

Козырев Арсений Алексеевич,

обучающийся, Ангарский государственный технический университет

Истомин Андрей Леонидович

д.т.н., профессор каф. ВМК, Ангарский государственный технический университет

e-mail: a.l.istomin@mail.ru

Истомина Алена Андреевна

к.т.н., доцент каф. ТЭП, Ангарский государственный технический университет

e-mail: alenaist@ya.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Kozirev A.A., Istomin A.L., Istomina A.A.

SIMULATION OF THE REACTION FOR OBTAINING ARSENIC ORGANIC COMPOUNDS

Аннотация. В статье рассмотрены классификация мышьякорганических соединений и виды их получения; применение компьютерного моделирования в химико-технологических процессах. Была смоделирована реакция получения 2-оксидо(фенил) арсорилацетата натрия, получены и проанализированы кинетические кривые; установлены параметры для увеличения выхода продукта.

Ключевые слова: мышьякорганические соединения, моделирование.

Abstract. The article considers the classification of organoarsenic compounds and the types of their production; application of computer simulation in chemical-technological processes. The reaction for obtaining sodium 2-oxido(phenyl)arsoryl acetate was simulated, kinetic curves were obtained and analyzed; parameters are set to increase the yield of the product.

Keywords: organoarsenic compounds, modeling.

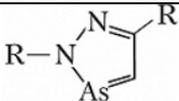
Мышьякорганические соединения – это органические соединения, в которых мышьяк непосредственно связан с атомом углерода [1]. В таких соединениях мышьяк проявляет валентность от 2 до 6. Свойства данных веществ зависят от валентности мышьяка. Так, мышьякорганические соединения с валентностью 3, как правило, представляют собой жидкости, растворимые в органических растворителях, неустойчивые в присутствии влаги и кислорода. Легко вступают в реакцию с кислородом, халькогенами и галогенами. Мышьякорганические соединения с валентностью 4 представляют собой твердые вещества, растворимые в воде и других полярных растворителях. В таблице 1 приведены некоторые мышьякорганические соединения.

Для каждой группы веществ существуют различные способы получения. Например, для органоарсинов и полиорганарсинов применяется взаимодействие тригалогенарсина с реактивами Гриньяра, литийорганическими соединениями, взаимодействие галогенидов As с перфторалкилгалогенидами в присутствии Sn, Zn, Na, присоединение галогенарсинов к ненасыщенным соединениям. Для ариларсинов – реакция галогенарсинов с аренами в присутствии кислот Льюиса.

Соединения мышьяка применяются в создании лекарств, в электронной промышленности для легирования эпитаксиальных слоёв кремния, для получения полупроводниковых материалов, боевых отравляющих веществ, как реагенты в аналитической химии.

Таблица 1

Мышьякорганические соединения

Название группы соединений	Общая формула	Число связей у атома As
Арсенин и его производные		3
Диазаарсолы		3
Органоарсины	R_nAsH_{3-n}	3
Полиорганарсины	$(RAs)_n$	3
Ариларсины	Ar_nAsHal_{3-n}	3
Органоарсонистые кислоты и их производные	R_nAsX_{3-n}	3
Диорганарсонистые кислоты и их производные	$R_{2n}As_2X_{6-n}$	3
Тио- и селеноксиды третичных органоарсинов	R_3AsX ; X = O, S, Se	4
Арсинимины	R_3AsNR'	4
Алкилиденарсораны	$R_3AsCR'_2$	4
Арсониевые соединения	$[R_3AsX]^+Y^-$; X = R, OH, OR, SR, NH ₂ ; Y = Hal, OH, ClO ₄ ...	4
Органоарсоновые	$RAs(X)(XH)_2$; X = O, S	4
Диорганарсоновые	$R_2As(X)(XH)$; X = O, S	4
Пентаорганарсораны	R_5As	5
Арсиновые кислоты	R_2AsO_2H	5
Арсенат-анионы	AsX^{-6}	6

Современные достижения в области компьютерного моделирования химических процессов дают возможность с большей точностью решать задачи проектирования и управления химическими производствами [2].

Для решения задач по компьютерному моделированию применяется системный подход, в соответствии с которым химико-технологический процесс рассматривается как некоторая функциональная система, характеризующаяся, в основном, вектором входных переменных и вектором выходных переменных. Для нестационарных режимов объектов одним из компонентов вектора входных

переменных может быть время, от которого могут зависеть и другие компоненты вектора входных переменных.

Важнейшим этапом построения адекватной математической модели химических процессов является анализ структуры химико-технологического или физико-химического операторов. При этом осуществляется декомпозиция сложной системы на более простые подсистемы в соответствии со следующими принципами:

- определения иерархической структуры системы;
- реализации иерархической соподчиненности;
- комплексного исследования отдельных процессов.

Превращение входных переменных \bar{X} в оценки выходных переменных \hat{y} может быть отображено с использованием функционального оператора Φ :

$$\hat{y} = \Phi(\bar{X}, \bar{a}),$$

где Φ – функциональный оператор, который отображает пространство входных переменных \bar{X} в пространство оценок выходных переменных \hat{y} ;

\bar{a} – коэффициенты уравнений, описывающих физико-химические процессы.

Для получения зависимости входных переменных $\bar{y}^{\text{расч}}$ от входных \bar{X} системы уравнений математического описания, используемые для физико-химических моделей, должны быть решены относительно выходных переменных. В этом случае решается задача математического моделирования, когда известен вид уравнений математического описания объекта и значения коэффициентов \bar{a} . Из-за того, что эти модели основываются на знании физико-химических механизмов протекающих процессов, они могут использоваться для экстраполяции реальных объектов за пределы диапазонов изменения переменных, в которых проводилась их экспериментальная проверка и определение коэффициентов моделей \bar{a} .

Рассмотрим моделирование реакции получения мышьякорганических соединений на примере 2-оксидо(фенил)арсорилацетата натрия (рис.1).

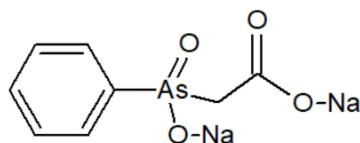


Рисунок 1 – 2-оксидо(фенил)арсорилацетат натрия

В моделировании участвуют две реакции, относящиеся к получению этого соединения:

1. $\text{CH}_2\text{I} - \text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_2\text{OH} - \text{COONa} + \text{NaI}$;
2. $\text{Ph} - \text{As}(\text{ONa})_2 + \text{CH}_2\text{OH} - \text{COONa} \xrightarrow{k_2} \text{Ph} - \text{AsO}(\text{ONa}) - \text{CH}_2 - \text{COONa} + \text{NaOH}$.

Реакция протекает по типу бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_{N2}) и состоит в атаке не поделенной электронной пары мышьяка на частично положительный атом углерода галогенпроизводного [3].

Чтобы была возможность наблюдать зависимость реакций от температуры, с помощью уравнения Аррениуса $k = k_0 e^{-E/RT}$ были получены предэкспоненциальные множители реакций k_{10} и k_{20} при имеющихся кинематических данных констант скоростей k_1, k_2 и энергий активации реакции E_1, E_2 , определенных при температуре 25 °С. Данные были взяты из источника [3].

Таблица 2

Кинематические данные реакций

№	Константа скорости k (л/моль·с)	Энергия активации (кДж/моль)	Значение предэкспоненциального множителя (л/моль·с)	Механизм реакции:
1	$43,3 \cdot 10^{-6}$	70,2	$8,623 \cdot 10^{-7}$	$A + B \rightarrow^{k_1} C + D$
2	$63,7 \cdot 10^{-4}$	54,9	$2,647 \cdot 10^{-7}$	$E + C \rightarrow^{k_2} F + B$

Моделирование осуществлялось в пакете программы MathCAD по следующим уравнениям, составленным в соответствии с механизмами реакций:

- $\omega_A = -k_{10} e^{\frac{-E_1}{RT}} C_A C_B;$
- $\omega_B = -k_{10} e^{\frac{-E_1}{RT}} C_A C_B + k_{20} e^{\frac{-E_2}{RT}} C_E C_C;$
- $\omega_C = k_{10} e^{\frac{-E_1}{RT}} C_A C_B - k_{20} e^{\frac{-E_2}{RT}} C_E C_C;$
- $\omega_D = k_{10} e^{\frac{-E_1}{RT}} C_A C_B;$
- $\omega_E = -k_{20} e^{\frac{-E_2}{RT}} C_E C_C;$
- $\omega_F = k_{20} e^{\frac{-E_2}{RT}} C_E C_C.$

Были взяты исходные данные и составлена матрица изначальных концентраций. Исходные вещества А, В и Е, изначально были взяты с концентрацией 1 моль/л. Продукты реакции, соответственно, с нулевой концентрацией (рис. 2). Также составлена функция, зависящая от времени и концентраций, представляющая собой систему нелинейных уравнений (рис. 3).

Исходные данные:

$$\begin{aligned}
 k_{10} &:= 8.623 \cdot 10^{-7} & k_{20} &:= 2.647 \cdot 10^{-7} \\
 E_1 &:= 70200 & E_2 &:= 54900 \\
 R &:= 8.314 \\
 T &:= 298.15
 \end{aligned}$$

$$C := \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Рисунок 2 – Исходные данные моделирования

$$D(t, C) = \begin{bmatrix} -\left(k_{10} \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot e^{\frac{-E1}{R \cdot T}}\right) \\ -\left(k_{10} \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot e^{\frac{-E1}{R \cdot T}}\right) + k_{20} \cdot C_3 \cdot C_5 \cdot e^{\frac{-E2}{R \cdot T}} \\ k_{10} \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot e^{\frac{-E1}{R \cdot T}} - \left(k_{20} \cdot C_3 \cdot C_5 \cdot e^{\frac{-E2}{R \cdot T}}\right) \\ k_{10} \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot e^{\frac{-E1}{R \cdot T}} \\ -\left(k_{20} \cdot C_3 \cdot C_5 \cdot e^{\frac{-E2}{R \cdot T}}\right) \\ k_{20} \cdot C_3 \cdot C_5 \cdot e^{\frac{-E2}{R \cdot T}} \end{bmatrix}$$

Рисунок 3 – Функция, зависящая от времени и концентраций

Далее используется встроенная в MathCAD функция «rkfixed», которая позволяет решить данные уравнения по методу Рунге-Кутты и наблюдать за динамикой процесса. В ней указывается зависимость от концентрации, от функции D, промежуток времени моделирования от 0 до 60 секунд и число итераций – элементарных операций, которые нужны для точности получаемого значения. В результате было получено 2 зависимости – концентрации исходных веществ реакции и продуктов от времени, представленные на рисунке 4.

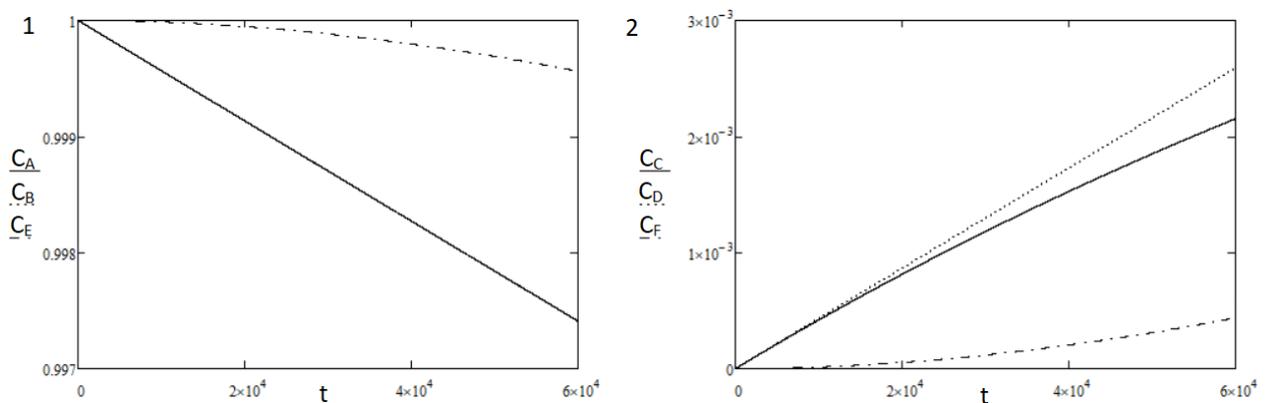


Рисунок 4 – Зависимость концентрации исходных веществ (1) и продуктов реакции (2) от времени

Исходные вещества А, В и Е были взяты в количестве 1 моль. Линии зависимостей веществ А и В совпадают (рис. 4, график 1), наблюдается понижение их концентрации, зависимость линейная. Зависимость вещества Е при этом нелинейная, убывает в меньшем количестве.

На графике 2 также наблюдается возрастание концентраций веществ С, D и в меньшем количестве – вещества F, которое необходимо получить. Поэтому чтобы увеличить выход вещества F, необходимо взять одно из веществ в избытке, а также повысить температуру. Повысим концентрацию вещества Е до

2 моль, а температуру до 348,15 К. В таком случае наблюдается уже другая зависимость, представленная на рисунке 5.

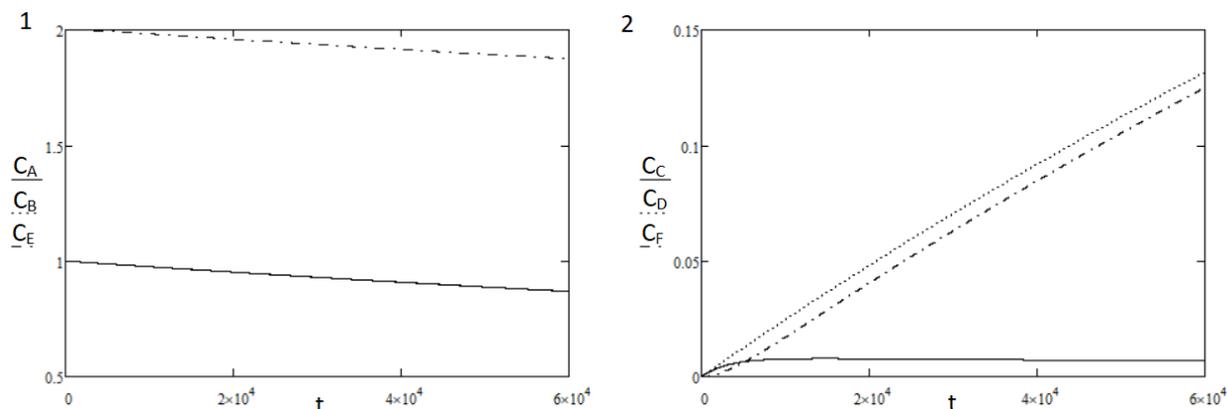


Рисунок 5 – Зависимость концентрации исходных веществ (1) и продуктов реакции (2) от времени при других начальных условиях

Вещества А и В расходуются медленнее (линии лежат друг на друге) (рис. 5, график 1). Судя по углу наклона линий веществ А, В и Е они расходуются в одинаковых количествах. Вещество С возрастает до максимальной концентрации (график 2), а затем убывает, выход вещества F значительно выше. При дальнейшем повышении концентрации вещества Е такие результаты становятся более явными, а при повышении температуры линии графика 1 становятся более вогнутыми, а 2 – выпуклыми.

В заключение требуется отметить, что для увеличения выхода основного продукта (2-оксидо(фенил)арсорилацетата натрия), требуется повышение температуры, а также увеличение концентрации динатриевой соли фениларсиновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брегадзе, В.И.** Мышьякорганические соединения / В. И. Брегадзе. – Текст: непосредственный. // Большая российская энциклопедия. Том 21. Москва. – 2012. – С 563-564.
2. **Гартман, Т.Н.** Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов / Т. Н. Гартман, Д. В. Клушин. – М.: ИКЦ «Академ-книга», 2006. – 416 с. – Текст: непосредственный.
3. **Рахматуллин, Р.Р.** Кинетика реакции Мейера / Р. Р. Рахматуллин, В. И. Гаврилов. – Текст: Непосредственный. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 2. С. 200-203.