

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ ХЕЛАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

К. А. Шинкарёв

shynkarou_bsu@mail.ru;

*Научные руководители — Н. Н. Костюк, кандидат химических наук,
Ю. М. Метельский, кандидат физико-математических наук,
доцент, Т. А. Дик, доктор физических наук*

Проведено исследование летучести множества хелатов одновалентных металлов, представленного в виде специального графа с различными типами рёбер. На основании предложенной формулы вычислены условные коэффициенты летучести β -дикетонатов. Показано, что полученные ряды по убыванию летучести хелатов соответствуют таковым, приведенным в литературе.

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

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в области развития высоких технологий крайне актуальны процессы, связанные с химической парофазной металлизацией (CVD-методом [1,2]), активно использующей летучие металлсодержащие химические соединения. Развитие метода в последние 15 лет привело к его активному внедрению в промышленные технологии выпуска массовой продукции [3]. Востребованы CVD-процессы и в области нанотехнологий [4].

Среди летучих соединений особую роль играют хелаты одновалентных металлов, используемые в качестве прекурсоров для синтеза более сложных летучих соединений переходных элементов [5].

В настоящее время насущны проблемы необходимости проведения больших объёмов экспериментальных работ при разработке новых типов прекурсоров и масштабировании процессов их получения. Для оптимизации затрат по времени и ресурсам необходимы разработка и внедрение в практику химических работ методов и приёмов моделирования процессов получения летучих соединений. Так же встаёт задача исчерпывающего изучения всех возможных вариантов теоретического существования соединений данного класса и выявления наиболее перспективных из них. Другими словами, необходимо построение химического пространства для хелатов одновалентных металлов, насчитывающих миллионы хелатных соединений. В данной работе мы ограничились β -дикетонатами одновалентных металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Летучесть любого хелата одновалентного металла может быть вычислена по предложенной формуле:

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

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 хелата металла.

Формула для вычисления значения условного коэффициента летучести разбивается на три слагаемых. Первым выступает коэффициент летучести лиганда (хелата), который был получен на основании данных по температурам плавления или кипения β -дикетонных, наиболее востребованных и изученных в настоящее время [6]. Вторым слагаемым является относительное увеличение массы хелата при вхождении металла-комплексообразователя в состав формируемого соединения. За счет увеличения общей массы при образовании хелата оно имеет отрицательное влияние на летучесть используемого лиганда. Влияние атомов фтора учитывает третье слагаемое. Как правило, наличие атомов фтора увеличивает летучесть хелата за счёт подавления межмолекулярного взаимодействия отдельных молекул.

Работоспособность предлагаемого подхода при расчёте летучести хелатов одновалентных металлов была проверена на основании экспериментальных данных, имеющихся в литературе [7-13].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве периферийных групп рассматриваются 20 (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_6H_5 , C_4H_3S , C_4H_3Se , C_4H_3O , $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $(CH_3)_3$, а так же все их полностью фторированные версии, то есть CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 и т.д.) основных групп, а так же все их промежуточные фторированные версии.

На множестве рассматриваемых хелатов одновалентных металлов был построен граф, где в качестве вершин выступают хелаты, а рёбра проводятся в следующих случаях:

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

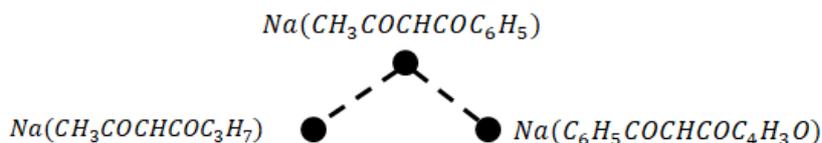


Рис. 1

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

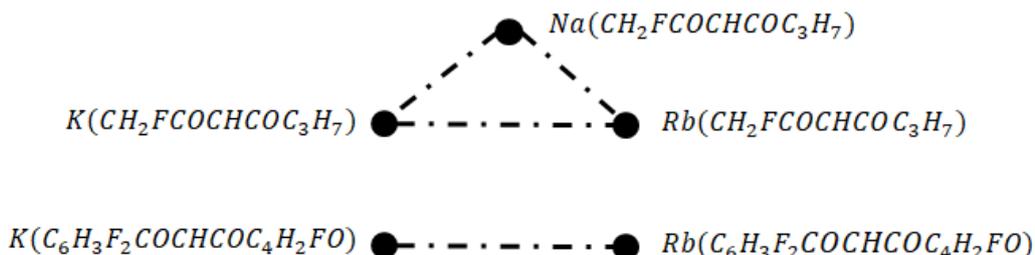


Рис. 2

2. 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):

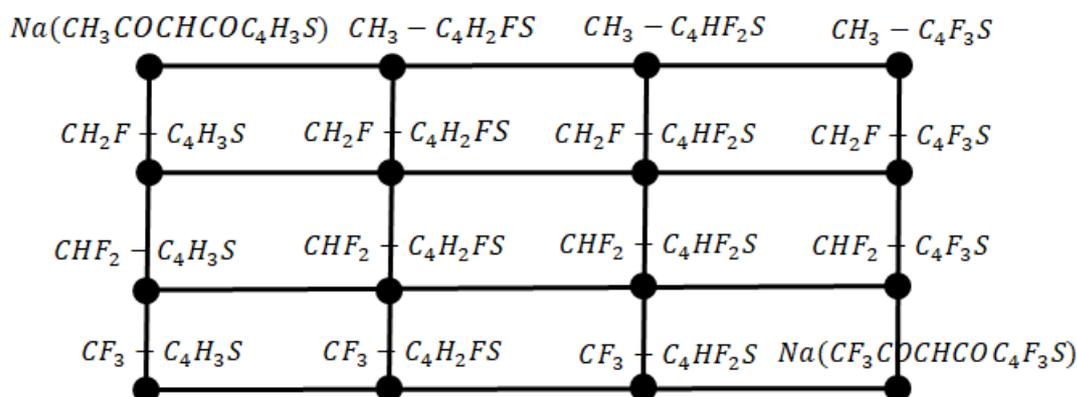


Рис. 3

- 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):

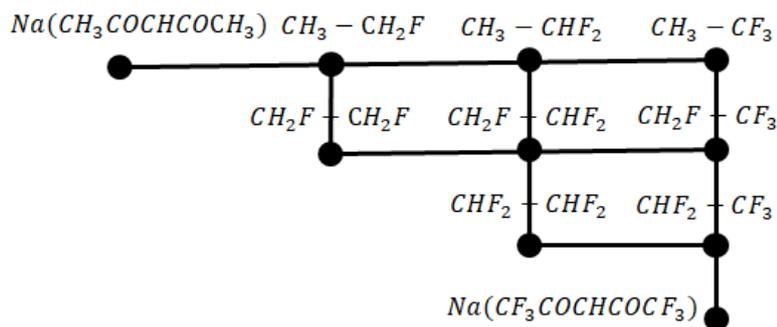


Рис. 4

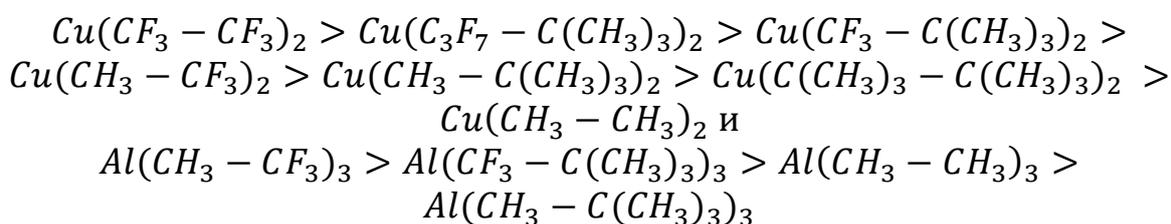
Полученный граф строится по принципу изоструктурной близости вершин – хелатов, т. е. если две вершины – хелаты имеют одно отличие в своем составе, то они соединяются ребром одного из трёх типов. Граф представляет из себя множество решёток, все угловые вершины которых соединены штриховыми рёбрами с другими, отличающимися лишь одной основной группой, вершинами-хелатами, и каждая вершина которых соединена множеством штрих-пунктирных рёбер со всеми вершинами, отличающимися лишь металлами.

Использование графа обусловлено не только тем, что оно структурирует множество хелатов и тем самым позволяет удобнее анализировать данное множество. Граф необходим для предложенной формулы расчёта летучести хелатов одновалентных металлов. Условные коэффициенты летучести лигандов C_l доступны, исходя из литературы, только для некоторых комбинаций основных групп. Для нахождения условного коэффициента летучести лигандов, являющихся комбинацией фторированных групп, используется граф. Так, для нахождения условного коэффициента летучести лиганда любой вершины определённой решётки необходимо выделить простую цепь длины $(n_1 + n_2)$, где n_1 и n_2 соответственно количество атомов водорода в первой и второй группах левой верхней вершины решётки. Данная цепь должна содержать рассматриваемую вершину, один из концов данной цепи должен быть левой верхней вершиной, а другой – правой нижней. Тогда условный коэффициент летучести считается по формуле:

$$C_l = C_{l1} + n \frac{C_{l2} - C_{l1}}{n_1 + n_2}$$

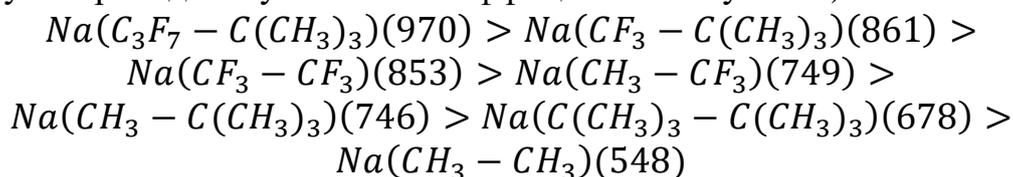
где C_{l1} , C_{l2} – условные коэффициенты летучести левой верхней и правой нижней вершин-хелатов соответственно, n – количество атомов фтора в рассматриваемой вершине-хелате.

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. Кроме того, 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 хелаты меди и алюминия. Показано, что их относительную летучесть можно выразить следующими рядами:



Сомнения в правильности положения хелатов 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).

Аналогичные результаты были получены нами для ряда летучести хелатов одновалентных металлов на примере натрия (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 хелатов меди и алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было построено химическое пространство хелатов одновалентных металлов, создано приложение с графическим интерфейсом, реализующее предложенный алгоритм нахождения летучести хелата одновалентного металла, а также рядов хелатов. Состоятельность данного подхода была продемонстрирована путем сравнения вычисленной в настоящей работе летучести β -дикетонатов натрия и приведённых в литературе рядов относительной летучести β -дикетонатов меди и алюминия. Фторированные хелаты металлов составили лидирующую по летучести группу, а все ряды замыкает ацетилацетонат металла.

Библиографические ссылки

1. Pushkarev A.P., Vochkarev M.N. Russ. Chem. Rev., 2016, V.85, № 12, p. 1338-1368
2. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
3. <https://www.ionbond.com/technology/cvd>
4. О.Л.Хасанов, Э.С.Двилис, З.Г. Бигбаева и др. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий [электронный ресурс]. 2-е изд. (эл). Электрон.текстовые дан. (1 файл pdf: 272 с.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015, ISBN 978-5-9963-2929-8.
5. Костюк Н.Н., Дик Т.А. //Журнал общей химии. 2020. Т.90. № 11. С. 1773-1779.
6. Пешкова, В.М. β -Дикетоны / В.М. Пешкова, Н.В. Мельчакова. –М.: Наука, 1986.-200с.
7. Vertoprakhov V.N., Krupoder S.A. "Preparation of thin copper films from the vapour phase of volatile copper(I) and copper(II) derivatives by the CVD method" // Russ chem rev. 2000. V.69. N12. P.1057–1082.
8. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. С. 397-398.
9. Седова Л.Г., Широкий В.Л., Костюк Н.Н., Андрианов Ю.А., Молотовщиков М.Б. Особенности термического поведения хелатокомплексов меди // Химическая физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 98 – 103.
10. Цыганова, Е.И. Реакционная способность β -дикетонатов металлов в реакциях термораспада / Е.И. Цыганова, Л.М Дягилева // Успехи химии.- 1996. Т. 65, № 4С. 334-349.
11. Получение летучих триацетилацетонатов РЗЭ нагреванием их гидратов / Л.И. Мартыненко [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. 1984. № 6. С.1207-1211.
12. Сидоренко, Г.В. Давление паров β -дикетонатов уранила / Г.В. Сидоренко, Д.Н. Суглобов, К.Г. Голодова // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 4. С. 478-482.
13. Игуменов И.К. Изучение летучести некоторых β -дикетонатов меди(II) / И.К. Игуменов, Ю.В. Чумаченко, С.В. Земсков // Коорд. Химия. 1978. Т. 4, № 2. С. 163-169.