = Cp_2Zr(C_2H_5)_2 \cdot Al(C_2H_5)_3$ ,  $A_{13} = C_2H_5$ ,  $x_i$ -мольная доля  $i$ -того компонента (соответствует соединению  $A_i$ ),  $k_j^+$ ,  $k_j^-$ -константа скорости прямой и обратной реакции, соответственно,  $j$ -ой стадии.

Каталитическая реакция циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$  проводится в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой в диапазоне температур от 18 до  $50^\circ C$  для олефина октен-1, и от 30 до  $50^\circ C$  для ацетилену октин-4. Корректным математическим описанием данной реакции является система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_5 - \omega_7 - 2\omega_8$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -\frac{1}{2}\omega_1$$

$$\frac{dx_3}{dt} = \frac{1}{2}\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega_4 + \omega_7$$

$$\frac{dx_4}{dt} = \frac{1}{2}\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega_8$$

$$\frac{dx_5}{dt} = \omega_4 - \omega_5 - \omega_6 + \omega_9$$

$$\frac{dx_6}{dt} = \frac{1}{2}\omega_3 + \omega_8$$

$$\frac{dx_7}{dt} = \omega_8 - \omega_9$$

$$\frac{dx_8}{dt} = \omega_5$$

$$\frac{dx_9}{dt} = -\omega_6$$

$$\frac{dx_{10}}{dt} = \omega_6 - \omega_7$$

$$\frac{dx_{11}}{dt} = \omega_7$$

$$\frac{dx_{12}}{dt} = \omega_2$$

$$\frac{dx_{13}}{dt} = \omega_3 + \omega_4 + \omega_5$$

с начальными условиями

$$x_1(0) = x_1^0, x_2(0) = x_2^0, x_9(0) = x_9^0, x_i(0) = 0, i=3,4,5,6,7,8,10,11,12,13$$

Скорости реакции  $\omega_j$  определяются на основании закона действующих масс:

$$\omega_1 = k_1^+ x_1 x_2^{0.5} - k_1^- x_3^{0.5} x_4^{0.5}$$

$$\omega_2 = k_2^+ x_1 x_3$$

$$\omega_3 = k_3^+ x_3 x_4$$

$$\omega_4 = k_4^+ x_3$$

$$\omega_5 = k_5^+ x_1 x_5$$

$$\omega_6 = k_6^+ x_5 x_9$$

$$\omega_7 = k_7^+ x_1 x_{10}$$

$$\omega_8 = k_8^+ x_1^2 x_6$$

$$\omega_9 = k_9^+ x_7$$

Все значения  $x_i$  связаны между собой законами сохранения, которые следуют из молекулярного состава веществ:

Эти соотношения выполняются всегда в каждой точке расчета. Для определения кинетических параметров решали обратную задачу минимизации функционала

Таблица 1: Законы сохранения для  $x_i$ 

$x_2 + x_3 + x_5 + 2x_6 + 2x_7 + x_8 + x_{10} + x_{12} = c_1$	по элементу Zr
$2x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + 4x_6 + 4x_7 + x_8 + x_{10} + x_{10} = c_2$	по элементу Cl
$x_1 + x_3 + x_4 + x_5 + 2x_6 + 2x_7 + 2x_8 + x_{10} + x_{11} + 2x_{12} = c_3$	по элементу Al
$15x_1 + 10x_2 + 30x_3 + 10x_4 + 24x_5 + 44x_6 + 54x_7 + 33x_8 + 3x_9 +$ $+27x_{10} + 12x_{11} + 35x_{12} + 6x_{13} = c_4$	по элементу H
$6x_1 + 10x_2 + 18x_3 + 4x_4 + 16x_5 + 30x_6 + 34x_7 + 20x_8 + 2x_9 +$ $+18x_{10} + 6x_{11} + 20x_{12} + 2x_{13} = c_5$	по элементу C

$$F(k_j, k_{-j}) = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^L |x_{kil}^p - x_{kil}^e| \rightarrow \min \quad (1.1)$$

где  $x_{kil}^p$  - расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, (*мольные доли*);  $x_{kil}^e$  - экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, (*мольные доли*);  $L$  - количество наблюдаемых веществ;  $n$  - количество точек эксперимента;  $K$  - количество экспериментов.

Зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от температуры  $T$  определяется уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot E^{-\frac{Ea}{R \cdot T}}$$

где  $k$  - приведенная константа скорости элементарной стадии,  $1/\text{ч}$ ;  $Ea$  - энергия активации,  $\text{Дж/моль}$ ,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ ,  $k_0$  - предэкспоненциальный множитель,  $T$  - температура,  $\text{K}$ .

Следует отметить, что при решении обратной кинетической задачи нахождение энергий активаций и предэкспоненциальных множителей, а затем уже по этим значениям вычисление констант скоростей увеличило размерность обратной задачи в 2 раза, однако, позволило получить константы, которые всегда удовлетворяют соотношению Аррениуса. Таким образом, кинетическая модель исследуемого процесса представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений с нелинейными правыми частями, включающую 13 уравнений для определения концентраций компонентов реакции с 10 кинетическими параметрами  $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_3^+, k_4^+, k_5^+, k_6^+, k_7^+, k_8^+, k_9^+$  которые связаны с температурой соотношением Аррениуса.

Решение обратной задачи осуществлялось параллельно: один процессор определял кинетические параметры без 6-ой и 7-ой стадии (исключили стадии внедрения олефина), а другой находил значения  $E_6$  и  $E_7$  при фиксированных  $E_i$ ,  $i = \overline{1, 5}, E_8, E_9$  и соответствующие  $k_0$ . Процесс чередовался до достижения требуемой точности. Аналогичным образом проводился расчет для случая с ацетиленом, вычисляли значения энергий активации  $E_6$  и  $E_7$  при найденных значения для остальных стадий.

Вычислительный эксперимент на основе внутреннего параллелизма натуральных экспериментальных данных и независимых реакций без олефина и с олефином позволил сократить время решения многопараметрической обратной задачи в три раза по сравнению с последовательным решением обратных задач для каждого набора натуральных данных реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

С использованием комплекса программ KinMod [9] для решений прямых и обратных задач, были найдены значения энергий активаций и предэкспоненциального множителя, а

Таблица 2: Кинетические параметры для реакции циклоалюминирования олефинами октен-1

$T, ^\circ C$	$k_1^+$	$k_2^+$	$k_3^+$	$k_4^+$	$k_5^+$	$k_6^+$	$k_7^+$	$k_8^+$	$k_9^+$	$k_{10}^-$
18	96,2	0,9	65,0	3,1	20,0	160,4	114,8	8,3	11,3	0,3
25	127,3	2,1	122,2	11,8	38,4	198,0	221,8	11,4	17,9	1,0
30	153,6	3,6	188,4	29,7	59,9	844,4	348,4	14,1	26,8	2,4
40	217,8	10,5	430,0	172,5	140,8	1401,4	823,3	21,3	66,1	9,8
50	300,3	28,2	932,2	899,6	313,1	3404,9	1844,6	31,4	168,2	54,8
$E_a$ , ккал/моль	7,25	10,48	20,44	33,20	27,32	17,85	16,22	7,78	22,33	30,35

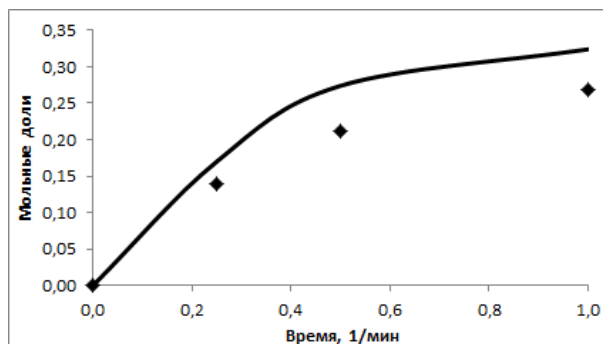
Таблица 3: Кинетические параметры для реакции циклоалюминирования ацетиленами октин-4

	$30^\circ C$	$40^\circ C$	$50^\circ C$	$E_a$ , ккал/моль
$k_6^+$	79,7	99,2	215,7	22,35
$k_7^+$	69,9	78,3	100,4	13,56

затем рассчитаны значения констант скоростей реакции циклоалюминирования триэтилалюминием для октена-1 и октина-4.

Построены графики сравнения расчетных и экспериментальных значений концентрации для продукта алюминачиклопентана ( $A_{11}$ ) реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов триэтилалюминием при разных температурах (рис. 1-4).

Точность описания находится в пределах погрешности эксперимента и составляет 20%. Невысокие значения энергий активации для первой, второй и восьмой стадий обусловлены незначительными химическими трансформациями и межлигандным обменом. Лимитирующей является стадия образования ключевого комплекса  $A_5$ , она же регулирует скорость всего процесса циклометаллирования. Была выявлена слабая тенденция роста значения константы седьмой стадии с увеличением температуры. Это объясняется большими стерическими затруднениями, возникающими на стадии переметаллирования. Таким образом, построена математическая модель реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов триэтилалюминием в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$  и найдены значения кинетических параметров, удовлетворительно описывающие эксперимент.

Рис. 1: График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных концентрации для продукта алюминачиклопентана ( $A_{11}$ ) реакции циклоалюминирования ацетиленов (октин-4) при  $T=30^\circ C$

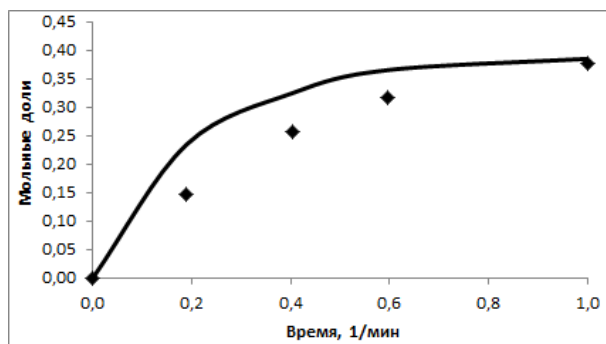


Рис. 2: График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных концентрации для продукта алюминациклопентана ( $A_{11}$ ) реакции циклоалюминирования ацетиленов (октин-4) при  $T=40^{\circ}\text{C}$

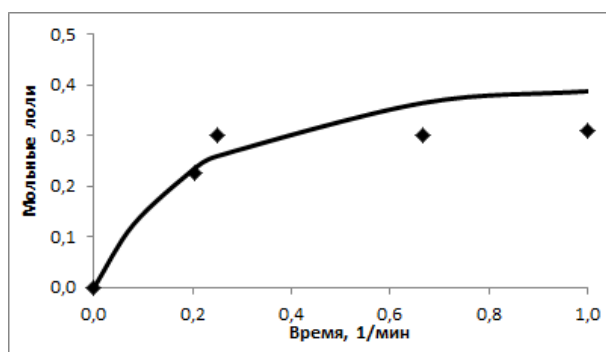


Рис. 3: График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных концентрации для продукта алюминациклопентана ( $A_{11}$ ) реакции циклоалюминирования ацетиленов (октен-1) при  $T=25^{\circ}\text{C}$

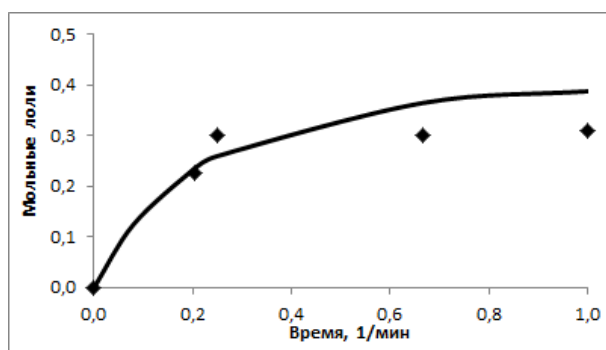


Рис. 4: График соответствия расчетных значений и экспериментальных данных концентрации для продукта алюминациклопентана ( $A_{11}$ ) реакции циклоалюминирования ацетиленов (октен-1) при  $T=40^{\circ}\text{C}$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джемилев У. М., Поподько Н. Р., Козлова Е. В., *Металлокомплексный катализ в органическом синтезе*, Химия, М., М., 1999, 336 с.
2. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., “Металлокомплексный катализ в синтезе магний-органических соединений”, *Успехи химии*, **74**:9 (2005), 886–904.
3. Dzhemilev U. M. and Ibragimov A. G., *Hydrometallation of unsaturated compounds. In: Modern Reduction Methods*, Wiley-VCH, M., 2008, 336 pp.
4. Parfenova L. V., Balaev A. V., Gubaidullin I. M., Abzalilova L. R., Pechatkina S. V., Khalilov L. M., Spivak S. I., Dzhemilev U. M., “Kinetic Model of Olefins Hydrometallation by  $HAlBu_2^i$  and  $AlBu_3^i$  in the Presence  $Cp_2ZrCl_2$  Catalyst”, *Int. J. Chem. Kinet.*, **39**:6 (2007), 333–339.
5. Negishi E. I., Kondakov D. Y., Choueiri D., Kasai K., Takahashi T., “Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium- Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometallation Processes Involving C-H Activation”, *J. Amer. Chem. Soc.*, **118**:40 (1996), 9577–9588.
6. Парфенова Л. В., Халилов Л. М., Джемилев У. М., “Механизмы реакций алюминий-органических соединений с алкенами и алкинами, катализируемых комплексами циркония”, *Успехи химии*, **81**:6 (2012), 524–548.
7. Рамазанов И. Р., Кадикова Р. Н., Джемилев У. М., “Катализируемое  $Cp_2ZrCl_2$  циклоалюминирование ацетиленовых спиртов и пропаргиламинов под действием  $Et_3Al^i$ ”, *Изв. АН, сер. хим.*, 2011, № 1, 96–102.
8. Балаев А. В., Парфенова Л. В., Губайдуллин И. М., Русаков С. В., Спивак С. И., Халилов Л. М., Джемилев У. М., “Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентаны, катализируемой  $Cp_2ZrCl_2$ ”, *ДАН*, 2011, № 381, 364–367.
9. Губайдуллин И. М., Спивак С. И., “Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики”, *Системы управления и информационные технологии*, 2008, № 1.1, 150–153.

## Mathematical modeling of reaction cycloalumination of olefins and acetylenes threethylaluminum

© L. R. Abzalilova <sup>3</sup>, S. I. Spivak <sup>4</sup>

**Abstract.** The paper presents the results of mathematical modeling of catalytic cycloalumination olefins and acetylenes, kinetic parameters were calculated and analyzed by flow rate limiting steps of the reaction.

**Key Words:** mathematical model, direct и inverse kinetic problems, kinetic parametrs

<sup>3</sup> Research associate, laboratory of mathematical chemistry, Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, c. Ufa; abzalilova.liya@gmail.com.

<sup>4</sup> Head of Laboratory of mathematical chemistry, Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, c. Ufa; s.spivak@bashnet.ru.