

КОМБИНАТОРНО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ЛЕТУЧЕСТИ β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ(I)

Н. Н. Костюк¹⁾, Т. А. Дик²⁾, Ю. М. Метельский²⁾, К. А. Шинкарев⁴⁾

^{1), 2), 3), 4)} *Белорусский государственный университет, Беларусь, Минск,*
¹⁾ *nnkostyuk@bsu.by,* ²⁾ *dick@bsu.by,* ³⁾ *metelsky@bsu.by,* ⁴⁾ *shynkarou_bsu@mail.ru*

С помощью комбинаторно-графового подхода проведено исследование летучести β -дикетонатов металлов(I). Множество рассматриваемых хелатов одновалентных металлов представлено в виде специального графа с различными типами ребер. На основании предложенной формулы вычислены условные коэффициенты летучести β -дикетонатов металлов(I). Показано, что полученные ряды по убыванию летучести хелатов соответствуют таковым, приведенным в литературе.

Ключевые слова: хемоинформатика; хелат; β -дикетонат; одновалентные металлы; летучесть; комбинаторика; граф; моделирование.

A GRAPH COMBINATORIAL APPROACH TO MODELING THE VOLATILITY OF β -DIKETONATE METALS(I)

N. N. Kostyuk¹⁾, T. A. Dick²⁾, Yu. M. Metelsky³⁾, K. A. Shynkarou⁴⁾

^{1), 2), 3), 4)} *Belarusian State University, Belarus, Minsk,*
¹⁾ *nnkostyuk@bsu.by,* ²⁾ *dick@bsu.by,* ³⁾ *metelsky@bsu.by,* ⁴⁾ *shynkarou_bsu@mail.ru*

Volatility of β -diketonate metals(I) was studied by using a graph combinatorial approach. The set of chelate metals(I) under consideration is represented as a special graph having various types of edges. The formula for calculating conditional volatility indexes of β -diketonate metals(I) was proposed. Efficacy of the calculated volatility data of β -diketonate metals(I) in comparison with literature data have been shown.

Keywords: chemoinformatics; chelate; β -diketonate metal(I); volatility; combinatorics; graph; simulation.

Введение

В настоящее время в области развития высоких технологий особое место занимают процессы, связанные с химической парофазной металлизацией (CVD-методом), активно использующей летучие металлсодержащие химические соединения. Развитие метода в последние 15 лет привело к его активному внедрению в промышленные технологии выпуска

массовой продукции. Немаловажную роль играют CVD-процессы и в развитии нанотехнологий.

Особая роль, среди летучих соединений принадлежит β -дикетонатам одновалентных металлов. Данные соединения в большинстве своём используются в качестве прекурсоров для синтеза более сложных летучих соединений переходных элементов.

На современном этапе возник ряд проблем, связанных с необходимостью проведения больших объёмов экспериментальных работ при разработке новых типов прекурсоров и масштабировании процессов их получения. Для сокращения расходов и уменьшения количества затрачиваемого времени на исследовательскую деятельность необходимо разрабатывать и внедрять в практику химических работ методы и приёмы моделирования процессов получения летучих соединений. Второй, не менее важной задачей, является исчерпывающее изучение всех возможных вариантов теоретического существования соединений данного класса и выявление наиболее перспективных из них. Другими словами, необходимо построение химического пространства для β -дикетонатов металлов, насчитывающих миллионы хелатных соединений. В настоящей работе мы ограничились β -дикетонатами одновалентных металлов.

Методология исследования

Для вычисления летучести любого β -дикетоната одновалентного металла нами была предложена формула:

$$C_h = C_l - \frac{100M_h}{M_l} + (5n + n^2)$$

где C_h – условный коэффициент летучести хелата, C_l – условный коэффициент летучести лиганда, M_h – молекулярная масса хелата, M_l – молекулярная масса лиганда, n – количество атомов фтора, входящих в состав молекулы β -дикетоната металла.

Формула для вычисления значения условного коэффициента летучести состоит из трёх слагаемых. Коэффициенты летучести лигандов (β -дикетонов) получены на основании данных по температурам плавления или кипения β -дикетонов, наиболее востребованных и изученных в настоящее время. Вторым слагаемым является относительное увеличение массы хелата при вхождении металла – комплексообразователя в состав формируемого соединения. Оно имеет отрицательное влияние на летучесть используемого лиганда за счет увеличения общей массы при образовании хелата. Третье слагаемое учитывает влияние атомов фтора.

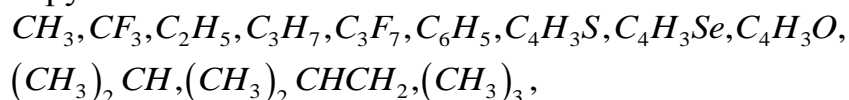
Как правило, их наличие увеличивает летучесть хелата за счёт подавления межмолекулярного взаимодействия отдельных молекул.

Работоспособность предлагаемого подхода при расчёте летучести β -дикетонатов одновалентных металлов была проверена на основании экспериментальных данных, имеющихся в литературе.

Для реализации поиска летучести и вывода некоторых рядов соединений была написана программа на языке C++, интерфейс которой реализован с помощью WindowsForms.

Результаты

В данной работе в качестве периферийных групп рассматриваются 12 основных групп



а также всех их фторированные версии. Итого, всех комбинаций только основных групп 78. Счёт комбинаций основных и фторированных групп достигает тысяч единиц. С учётом 11 одновалентных металлов общее химическое пространство будет содержать десятки тысяч хелатных соединений.

Для структуризации и удобства анализа множество рассматриваемых хелатов одновалентных металлов можно представить в виде графа, вершинами которого будут указанные хелаты, а рёбра будут проводиться в следующих случаях:

1) В случае виртуального синтеза с участием периферийных групп лигандов (рис 1).

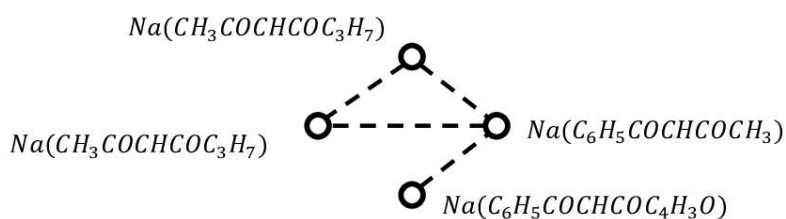


Рис. 1.

2) В случае изменения металла в однотипных по лигандам соединениях (рис. 2).

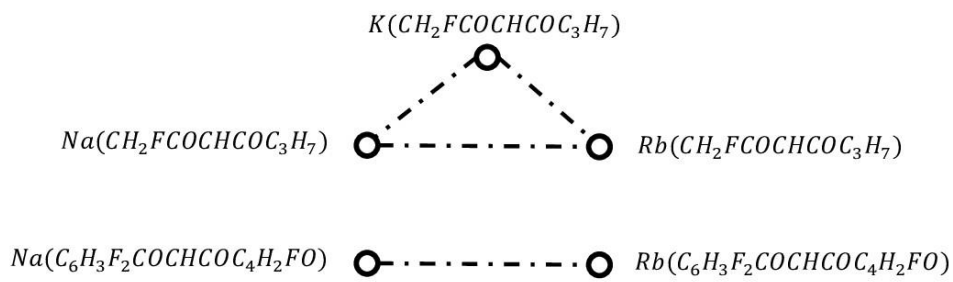


Рис. 2.

3) В случае виртуального фторсинтеза.
 Для удобства обозначим полным названием только правую верхнюю и левую нижнюю вершины, все остальные обозначим в виде $R^1 - R^2$
 а) случай 2 различных групп (рис.3):

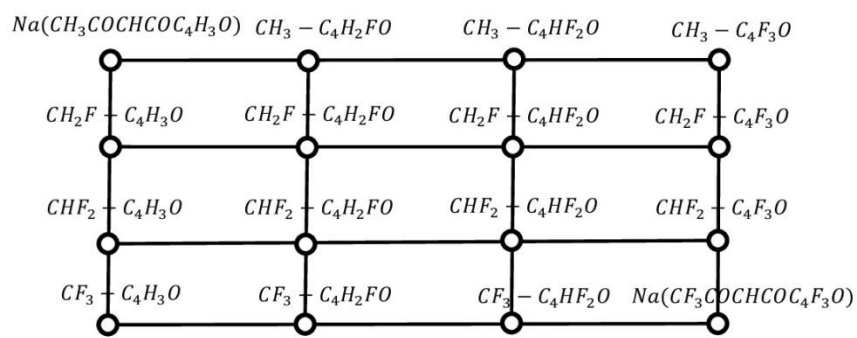


Рис. 3.

б) случай 2 одинаковых групп. Нижняя часть таблицы будет дублироваться с верхней $R^1 - R^2 = R^2 - R^1$, поэтому подграф будет выглядеть так (рис. 4):

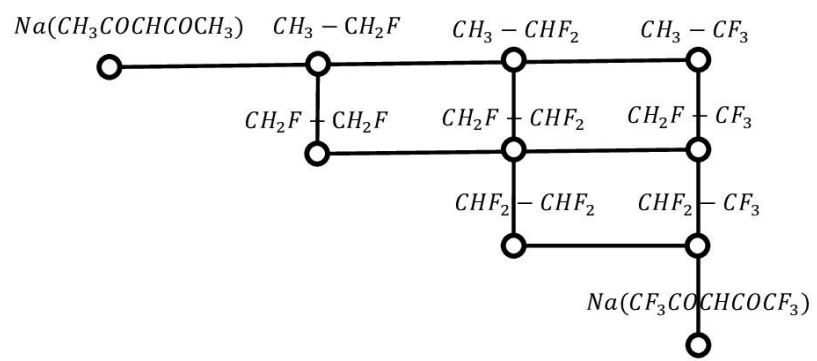
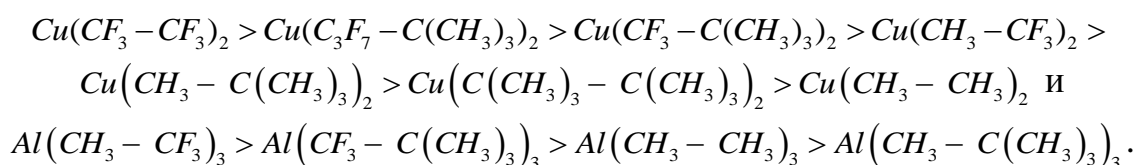


Рис. 4.

Полученный граф представляет собой множество сплошнорёберных решёток, каждая вершина которого соединена штрих-пунктирными рёбрами со всеми такими же вершинами-хелатами, отличающимися только

металлом, и каждая правая верхняя вершина решётки соединена штриховыми рёбрами со всеми вершинами-хелатами, отличающимися лишь одной группой. Другими словами, граф строится по принципу изоструктурной близости вершин – хелатов, т. е. если две вершины – хелаты имеют одно отличие в своем составе, то они соединяются ребром одного из трёх типов.

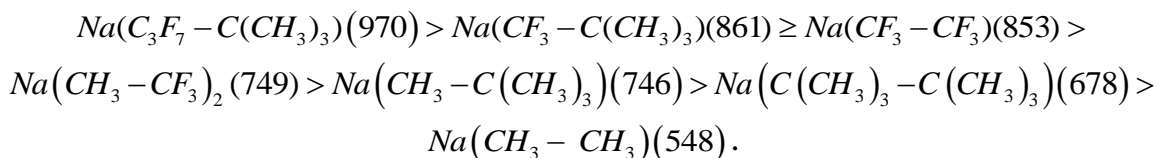
Необходимо отметить, что задача по определению летучести химических соединений является крайне сложной экспериментальной работой. Существующие методы определения давления паров дают разные по значениям результаты. Из литературных данных известно, что разброс значений, например, для бис-ацетилацетоната и бис-трифторацетилацетоната уранила лежит в интервале 133 – 0,1 Па. Также летучесть хелатов зависит от давления, при котором осуществляют эксперимент, температуры, как испарения, так и конденсации, чистоты исследуемого хелата и его надмолекулярной структуры. Наиболее изученными соединениями в данном вопросе являются β-дикетонаты меди и алюминия. Показано, что их относительную летучесть можно выразить следующими рядами:



В скобках приведены периферийные группы β-дикетонов.

Сомнения в правильности положения β-дикетонатов металлов подтверждаются расхождением их позиционирования для первых двух членов алюминиевого ряда по сравнению с аналогичными членами в ряду хелатов меди. Эти расхождения могут быть обусловлены как погрешностями эксперимента, так и различиями в его проведении. Вместе с тем, несмотря на недостатки, оба ряда относительной летучести β-дикетонатов меди и алюминия в целом правильно отражают существующее положение вещей: большей летучестью обладают наиболее фторированные соединения, а ацетилацетонаты уступают по летучести более разветвлённым пивалоилметанатам меди(II).

Аналогичная картина наблюдается для полученного нами ряда летучести β-дикетонатов одновалентных металлов на примере натрия:



Здесь в скобках после формулы приведены условные коэффициенты летучести.

Хелаты, имеющие в своём составе фторированные группы, демонстрируют более высокие условные коэффициенты летучести. Первая четверка наиболее летучих хелатов замыкается трифторацетилацетонатом натрия, а в целом ряд завершается ацетилацетонатом натрия, что совпадает с литературными экспериментальными данными для β-дикетонатов меди и алюминия.

Заключение

В настоящей работе было построено химическое пространство β-дикетонатов одновалентных металлов. Создано приложение с графическим интерфейсом, реализующее предложенный алгоритм нахождения летучести как одного химического соединения, так и рядов хелатов. Для наглядности и большей иллюстративности, возможна реализация визуализации вывода подграфов со значениями летучести каждой вершины (хелата). Путем сравнения вычисленной в настоящей работе летучести β-дикетонатов натрия и приведённых в литературе рядов относительной летучести β-дикетонатов меди и алюминия продемонстрирована состоятельность предлагаемого подхода. Фторированные хелаты металлов составили лидирующую по летучести группу, а все ряды замыкает ацетилацетонат металла.