

УДК 541.1

**МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ АЛКИЛСИЛАНОВ НА ОСНОВЕ  
АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВКЛАДОВ****Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков***Тверской государственной университет, e-mail: smolyakov@inbox.ru**Статья поступила 12 октября 2011 г.**С доработки — 6 марта 2012 г.*

На основе подобия подграфов в молекулярных графах гомологического ряда алкилсиланов  $\text{SiH}_4\text{—SiC}_8\text{H}_{20}$  получена 22-константная аддитивная схема расчета их физико-химических свойств. На примере алкилсиланов  $\text{SiH}_4\text{—SiC}_8\text{H}_{20}$  показано, что для каждой молекулы алкилсилана сумма чисел простых и сложных гетероцепей равна треугольному числу. Методом наименьших квадратов определены числовые значения параметров схемы для расчета  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  алкилсиланов ( $\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4}$ ).

**Ключевые слова:** феноменологическая модель, аддитивные схемы, алкилсиланы, энтальпия образования, невалентные взаимодействия, многоугольные числа, треугольник Паскаля.

**ВВЕДЕНИЕ**

Стремительное увеличение числа химических соединений и быстрое вовлечение их в сферу практического использования привело к тому, что экспериментальное определение физико-химических характеристик не успевает удовлетворять все возрастающую потребность в новых данных. Это обстоятельство заставляет прибегать к феноменологическим методам [ 1—3 ], позволяющим сравнительно просто и с достаточной точностью оценить физико-химическое свойство  $P$  (энтальпия образования, энтропия, молярный объем, вязкость, поверхностное натяжение и т.д.) веществ, молекулы которых содержат в цепи гетероатом.

Термохимия кремнийорганических соединений (КОС) до сих пор изучена недостаточно, а справочные данные по энтальпиям образования скудны и противоречивы [ 8, 11—15 ]. Цель работы:

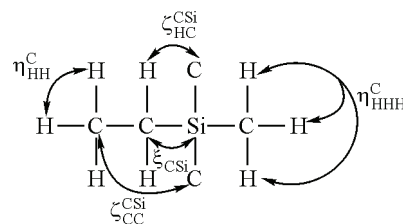
- 1) на примере гомологического ряда структурных изомеров алкилсиланов (АС)  $\text{SiH}_4\text{—SiC}_8\text{H}_{20}$  разработать методику построения схем [ 1, 5—10 ] с целью выявления роли многоугольных чисел при описании структурных элементов молекул алкилсиланов;
- 2) на основе разбиения треугольных чисел треугольника Паскаля получить формулу, учитывающую парные невалентные взаимодействия не далее чем через четыре атома и кратные (тройные и четверные) невалентные взаимодействия не далее чем через один атом по цепи молекулы алкилсиланов  $\text{SiH}_4\text{—SiC}_8\text{H}_{20}$ ;
- 3) по полученной формуле провести расчеты  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  алкилсиланов  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}$ , необходимых для практического использования и не изученных экспериментально.

**ТЕОРИЯ**

Принципы построения феноменологических (аддитивных) методов просты. Вводятся внутримолекулярные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые ( $P_\alpha$ ), двухцентровые ( $P_{\alpha\beta}$ ),

Парные и кратные взаимодействия атомов в молекуле алкилсилана

трехцентровые ( $P_{\alpha\beta\gamma}$ ) и т.д. Постулируется, что некоторое (экстенсивное) свойство вещества ( $P$ ) может быть представлено как сумма свойств, приходящихся на отдельные атом-атомные взаимодействия: одноцентровые, двухцентровые, тройные и т.д. [ 1, 2 ]



$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta} P_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} P_{\alpha\beta\gamma} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} P_{\alpha\dots\beta\gamma} + \dots \quad (1)$$

Здесь суммирование проводится по всем атомам ( $P_{\alpha}$ ), парам атомов ( $P_{\alpha\beta}$ ), тройкам атомов ( $P_{\alpha\beta\gamma}$ ), тройкам несвязных атомов около связи ( $P_{\alpha\dots\beta\gamma}$ ) и т.д. Уравнение (1) распространяется на скалярные (энтальпия образования, энтропия, молярный объем и т.п.), векторные (электрический дипольный момент) и тензорные (поляризуемость) свойства веществ в разных агрегатных состояниях [ 1, 2 ]. При использовании уравнения (1) для молекул исследуемого ряда вводится определенная классификация их структурных элементов. Атомы, связи, пары несвязанных атомов, тройки несвязанных атомов и т.п. в молекулах ряда считаются приближенно одинаковыми [ 1, 2 ].

**Внутримолекулярные атом-атомные взаимодействия в молекуле алкилсиланов.** Введем, согласно (1), внутримолекулярные атом-атомные взаимодействия в молекуле алкилсилана (см. рисунок): а) валентные:  $\xi_{CSi}$ ,  $\xi_{CH}$ ,  $\xi_{SiH}$ ,  $\xi_{CC}$ ; б) парные невалентные через один атом:  $\eta_{HH}^C$ ,  $\eta_{HSi}^C$ ,  $\eta_{HH}^{Si}$ ,  $\eta_{CH}^{Si}$ ,  $\eta_{CC}^{Si}$ ; в) парные невалентные через два атома:  $\zeta_{HH}^{CSi}$ ,  $\zeta_{HC}^{CSi}$ ,  $\zeta_{CH}^{CSi}$ ,  $\zeta_{CC}^{CSi} \dots$ ; г) парные невалентные через три атома:  $\upsilon_{H\dots H}^{CSiC}$ ,  $\upsilon_{H\dots C}^{CSiC}$ ,  $\upsilon_{C\dots C}^{CSiC}$ , ... и через четыре атома:  $\nu_{H\dots H}^{CSiCC}$ ,  $\nu_{H\dots C}^{CSiCC}$ ,  $\nu_{C\dots C}^{CSiCC}$ , ... по цепи молекулы; д) кратные невалентные взаимодействия троек и четверок атомов не далее чем через один атом по цепи молекулы:  $\eta_{HHH}^C, \dots, \eta_{CCC}^C$ ,  $\eta_{SiHH}^C, \dots, \eta_{SiCC}^C$ ,  $\eta_{CHH}^{Si}, \dots, \eta_{CCC}^{Si}$ ,  $\eta_{SiHHH}^C, \dots, \eta_{SiCCC}^C$ .

Введем вспомогательные соотношения:  $n$  — число атомов C;  $k_i$  — числа атомов  $C_i$ , первичных ( $i = 1$ ), вторичных ( $i = 2$ ), третичных ( $i = 3$ ) или четвертичных ( $i = 4$ );  $n_{ij}$  — число фрагментов  $C_i-C_j$  ( $i, j = 2, 3, 4; i < j$ );  $n_{ijm}$  — число фрагментов  $C_i-C_j-C_m$  ( $j = 2; i, m = 2, 3, 4; i < m$ );  $n_{ijml}$  — число фрагментов  $C_i-C_j-C_m-C_l$  ( $j, m = 2; i, l = 2, 3, 4; i < l$ ). Числа атомов и валентных взаимодействий атомов выражаются через  $n$ :  $x_C = n$ ,  $x_{C-C} = n - 1$ ; числа парных невалентных взаимодействий через один атом —  $x_{C\dots C}^{\bar{C}} = \sum_{i=2}^4 [i(i-1)/2] \cdot k_i$ ; числа  $n_{ij}$ ,  $n_{ijm}$ ,  $n_{ijml}$

невалентных взаимодействий пар атомов через два, три, четыре атома  $x_{C\dots C}^{\bar{C}-C} = \sum_{i,j=2; i < j}^4 (i-1)(j-1) \cdot n_{ij}$ ;  $x_{C\dots C}^{\bar{C}-C-C} = \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=2; i < m}^4 (i-1)(m-1) \cdot n_{ijm}$ ;  $x_{C\dots C}^{\bar{C}-C-C-C} = \sum_{j,m=2}^4 \sum_{i,l=2; i < l}^4 (i-1)(l-1) \cdot n_{ijml}$ ; число троек или четверок атомов C или Si у рассматриваемого

атома  $-C_3<$ ,  $>C_4<$ ,  $-C_3^*<$  ( $SiC_3^*-CC$ ),  $>C_4^*<$  ( $C_4^*SiCCC$ ),  $-Si_3<$  или  $>Si_4<$  в молекуле алкилсилана также можно выразить через числа  $k_i$ , где  $i$  степень вершины ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ), т.е. число атомов C, инцидентных данной вершине:

$$x_{CCC1}^{\bar{C}C} = \sum_{i=1}^4 [i(i-1)(i-2)/6] \cdot k_i, \quad x_{CCCC1}^{\bar{C}C} = \sum_{i=1}^4 [i(i-1)(i-2)(i-3)/24] \cdot k_i, \dots,$$

$$\ddot{x}_{SiCC1}^{\bar{C}C} = \sum_{i=1}^3 (i)(i-1)(i-2)/6 \cdot K_{i=3}, \dots, \quad \ddot{x}_{SiCC1}^{\bar{C}C} \left( \text{в } \ddot{x}_{SiCCC1}^{\bar{C}C} \right) = \sum_{i=1}^4 (i)(i-1)(i-2)(i-3)/8 \cdot K_{i=4}, \dots,$$

Числовые значения параметров уравнения (5) для расчета энтальпий образования

$$\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0 (\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4}) \text{ алкилсиланов}$$

Числа подграфа	Граф	Обозначение фрагмента	Значение инкремента $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$ по (5)	Числа подграфа	Граф	Обозначение фрагмента	Значение инкремента $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$ по (5)
$n_1$		$p_{\text{Si}}$	34,727	$n_{13}$		$p_{\text{CCCC}}^{\text{CC}}$	*
$n_2$		$p_{\text{C}}$	-55,369	$n_{14}$		$p_{\text{Si...C}}^{\text{CC}}$	23,806
$n_3$		$p_{\text{Si-C}}$	-0,945	$n_{15}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{SiC}}$	0,047
$n_4$		$p_{\text{C-C}}$	*	$n_{16}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{CC}}$	**
$n_5$		$p_{\text{Si...C}}^{\text{C}}$	41,274	$n_{17}$		$p_{\text{Si...C}}^{\text{CCC}}$	**
$n_6$		$p_{\text{C...C}}^{\text{Si}}$	-12,425	$n_{18}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{SiCC}}$	4,012
$n_7$		$p_{\text{C...C}}^{\text{C}}$	-3,694	$n_{19}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{CSiC}}$	-2,061
$n_8$		$p_{\text{SiCC}}^{\text{Si}}$	15,250	$n_{20}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{CCC}}$	37,341
$n_9$		$p_{\text{SiCC}}^{\text{C*}}$	-11,019	$n_{21}$		$p_{\text{Si...C}}^{\text{CCCC}}$	**
$n_{10}$		$p_{\text{SiCC}}^{\text{C}}$	**	$n_{22}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{SiCCC}}$	18,818
$n_{11}$		$p_{\text{SiCC}}^{\text{Si}}$	-29,158	$n_{23}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{CSiCC}}$	1,030
$n_{12}$		$p_{\text{SiCC}}^{\text{C}}$	29,643	$n_{24}$		$p_{\text{C...C}}^{\text{CCCC}}$	**

\* Обозначены линейно зависимые параметры исходной схемы  $p_{\text{C-C}} = p_4$  и  $p_{\text{CCCC}}^{\text{C}} = p_{13}$  (5).

\*\* Параметры схемы (5), не определенные из-за отсутствия экспериментальных данных.

$$x_{\text{CCCC}}^{\text{SiC}} = \sum_{i=1}^4 [\hat{i}(\hat{i}-1)(\hat{i}-2)/6] \cdot \hat{k}_i, \dots \text{ и т.п. (см. пример и табл. 1).}$$

**Аддитивная модель расчета свойств гомологического ряда алкилсиланов как результат разложение треугольных чисел.** В графовой интерпретации молекул ряда атомы водорода Н "стерты", а учитываются только типы невалентных взаимодействий "скелетных" атомов [5—10]. Структурные формулы молекулы гомологического ряда представляются в виде молекулярных графов (МГ), в которых вершины соответствуют атомам, ребра — связям, невалентным взаимодействиям скелетных атомов через один атом по цепи молекулы — число ребер, инцидентных данной вершине С или Si: C—C—C, Si—C—C, C—Si—C, ..., невалентным взаимодействиям скелетных атомов через два атома по цепи молекулы — число вершин, инцидентных данному ребру вида —C—C— или —C—Si—: C—C—C—C, Si—C—C—C, C—Si—C—C, ... и т.д. Числа вложений вышеперечисленных подграфов в гетероатомном молекулярном графе алкилсилана определяются как число способов наложения подграфа определенной длины  $i_1, i_2, \dots$  на МГ [5, 7, 10].

Свойство  $P$  каждой молекулы гомологического ряда алкилсиланов может быть представлено в виде линейной функции чисел структурных элементов в МГ (вершин, путей длины один,

два, три и т.д.), сумма которых равна треугольному числу  $K_3 = n(n+1)/2$ , где  $n = 1, 2, 3 \dots$  [6, 7]. В парном приближении для всех гетероатомных молекулярных графов\* алкилсиланов выписываются все (однородные и неоднородные) цепи длины два, длины три, ... и т.д. Подграфами являются также и сами молекулярные графы, поскольку, например, графы молекул  $\text{SiH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—SiH}_2\text{—CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—SiH}_2\text{—CH}_3$  являются подграфами  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—SiH}_2\text{—CH}_3$  и т.п.

Если свойство  $P$  алкилсилана — сумма вкладов, вносимых элементами структуры, представленными в виде подграфов (вершин и путей) различной длины в данном МГ, то для свойства ( $P$ ) алкилсилана получим схему, эквивалентную простой схеме

$$\Delta_f H^0(\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4}) = nx'_0 + K'_3 x'_1. \quad (2)$$

Здесь  $x_0$  и  $x_1$  — эмпирические параметры;  $n = n_{\text{Si}} + n_{\text{C}} = 1, 2, 3 \dots$  — суммарное число атомов Si и C в молекуле алкилсилана, а  $K_3 = n(n-1)/2$  — треугольное число — суммарное число парных невалентных взаимодействий скелетных атомов в молекуле.

С учетом влияния на свойство  $P$  алкилсилана атомов, связей, парных невалентных взаимодействий не далее чем через четыре скелетных атома по цепи алкилсилана (при разложении в (2) натурального числа  $n$  и  $K_3$ ), а также кратных (тройных и четверных) невалентных взаимодействий не далее чем через один атом по цепи молекулы алкилсилана для расчета свойства  $\Delta_f H^0(\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4})$  получим формулу:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4}) = & n_{\text{Si}} x_{\text{Si}} + n_{\text{C}} x_{\text{C}} + n_{\text{Si—C}} x_{\text{Si—C}} + n_{\text{C—C}} x_{\text{C—C}} + n_{\text{Si...C}}^{\text{C}} x_{\text{Si...C}}^{\text{C}} + \\ & + n_{\text{C...C}}^{\text{Si}} x_{\text{C...C}}^{\text{Si}} + n_{\text{C...C}}^{\text{C}} x_{\text{C...C}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCC}}^{\text{C}} + \\ & + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + \\ & + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + \\ & + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + \\ & + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{Si}} + n_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} x_{\text{SiCCC}}^{\text{C}} + \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь коэффициенты схемы  $n_{\text{Si}} = n_1 = 1$ ;  $n_{\text{C}} = n_2$  — натуральные числа;  $n_{\text{C—C}} = n_4$ ,  $n_{\text{Si...C}}^{\text{C}} = n_5$ , ...,  $n_{\text{Si...C}}^{\text{Si}} = n_{14}$ , ...,  $n_{\text{C...C}}^{\text{Si}} = n_{24}$  — коэффициенты схемы, сумма которых равна треугольному числу  $K_3$ ;  $n_{\text{SiCC}}^{\text{Si}} = n_8$ ,  $n_{\text{SiCC}}^{\text{C}} = n_9$ ,  $n_{\text{SiCC}}^{\text{C}} = n_{10}$ ,  $n_{\text{SiCC}}^{\text{Si}} = n_{11}$ ,  $n_{\text{SiCC}}^{\text{C}} = n_{12}$ ,  $n_{\text{SiCC}}^{\text{C}} = n_{13}$  — числа кратных\*\* невалентных взаимодействий не далее чем через один атом по цепи молекулы; а  $x_{\text{Si}}$ ,  $x_{\text{C}}$ ,  $x_{\text{Si—C}}$ , ...,  $x_{\text{Si...C}}^{\text{C}}$ , ...,  $x_{\text{C...C}}^{\text{Si}}$ ,  $x_{\text{C...C}}^{\text{C}}$ , ...,  $x_{\text{SiCC}}^{\text{Si}}$ ,  $x_{\text{SiCC}}^{\text{C}}$  — эмпирические параметры схемы, определяемые МНК из опыта [8, 11—15]. Формула (3) содержит 24 исходных постоянных, из которых  $x_{\text{C—C}} = x_4$  и  $x_{\text{C...C}}^{\text{C}} = x_{13}$  — линейно зависимы. С учетом линейных зависимостей выражение (3) для расчетов  $\Delta_f H^0(\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4})$  имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4}) = & n_1 p_1 + n_2 p_2 + n_3 p_3 + n_5 p_5 + n_6 p_6 + n_7 p_7 + \\ & + n_8 p_8 + n_9 p_9 + n_{10} p_{10} + n_{11} p_{11} + n_{12} p_{12} + n_{14} p_{14} + n_{15} p_{15} + n_{16} p_{16} + \\ & + n_{17} p_{17} + n_{18} p_{18} + n_{19} p_{19} + n_{20} p_{20} + n_{21} p_{21} + n_{22} p_{22} + n_{23} p_{23} + n_{24} p_{24}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_{24} \dots$  — эмпирические параметры, определяемые МНК из опыта; а  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_{24}$  — их числа. Схема (4) содержит 22 параметра и является "рабочей", пригодной для практического использования.

\* Молекулярный граф — связный неориентированный граф, находящийся во взаимно-однозначном соответствии со структурной формулой химического соединения таким образом, что вершинам графа соответствуют атомы молекулы, а ребрам графа — химические связи между этими атомами.

\*\* Полный учет кратных невалентных взаимодействий (тройных, четверных и т.д.) через один атом, через два атома и т.д. по цепи есть результат разложения тетраэдрических чисел  $K_{\text{TЭ}} = n(n-1)(n-2)/6 = 1, 4, 10, 20, \dots$  [10, 16].

Опытные [ 8, 11—15 ] и рассчитанные по (5) значения стандартных энтальпий

$\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  ( $\text{SiC}_n\text{H}_{2n+4}$ ) алкилсиланов, кДж/моль

Молекула	Опыт $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$	Расчет	
		по (5)	$\Delta$ по (5)
SiH <sub>4</sub>	34,7±1,3	34,7	0
SiH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-31,4±8,4	-21,6	-9,8
SiH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-93,7±8,4	-90,3	-3,4
SiH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-31,8±8,4	-35,7	3,9
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-156,1±8,4	-156,2	0,2
CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-97,1±12,6	-104,4	7,3
SiH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-58,6	-64,5	5,9
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-230,1±4,2	-233,2	3,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-159±12,6	-170,2	11,2
SiH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-130	-120,5	-9,5
CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-130±13	-135,6	5,6
SiH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-130	-130,0	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-259,2	-247,2	-12,0
CH <sub>3</sub> SiH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-175	-186,3	11,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-263±4	-263,2	0,2
SiH(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-217	-204,4	-12,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-281±4,7	-281,3	0,3
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )SiH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-255	-249,9	-5,1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-240	-238,7	-1,3
Si(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-296±4,4	-301,4	5,4
(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-306±4,7	-307,6	1,6
[CH <sub>3</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> —Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	-270	-272,2	2,2
(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —Si(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> )	-259	-254,8	-4,2
(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Si—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-319,1±6	-321,5	2,4
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> —SiH—CH <sub>3</sub>	-283±6	-281,6	-1,4
(CH <sub>3</sub> )—SiH—( <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	-325	-325,0	0
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> —SiH	-341	-344,2	3,2
(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —Si—( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	-341,8±5,2	-341,7	-0,1
Si—( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	-379,1±4,3	-381,9	2,8
( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> SiH	-280±6	-279,9	-0,1
CH <sub>3</sub> —SiH—[CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-296±4,3	-298,5	2,5
(CH <sub>3</sub> )—Si—( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	-345±5	-344,8	-0,2
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH—[CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-315	-312,5	-2,5
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> —SiH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-301±6	-297,6	-3,4
(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> )—Si—( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	-360±6	-361,8	1,8
[CH <sub>3</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —] <sub>2</sub> —SiH—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-355±7	-355,0	0
(CH <sub>3</sub> )—Si—(CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-350±5	-344,8	-5,2

## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

С использованием числовых значений параметров схемы (4) (см. табл. 1), с учетом парных, а также кратных  $n_{CCC}^{Si}$ ,  $n_{SiCC}^{C*}$ ,  $n_{CCC}^C$ ,  $n_{CCCC}^{Si}$ ,  $n_{SiCCC}^C$ ,  $n_{CCCC}^C$  (тройных и четверных невалентных взаимодействий не далее чем через один атом по цепи молекулы алкилсилана) приведем пример расчета энтальпий образования  $\Delta_f H_{газ, 298 K}^0$  алкилсиланов (в кДж/моль) для триметилэтилсилана (см. рисунок)  $CH_3CH_2Si(CH_3)_3$ :

$$\begin{aligned}
 P = & 34,727 \cdot n_1 - 55,369 \cdot n_2 - 0,945 \cdot n_3 + 41,274 \cdot n_5 - 12,425 \cdot n_6 - 3,694 \cdot n_7 + \\
 & + 15,250 \cdot n_8 - 11,019 \cdot n_9 + 0 \cdot n_{10} - 29,158 \cdot n_{11} + 29,643 \cdot n_{12} + 23,806 \cdot n_{14} + \\
 & + 0,047 \cdot n_{15} + 0 \cdot n_{16} + 0 \cdot n_{17} + 4,012 \cdot n_{18} - 2,061 \cdot n_{19} + 37,341 \cdot n_{20} + 0 \cdot n_{21} + \\
 & + 18,818 \cdot n_{22} + 1,030 \cdot n_{23} + 0 \cdot n_{24} = 34,727 \cdot 1 - 55,369 \cdot 5 - 0,945 \cdot 4 + 41,274 \cdot 1 - \\
 & - 12,425 \cdot 6 - 3,694 \cdot 0 + 15,250 \cdot 4 - 11,019 \cdot 0 + 0 \cdot 0 - 29,158 \cdot 1 + 29,643 \cdot 0 + \\
 & + 23,806 \cdot 0 + 0,047 \cdot 3 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 4,012 \cdot 0 - 2,061 \cdot 0 + 37,341 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + \\
 & + 18,818 \cdot 0 + 1,030 \cdot 0 + 0 \cdot 0 = -247,191 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned} \quad (5)$$

В парном приближении (при учете только гетероцепей различной длины в графе молекулы  $CH_3CH_2Si(CH_3)_3$ , см. рисунок) уравнение (5) запишется в виде:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^0(CH_3CH_2Si(CH_3)_3) = & 1\bar{x}_{Si} + 5\bar{x}_C + 4\bar{x}_{Si-C} + 1\bar{x}_{C-C} + 1\bar{x}_{Si...C}^C + \\
 & + 6\bar{x}_{C...C}^{Si} + 0\bar{x}_{C...C}^C + 0\bar{x}_{Si...C}^{CC} + 3\bar{x}_{C...C}^{SiC} + 0\bar{x}_{C...C}^{CC} + 0\bar{x}_{Si...C}^{CCC} + 0\bar{x}_{C...C}^{SiCC} + \\
 & + 0\bar{x}_{C...C}^{CSiC} + 0\bar{x}_{C...C}^{CCC} + 0\bar{x}_{Si...C}^{CCCC} + 0\bar{x}_{C...C}^{SiCCC} + 0\bar{x}_{C...C}^{CSiCC} + 0\bar{x}_{C...C}^{CCCC}.
 \end{aligned} \quad (6)$$

Видно, что сумма коэффициентов в (6) равна треугольному числу ( $K_3 = n(n+1)/2 = 21$ ).

В табл. 1 приведены полученные МНК числовые значения параметров схем (5), в табл. 2 приведены экспериментальные [8, 11—15] и рассчитанные по (5) значения  $\Delta_f H^0(SiC_nH_{2n+4})$  алкилсиланов (в кДж/моль) и отклонения  $\Delta = \Delta_f H_{опыт}^0 - \Delta_f H_{расч}^0$ .

Статистические характеристики результатов расчета  $\Delta_f H^0(SiC_nH_{2n+4})$  алкилсиланов по уравнению (5) (в кДж/моль) следующие:  $N$  — число опытных данных по (5) — 37;  $r$  — коэффициент корреляции по (5) — 0,99874;  $|\varepsilon|$  — среднее абсолютное отклонение по (5) — 3,83;  $\varepsilon_{max}$  — максимальное отклонение по (5) — 12,56 для  $SiH(CH_2-CH_3)_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере гомологического ряда алкилсиланов показана плодотворность использования строк и столбцов треугольника Паскаля для описания структурных особенностей (элементов) каждой молекулы ряда КОС при построении аддитивной модели расчета их физико-химических свойств.

Показано, что для каждой молекулы алкилсилана сумма чисел простых (C—C, C—C—C, ... и т.д.) и сложных (Si—C, Si—C—C, ..., C—Si—C, ..., C—C—Si—C—C—C, ... и т.д.) гетероцепей различной длины равна треугольному числу. Как видно из табл. 2 и статистических характеристик расчета  $\Delta_f H_{газ, 298 K}^0$  алкилсиланов по (5), последние находятся в хорошем согласии с опытом, что вполне приемлемо, если учесть погрешности имеющихся данных.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы. Гос. контракт П304 от 06.05.2010 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Н.Ф., Ерлыкина Н.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: МГУ, 1976.
2. Доди Ж.-П., Рожжа О. Локализация и делокализация в квантовой химии / Под ред. Г.М. Жидомирова. – М.: Мир, 1978. – С. 179 – 240.
3. Станкевич М.И., Станкевич И.В. Зефиоров Н.С. // Успехи химии. – 1988. – 57. – С. 337 – 366.
4. Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефиоров А.Н., Зефиоров Н.С. // Журн. прикл. химии. – 2003. – 76, № 12. – С. 1966 – 1970.
5. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М., Поляков М.Н. // Журн. физ. химии. – 2003. – 77, № 5. – С. 775 – 779.
6. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М., Федин Д.М. // Вест. Твер. гос. ун-та. – Тверь: ТвГУ, 2006, вып. 8. – С. 51 – 56.
7. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М., Николенко А.Ю. // Вест. Твер. гос. ун-та. – Тверь: ТвГУ, 2007, вып. 9. – С. 87 – 94.
8. Смоляков В.М., Канович М.М., Салтыкова М.Н. и др. Свойства веществ и строения молекул. – Калинин, 1982. – С. 13 – 16.
9. Smolyakov V.M., Sokolov D.V., Nilov D.Yu., Grebeshkov V.V., Fedin D.M. // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 2, #Springer Science+Business Media B.V. – 2011. – P. 347 – 372.
10. Смоляков В.М. Расчетные методы в физхимии. – Калинин, 1988. – С. 39 – 68.
11. Cox J.D., Pilcher G. ThermoChemistry of organic and organometallic compounds – L.; N.Y.: Acad. Press, 1970, Ch. 7. – P. 550.
12. Термохимические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. – М.: Изд-во АН СССР, ВИНТИ, 1970, вып. 4, ч. I; 1971, вып. 4, ч. II; 1971, вып. 5.
13. Термические свойства кремнийорганических соединений / Под ред. В.Н. Кострюкова и В.Г. Генчель. – М.: НИИТЭХИМ, 1973.
14. Тельной В.И., Рабинович И.Б. // Успехи химии. – 1980. – 49, № 7. – С. 1137 – 1173.
15. Воронков М.Г., Барышок В.П., Дьяков В.М., Ключников В.А. и др. Свойства веществ и строения молекул. – Калинин, 1988. – С. 106 – 114.
16. Нилов Д.Ю., Смоляков В.М. // Журн. физ. химии. – 2012. – 86, № 5. – С. 1 – 7.