

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА *n*-ЙОДНИТРОБЕНЗОЛА МЕТОДОМ СИМПЛЕКС-ПЛАНИРОВАНИЯ

А. М. СЕДОВ

(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза ХТФ)

На кафедре органической химии Томского политехнического института предложен одностадийный способ синтеза *n*-йоднитробензола, основанный на совместном действии йода и нитрующей смеси на бензол. Как показано в работе [1], *n*-йоднитробензол может найти применение для получения биологически активных соединений, красителей и других практически важных веществ. В связи с этим представлялось целесообразным отработать условия его синтеза с использованием одного из методов математического планирования эксперимента, например, симплексного [2, 3].

Исследовали влияние следующих факторов, от которых существенно зависит выход *n*-йоднитробензола (критерий оптимизации): α , β — количества миллилитров HNO_3 и H_2SO_4 соответственно; ν — температура реакции, °C; λ — количество растворителя (CH_3COOH), мл; τ — продолжительность реакции, мин.

Цель работы состояла в отыскании значений факторов α , β , ν , λ , τ , отвечающих максимальному значению критерия оптимизации.

Экспериментальная часть

Опыты проводили по следующей методике: в круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой, вносили ледяную уксусную кислоту, тонкорастертый йод (0,1 г-ат), 0,1 г-мол бензола и 5 мл CCl_4 . Затем при строго контролируемой температуре добавляли по каплям при постоянном перемешивании смесь азотной уд. веса 1,4 и серной уд. веса 1,83 кислот. По истечении времени реакции кислотный слой отделяли от твердого осадка; последний промывали водой, сульфитом натрия и очищали из бензола. Т. пл. *n*-йоднитробензола 169—170° C.

На основе предварительных исследований была выбрана исходная точка — центр начального симплекса и масштабы по осям переменных — факторов (табл. 1).

Производим преобразование координат, приводящее «натуральные» переменные к безразмерным:

$$x_1 = \frac{\alpha - 11}{1}, \quad x_2 = \frac{\beta - 35}{1}, \quad x_3 = \frac{\gamma - 110}{5}, \quad x_4 = \frac{\lambda - 20}{10}, \quad x_5 = \frac{\tau - 103}{20} \quad (1)$$

Таблица 1
Основной уровень и интервалы
варьирования

Факторы	Основной уровень	Интервалы варьирования
α	11	1
β	35	1
γ	110	5
λ	20	10
τ	103	20

Используя выделенную часть числовой матрицы симплекса (табл. 2) [2], содержащую пять столбцов (число варьируемых факторов), шесть строк и формулы (1), получим матрицу симплекса в натуральных переменных.

Таблица 2
Числовая матрица симплекса

0.5	0.289	0.204	0.158	0.129	0.109	0.0945
-0.5	0.289	0.204	0.158	0.129	0.109	0.0945
0	-0.578	0.204	0.158	0.129	0.109	0.0945
0	0	-0.612	0.158	0.129	0.109	0.0945
0	0	0	-0.632	0.129	0.109	0.0945
0	0	0	0	-0.645	0.109	0.0945
0	0	0	0	0	-0.655	0.0945
0	0	0	0	0	0	-0.661

В табл. 3 приведены опытные значения критерия оптимизации в точках симплекса. Как видно из табл. 3, наихудшим является опыт № 2. В соответствии с правилом восхождения методом отражения заменили

Таблица 3
Результаты экспериментов
в точках симплекса

№ опыта	Уровни факторов					Выход, %
	α	β	γ	λ	τ	
1	11,5	35,3	111,0	21,6	105,6	42,4
2	10,5	35,3	111,0	21,6	105,6	26,1
3	11,0	34,4	111,0	21,6	105,6	28,1
4	11,0	35,0	106,9	21,6	105,6	30,2
5	11,0	35,0	110,0	13,7	105,6	32,3
6	11,0	35,0	110,0	20,0	90,1	34,1
7	11,7	34,5	111,4	17,8	99,4	46,7
8	11,5	35,5	108,7	16,3	97,0	40,2

точку № 2 точкой № 7. Координаты этой точки нашли по формулам (2) и (3):

$$x^{n+2}_i = 2 \cdot x^c_i - x^j_i, \quad i=1,2,\dots,n, \quad (2)$$

где x^j_i — i -я координата наихудшей точки;

x^c_i — i -я координата центра противоположной грани;

x^{n+2}_i — i -я координата новой точки, полученной в результате «отражения».

$$X_i^c = \frac{\sum_{r=1}^{n+1} x_i^r}{n} \quad R \neq j \quad (3)$$

Сначала подсчитали координаты центра грани, образованной точками с номерами 1, 3, 4, 5, 6:

$$\alpha^c = \frac{4 \times 11,0 + 11,5}{5} = 11,1;$$

$$\beta^c = \frac{3 \times 35,0 + 35,3 + 34,4}{5} = 34,9;$$

$$\nu^c = \frac{2 \times 111,0 + 2 \cdot 110 + 106,9}{5} = 111,2;$$

$$\lambda^c = \frac{3 \times 21,6 + 13,7 + 20,0}{5} = 19,7;$$

$$\tau^c = \frac{4 \times 105,6 + 90,1}{5} = 102,5.$$

Тогда координаты седьмой точки выразятся:

$$\alpha^{(7)} = 2 \times 11,1 - 10,5 = 11,7;$$

$$\beta^{(7)} = 2 \times 34,9 - 35,3 = 34,5;$$

$$\nu^{(7)} = 2 \times 111,2 - 111,0 = 111,4;$$

$$\lambda^{(7)} = 2 \times 19,7 - 21,6 = 17,8;$$

$$\tau^{(7)} = 2 \times 102,5 - 105,6 = 99,4.$$

После проведения опыта № 7 наихудшей точкой симплекса 173456 оказалась точка № 3. Ее отражение относительно грани 17456 дает условия точки № 8, координаты которой вычислили изложенным выше способом. Реализация опыта в точке № 8 не приводит к увеличению выхода *n*-йоднитробензола, поэтому шаговое восхождение заканчивали методом отражения. В результате исследования достигнута «почти стационарная» область.

Выводы

С помощью симплексного метода планирования экстремальных экспериментов найдены оптимальные условия реакции бензола с йодом и нитрующей смесью в среде ледяной уксусной кислоты; при этом выход *n*-йоднитробензола увеличили до 46,7%, что на 20% выше ранее полученного.

Учитывая, что при действии на бензол йода и нитрующей смеси образуется много различных замещенных бензола, достигнутый выход *n*-йоднитробензола можно считать достаточно высоким.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седов А. М. Кандидатская диссертация. Томск, 1970.
2. Горский В. Г., Бродский В. В. «Заводская лаборатория». т. 31, № 7, 831, 1965.
3. Налимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1965, стр. 178.