

КОМБИНАТОРНО-ГРАФОВЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ РЕАЛЬНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Н. Н. Костюк¹⁾, Т. А. Дик¹⁾, Ю. М. Метельский, К. А. Шинкарев¹⁾,
А. Р. Цыгано²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, Беларусь, Минск,
nkostyuk@bntu.by, dick@bsu.by, shynkarou_bsu@mail.ru

²⁾Международный институт управления и предпринимательства, Беларусь, Минск
imb@imb.by

Для оптимизации и значительного удешевления поисковых работ по синтезу β -дикетонатов одновалентных металлов был создан симулятор. Принцип действия симулятора основывается на комбинаторно-графовом подходе моделирования реальных синтетических процессов. Симулятор способен генерировать оптимальные пути синтеза целевого продукта с учётом заданных критериев.

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

A GRAPH COMBINATORIAL APPROACH TO MODELING THE REAL METHODS OF β -DIKETONATE METALS SYNTHESIS

N. N. Kostyuk¹⁾, T. A. Dick¹⁾, Yu. M. Metelsky, K. A. Shynkarou¹⁾
A. R Tsyhanau²⁾

¹⁾Belarusian State University, Belarus, Minsk,
nnkostyuk@bsu.by, dick@bsu.by, shynkarou_bsu@mail.ru

²⁾International Institute of Management and Entrepreneurship, Belarus, Minsk
imb@imb.by

In order to optimize and significantly reduce the cost of prospecting for the synthesis of β -diketonates of univalent metals, a simulator was created. The operating principle of the simulator is based on the combinatorial-graph approach to modeling of real synthetic processes. The simulator is capable of generating optimal synthesis pathways of the target product taking into account the specified criteria.

Keywords: chemoinformatics; chelate; β -diketonate metal(I); volatility; combinatorics; graph; modeling; dijkstra algorithm; C#.

Введение

Развитие сферы высоких технологий в таких отраслях промышленности как микроэлектроника, светодиодная техника, атомная и зеленая энергетика в настоящее время требует использования ультрачистых химических соединений. Очистка химических соединений, полученных обычными методами сопряжена с большими финансовыми затратами, трудоёмка и требует дорогостоящей специальной аппаратуры. Так, например, применение зонной плавки возможно на оборудовании со специальными градиентными печами, снабженными высокоточными механическими приводами. Фракционная сублимация на базе газотранспортных реакций сопряжена с вопросами получения достаточно глубокого вакуума. В то же время потребление ультрачистых веществ в перечисленных отраслях промышленности постоянно возрастает. Поэтому, использование особо чистых веществ в промышленных масштабах требует пересмотра синтетических подходов для получения целевых химических продуктов с необходимой степенью чистоты. Если решать обозначенную задачу традиционными химическими методами, то необходимо провести объёмный химический эксперимент, который носил бы главным образом поисковый характер. Такой эксперимент также трудоёмок, дорогостоящ и не гарантирует положительных результатов за короткий промежуток времени.

Методология исследования

Выходом из создавшейся ситуации может послужить применение методов математического моделирования реальных химических процессов. Для этой цели могут быть использованы методы на базе функционального анализа, дескрипторного описания химических процессов и графов [1]. По сути своей необходимо создать симулятор, позволяющий как моделировать состав необходимых химических веществ, так и описывающий реальные методы их получения. Данный симулятор в конечном итоге должен выдавать оптимальные пути получения целевых химических продуктов с использованием заданных критериев и исходных реагентов.

Результаты и их обсуждение

В качестве химических соединений для создания симулятора были выбраны β -дикетонаты металлов. Данный класс соединений в настоящее время широко востребован как в научной деятельности, так и в промышленности. Согласно данным франко-швейцарской фирмы Ionbond [2], β -дикетонаты переходных металлов в промышленном масштабе используются для получения металлосодержащих покрытий на поверхности фасонных деталей. Как показано в работе [3], для осуществления CVD-процессов используются галогениды металлов, ареновые и карбониль-

ные соединения, а также β -дикетонаты металлов. Галогениды большинства переходных металлов содержат в своём составе кристаллогидратную воду, а безводные крайне не устойчивы на воздухе, так как поглощают влагу. Неустойчивыми к влаге воздуха являются карбонильные и ряд ареновых соединений металлов, причём карбонильные соединения могут просто разлагаться кислородом воздуха. В отличие от всех перечисленных соединений, наиболее устойчивыми на воздухе являются β -дикетонаты металлов, что и обуславливает их выбор как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве.

Для решения поставленной задачи нами был создан симулятор синтеза β -дикетонаты металлов. В качестве исходных соединений пользователь симулятора может закладывать имеющиеся в его распоряжении исходные химические реагенты. Такая возможность максимально приближает работу симулятора к реальным химическим процессам, которые осуществляются в лабораториях институтов или цехах предприятий.

Симулятор синтеза хелатных соединений на основе β -дикетонатов металлов реализован на базе графового моделирования, так как любой химический синтез подразумевает некоторые состояния веществ и переходы между ними, что удобно представить в виде вершин и рёбер соответственно.

В демонстрационном фрагменте таблицы описаны вершины графа, представляющие собой неполные реакции синтеза β -дикетонов одновалентных металлов и целевые продукты.

Вершины и ребра графа.

№ реак- ции	Вершина типа U		Вершина типа V		Ребро	Вес ребра ПСС ¹	Вес ребра СУВ ²	Вес ребра ЗХ ³	Вес ребра ИГГ ⁴
	k	Chemical formula	v	Chemical formula					
1	k ₁	Li+HL=...+0,5H ₂	v ₁	LiL	e ₁	200	100	100	100
2	k ₂	Na+HL=...+0,5H ₂	v ₂	NaL	e ₂	170	100	100	100
3	k ₃	K+HL=...+0,5H ₂	v ₃	KL	e ₃	150	100	100	100
4	k ₄	Tl+HL=...+0,5H ₂	v ₄	TlL	e ₄	90	90	90	90
5	k ₅	Cu+HL=...+0,5H ₂	v ₅	CuL	e ₅	70	70	70	70
6	k ₆	Rb+HL=...+0,5H ₂	v ₆	RbL	e ₆	200	100	100	100
7	k ₇	Fr+HL=...+0,5H ₂	v ₇	FrL	e ₇	200	100	100	100
8	k ₈	Cs+HL=...+0,5H ₂	v ₈	CsL	e ₈	200	100	100	100
9	k ₉	Ag+HL=...+0,5H ₂	v ₉	AgL	e ₉	15	15	15	15
10	k ₁₀	Au+HL=...+0,5H ₂	v ₁₀	AuL	e ₁₀	10	10	10	10
11	k ₁₁	Hg+HL=...+0,5H ₂	v ₁₁	HgL	e ₁₁	20	20	20	20
12	k ₁₂	(Li-e ⁻)+(HL+e ⁻)= =...+0,5H ₂	v ₁₂	LiL	e ₁₂	1	1	1	1

Примечания:

1 – препаративная состоятельность синтеза (ПСС)

2 – синтез ультрачистых веществ (СУВ)

3 – зелёная химия (ЗХ)

4 – исключение гидролиза и гидратации целевого продукта (ИГГ)

Все вершины графа можно разбить на 2 большие равные по количеству группы. К первой группе относятся вершины типа k, w, f, q . Они представляют собой неполные уравнения и схемы реакций получения β -дикетонатов металлов. Второй тип вершин представляет собой целевой продукт – β -дикетонат металла. С химической точки зрения сложение двух вершин (k или $q + v$) даёт полноценное уравнение или схему реакции.

Вершины типа k, w, f, q и вершины типа v связаны между собой рёбрами типа $e_1 - e_{46}$. Вес рёбер вычисляется исходя из следующих критериев:

1) препаративная состоятельность синтеза (ПСС) свидетельствует о степени сложности и продуктивности реакции;

2) синтез ультрачистых веществ (СУВ) характеризует возможность получения высокочистых соединений;

3) зелёная химия (ЗХ) отражает степень экологичности используемой реакции;

4) исключение гидролиза и гидратации целевого продукта (ИГГ) демонстрирует возможность получения безводных хелатов.

Каждая вершина-источник смежна с соответствующими вершинами-реакциями. Соединяющие их рёбра, являются рёбрами типа e_{46} , у которых все четыре вышеперечисленных критерия равны нулю.

Все рёбра графа являются направленными: от вершин-источников к вершинам-реакциям и от вершин-реакций к вершинам-продуктам, причём для конкретно взятой вершины-реакции, согласно построению, не может быть ситуации, когда одна из вершин-источников, совпадает с вершиной-продуктом, то есть мы имеем дело с простым ориентированным графом.

Получить хелат металла с заданным лигандом с помощью выбранного реагента оптимальным путём означает, что нужно найти путь между двумя данными химическими соединениями, который имеет минимальное количество рёбер и максимальный вес.

Для нахождения оптимального пути синтеза из вещества A в вещество B использовался алгоритм Дейкстры. Так как данный алгоритм работает для нахождения кратчайшего пути, то есть решает задачу на минимум, а не на максимум, то для его корректного использования и работы был введен псевдовес, равный тысяче минус реальный вес ребра. Исходя из структуры графа, было показано, что найденный путь минимального веса с псевдовесами будет соответствовать пути максимального веса с исходными весами.

Для работы с графом с помощью СУБД PostgreSQL была создана база данных. Таблицы, ввиду больших объёмов данных, заполнялись не вручную, а с помощью вспомогательной программы, написанной на языке C#.

Граф определяется списком рёбер, где каждое ребро задаётся двумя вершинами (источником и реакцией). Для вершин также нужен список. Так как вершины-источники и вершины-реакции будут иметь абсолютно разные свойства, то было решено разделить их на две соответствующих таблицы. Для отображения типов рёбер была создана своя таблица. В конечном счёте, граф определяется четырьмя таблицами.

Реализация самого симулятора базируется на программе, написанной на языке C#, интерфейс которой был реализован с помощью технологии WPF.

Заключение

Таким образом, на основе комбинаторно-графового моделирования создан симулятор синтеза β -дикетонатов одновалентных металлов. Симулятор способен определять оптимальные пути получения хелатов одновалентных металлов с учётом исходных реагентов, имеющихся в наличии у экспериментатора или технолога. На выбор схемы синтеза также влияют 4 критерия: препаративная состоятельность синтеза, синтез ультрарачистых веществ, зелёная химия, исключение гидролиза и гидратации целевого продукта. Для каждого вида целевого продукта симулятор рассчитывает условный коэффициент его летучести.

Библиографические ссылки

1. Баскин И. И., Маджидов Т. И., Варнек А. А. Введение в хемоинформатику: 5. Информатика химических реакций: учеб. пособие. Казань, Москва, Страсбург, 2020. 238 с.
2. CVD Technology [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ionbond.com/technology/cvd/> (дата обращения: 10.04.2025).
3. Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.