

УДК 541.1

**КОРРЕЛЯЦИИ "СВОЙСТВО АЛКИЛСИЛАНА — КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОЛИНОМА МАТРИЦЫ СМЕЖНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГРАФА"****Д.Ю. Нилов, В.М. Смоляков***Тверской государственный университет*

E-mail: smolyakov@inbox.ru

*Статья поступила 30 апреля 2013 г.**С доработки — 8 июля 2013 г.*

На основе коэффициентов характеристических полиномов (КХП) матриц смежности  $A'$  неоднородных молекулярных графов молекул, содержащих в цепи четырехвалентный гетероатом  $>Si<$  ( $>Ge<$ ,  $>Sn<$ ) и т.п., получена 13-константная аддитивная схема расчета их физико-химических свойств. Установлен структурный смысл КХП матриц смежности  $A'$ . По полученной формуле рассчитаны энтальпии образования  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  алкилсиланов  $SiC_nH_{2n+2}$ , не изученных экспериментально.

**Ключевые слова:** молекулярный граф, матрица смежности  $A'$  неоднородного молекулярного графа, собственные значения, коэффициенты характеристического полинома, аддитивная схема, алкилсиланы, энтальпия образования.

**ВВЕДЕНИЕ**

В данной работе предлагается методика построения аддитивной модели на основе КХП матриц смежности  $A'$  для регулярных (гомологических) рядов молекул, содержащих в цепи четырехвалентный гетероатом Si, Ge, Sn и т.п.

Подробно изложены теоретические основы методики построения аддитивной модели на основе КХП матриц смежности  $A'$ . Показано, что КХП имеют структурный смысл. Установлена взаимосвязь между энтальпиями образования алкилсиланов и КХП матрицы смежности их химических графов. На основе КХП впервые проведен расчет энтальпий образования  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  алкилсиланов  $C_nH_{2n+1}SiH_3$ , не изученных экспериментально.

**Кремнийорганические соединения.** Алкилсиланы  $R_nSiH_{4-n}$  — органические соединения, содержащие кремний, непосредственно связанный с углеродом. Кремнийорганические соединения (КОС) приобрели большое значение в связи с разработкой методов синтеза высокомолекулярных КОС, широко применяемых в различных областях техники в виде кремнийорганических каучуков, кремнийорганических полимеров и др.

Цель работы:

1) на примере гомологического ряда структурных изомеров КОС (алкилсиланов  $SiC_nH_{2n+4}$ ) построить аддитивную модель расчета свойств на основе КХП матриц смежности их молекулярных графов, учитывающую парные и кратные невалентные взаимодействия не далее чем через 12 скелетных атомов по цепи молекулы;

2) по полученным формулам провести численные расчеты  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  алкилсиланов  $SiH_4$ — $SiC_{12}H_{25}$ , пригодных для практического использования и не изученных экспериментально.

Задачи:

- 1) сформировать гомологический ряд алкилсиланов  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}$ ;
- 2) сформировать матрицы смежности  $A'$  путем введения в  $A$  весового коэффициента, влияющего на элементы матрицы смежности  $A'$  гетеросистемы;
- 3) определить корни характеристического полинома  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  — собственные значения матрицы  $A'$ . Собственные значения матрицы смежности — спектр графа  $G$  молекулы;
- 4) определить КХП ряда алкилсиланов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SiH}_3$  (вектор — строки аддитивной схемы);
- 5) методом наименьших квадратов (МНК) определить числовые значения параметров аддитивной схемы по имеющимся опытным данным для  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  алкилсиланов и статистические характеристики расчетов;
- 6) по полученной аддитивной схеме рассчитать значения стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H_{298 \text{ К}, \text{газ}}^0$  газообразных алкилсиланов, не изученных экспериментально.

### ТЕОРИЯ

Для подсчета числа изомеров, получающихся при размещении заместителей определенных типов на данном скелете, используются комбинаторно-алгебраические методы на основе теоремы Д. Пойа [ 1 ]. Д. Пойа удачно скомбинировал представления о группах симметрии моделей исходной молекулы с классическим методом производящей функции [ 2 ]. Очень важно ее использование при подсчете числа изомеров в гомологических рядах [ 3 ]. Метод производящей функции заключается в том, что последовательность величин  $a_0, a_1, a_2, \dots$ , определяющих число объектов различных типов, заменяется на функцию  $S(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots$ , с которой можно обращаться согласно обычным правилам действий над многочленами.

В работе [ 4 ] показано, что количество структурных изомеров алкилсиланов  $\text{C}_8\text{H}_{2n+4}\text{Si}_1$  составляет 402 (табл. 1).

Нами исследовался ряд из 417 молекул ( $402\text{SiC}_8\text{H}_{20}$ ,  $5\text{SiC}_9\text{H}_{22}$ ,  $5\text{SiC}_{10}\text{H}_{24}$ ,  $2\text{SiC}_{11}\text{H}_{26}$ ,  $3\text{SiC}_{12}\text{H}_{28}$ ).

**Графы молекул и топологические модели.** Граф — совокупность точек (вершин) и совокупность пар этих (необязательно всех) точек, соединенных линиями (ребрами). При топологическом описании молекул учитываются такие показатели, как число атомов и характер их связывания (цепи, циклы, разветвления), но не метрические свойства (валентные и двугранные углы, межъядерные расстояния). Такое описание удобно для анализа структурных изомеров, различающихся связанностью. При анализе пространственных отношений вводятся графы с координатами. Графы можно задавать в матричном виде, что удобно при работе с ЭВМ. На основе принципа подобия (трансферабельности) структурных элементов в молекулах можно ввести понятие структурного подобия подграфов в молекулярных графах гомологического ряда, а из матриц смежности молекулярных графов получить число каждого из различных подграфов, содержащихся в данных графах, т.е. построить аддитивную модель.

Т а б л и ц а 1

Число структурных деревьев-алкилсиланов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2k+2}\text{Si}_k$  [ 4 ]

$k_{\text{Si}}$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$N$ изомеров
0	0	1	1	1	2	3	5	9	18	40
1	1	1	2	4	9	18	42	96	229	402
2	1	2	6	16	41	107	291	779	2119	3362
3	1	4	15	41	165	521	1639	5048	15421	22855

**Аддитивная схема расчета энтальпии образования  $\Delta_f H_{\text{жид, 298 К}}^0$  алкилсиланов на основе КХП матриц смежности их неоднородных молекулярных графов.** В данной работе для учета структурных особенностей молекул, содержащих группу с четырехвалентным гетероатомом (Si, Sn, Ge и т.п.), расширено определение матрицы смежности  $A$  путем введения в  $A$  весового коэффициента, влияющего на элементы матрицы смежности  $A'$  гетеросистемы.

Характеристический полином квадратной матрицы  $A$  смежности молекулярного графа дерева — алкилсилана  $G$  с одной корневой вершиной есть выражение [ 1 ]:

$$P_G(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + a_2 \lambda^{n-2} + \dots + a_n, \quad (1)$$

где  $E$  — единичная матрица;  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  — корни полинома;  $a_1, a_2, \dots, a_n$  — коэффициенты полинома.

Для неоднородного молекулярного графа (НМГ) с одной корневой вершиной запишем матрицу смежности  $A'$  как матрицу с элементами [ 1 ]

$$a'_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i \neq j \text{ и вершины } i \text{ и } j \text{ смежны;} \\ 0 & \text{- в противном случае } (i \neq j); \\ g_i, & \text{если } i = j. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $g_i$  — вес  $i$ -ой вершины НМГ. Вершинам графа, которые соответствуют атомам углерода в молекуле, присвоим вес  $g_i = 0$ . Вершине (гетероатому) в МГ молекулы присвоим вес  $g_i$ , равный степени  $\sigma_i$  соответствующей вершины.

Корни характеристического полинома  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  — собственные значения матрицы. Для симметрической матрицы корни — действительные числа, записываемые обычно в виде убывающей последовательности  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n$ . Собственные значения матрицы смежности — спектр графа  $G$  молекулы. Полином и спектр графа не зависят от выбора его матрицы смежности, т.е. представляют собой инвариант графа (с точностью до изоморфизма). Число вершин НМГ равно степени полинома  $P_G(\lambda)$ . Для 417 НМГ молекул, содержащих в цепи четырехвалентный гетероатом — Si, — Sn и т.п., изоспектральных графов (т.е. графов с одинаковыми собственными значениями) не обнаружено.

Так, например, для молекулы вида  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Si(CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  матрица смежности НМГ  $G$  имеет следующий вид (см. рисунок).

Корни полинома (спектр собственных значений) неоднородного графа молекулы  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Si(CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  найдены следующими:

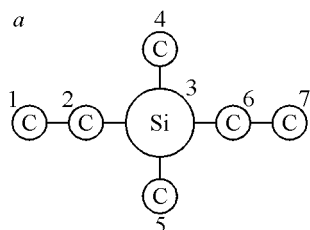
$$\lambda_1 = -1,0, \lambda_2 = 0,83608, \lambda_3 = 4,8441, \lambda_4 = -0,379716, \lambda_5 = -5,69558, \lambda_6 = -1,30048 \text{ и } \lambda_7 = 1.$$

Характеристический полином для НМГ молекулы  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Si(CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  имеет вид:

$$P_G(\lambda) = \lambda^7 - 4\lambda^6 - 6\lambda^5 + 8\lambda^4 + 7\lambda^3 - 4\lambda^2 - 2\lambda + 1.$$

Для графов деревьев-алкилсиланов записываются матрицы связности, вычисляются собственные значения, аналогичные примеру а), и определяются КХП алкилсиланов (см. табл. 1).

а) Структурный смысл КХП матрицы  $A'$  данного *разветвленного* НМГ (см. пример) алкилсилана найден следующим:  $a_0 = 1$  — по определению полинома;  $a_1 = -r_i$  — степень вершины-гетероатома  $\text{Si}_i$  ( $i = 4$ ) со знаком минус;  $a_2 = -m_C$  — число вершин (атомов С) со знаком минус;  $a_3 = 2 \cdot I_{\text{Si—C—C}} + 6 \cdot I_{\text{Si—CC—C}} = 8$  — суммарное число пар несмежных ребер и т.п.



б

$$a_{ij} = \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 4 & 1 & 1 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

б) Структурный смысл КХП матриц  $A'$  НМГ нормальных алкилсиланов  $\text{C}_1\text{H}_3\text{SiH}_3\text{—C}_{13}\text{H}_{27}\text{SiH}_3$  (табл. 2) найден следующим:  $a_0 = 1$  (по определению полинома);  $a_1 = -r_i$  — степень вершины-гетероатома Si со знаком минус;

Молекулярный граф (а) и матрица смежности (б) для молекулы  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Si(CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты аддитивной схемы для алкилсиланов нормального строения на основе КХП матриц смежности их НМГ

Алкилсиланы (линейные цепи)	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$	$a_{10}$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{14}$
SiH <sub>4</sub>	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-3	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-4	3	3	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-5	4	6	-3	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-6	5	10	-6	-4	1	0	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-7	6	15	-10	-10	4	1	0	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-8	7	21	-15	-20	10	5	-1	0	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-9	8	28	-21	-35	20	15	-5	-1	0	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-10	9	36	-28	-56	35	35	-15	-6	1	0	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-11	10	45	-36	-84	56	70	-35	-21	6	1	0	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-12	11	55	-45	-120	84	126	-70	-56	21	7	-1	0
SiH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	1	-1	-13	12	66	-55	-165	120	210	-126	-126	56	28	-7	-1

\* Как видно из табл. 2, разность чисел  $K_3 = a_4$  и  $K'_3 = a_5$  есть квадратное число  $n^2$ : 1, 4, 9, 16, 25, ...

$a_2 = -m_{C-C}$  — число ребер C—C;  $a_3 = K_3 = 1/2 \cdot [n_{Si-C-C} \cdot (n_{Si-C-C} + 1)]$  — суммарное число пар несмежных ребер Si—...—C через 1, 2, 3, ..., 12 скелетных атомов C, т.е. треугольное число;  $a_4 = K_3^* = -1/2 \cdot [n_{Si-C-C-C} \cdot (n_{Si-C-C-C} - 1)]$  — суммарное число пар несмежных ребер Si...C через 3 скелетных атома C, через 4, ..., 12 атомов C, т.е. треугольное число;  $a_5 = K_{тетр}^* = -1/6 [n_{Si-C-C} \cdot (n_{Si-C-C} - 1) \cdot (n_{Si-C-C} - 2)]$  — суммарное число пар несмежных ребер Si...C через 4 скелетных атома C, ..., через 12, т.е. тетраэдрическое число;  $a_6 = K_{тетр} = 1/6 [n_{Si-C-C-C} \cdot (n_{Si-C-C-C} - 1) \cdot (n_{Si-C-C-C} - 2)]$  — суммарное число пар несмежных ребер Si...C через 5 скелетных атомов C, через 6, ..., 12 атомов, т.е. тетраэдрическое число и т.п.

Поскольку коэффициенты полиномов имеют структурный смысл, следует ожидать корреляции между физико-химическими свойствами алкилсиланов  $P$  (энтальпия образования, энтропия и т.п.) и этими коэффициентами. Очевидно, что в общем случае для ряда 417 молекул (402SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>, 5SiC<sub>9</sub>H<sub>22</sub>, 5SiC<sub>10</sub>H<sub>24</sub>, 2SiC<sub>11</sub>H<sub>26</sub>, 3SiC<sub>12</sub>H<sub>28</sub>) алкилсиланов (см. табл. 1) можно записать:

$$P_{\text{НМГ}} = \bar{a}_0 \bar{x}_0 + \bar{a}_1 \bar{x}_1 + \bar{a}_2 \bar{x}_2 + \bar{a}_3 \bar{x}_3 + \bar{a}_4 \bar{x}_4 + \bar{a}_5 \bar{x}_5 + \bar{a}_6 \bar{x}_6 + \bar{a}_7 \bar{x}_7 + \bar{a}_8 \bar{x}_8 + \bar{a}_9 \bar{x}_9 + \dots + \bar{a}_{13} \bar{x}_{13}. \quad (3)$$

Здесь  $\bar{x}_0, \bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots$  — вклады рассматриваемых фрагментов в физико-химическое свойство  $P$  алкилсилана (табл. 3). Формула (3) содержит 14 постоянных, хотя независимых констант среди этих постоянных только 13. Можно показать, что в рамках принятой схемы имеется линейная зависимость:  $\bar{a}_{13} = -\bar{a}_{12} - \bar{a}_{13}$ . С учетом линейной зависимости формула (3) переписывается в виде:

$$P_{\text{НМГ}} = a_0 x_0 + a_1 x_1 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9 + a_{10} x_{10} + \dots + a_{12} x_{12}. \quad (4)$$

Формула (4) уже имеет практический смысл, числовые значения параметров которой можно определить из опытных данных [5, 6] для исследуемого свойства  $P$  алкилсиланов и соединений других гомологических рядов, графы молекул которых содержат корневую вершину (—Si, —Ge, Sn и т.п.). Для алкилсиланов записываются матрицы связности, определяются соб-

Т а б л и ц а 3

Параметры формулы (4) для прогнозирования энтальпии образования  
 $\Delta_f H_{\text{газ}, 298, \text{К}}^0$ , кДж/моль газообразных алкилсиланов

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$a_0$	35,499	$a_5$	2,016	$a_{10}$	-0,111
$a_1$	45,365	$a_6$	-2,502	$a_{11}$	2,006
$a_2$	20,066	$a_7$	0,781	$a_{12}$	-7,482
$a_3$	5,474	$a_8$	-1,142		
$a_4$	-4,402	$a_9$	-0,046		

Статистические характеристики\*, кДж/моль

$N$	$26 + 1 = 27 [ 9 ]$	$\Pi$	2,55
$r$	0,99971	$\sigma$	19,077
$ \varepsilon $	1,94	$\varepsilon_{\text{max}}$	6,6

в точке  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—SiH—}(\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2)_2$

\* Здесь  $N$  — число реперных точек;  $r$  — коэффициент корреляции;  $|\varepsilon|$  — среднее абсолютное отклонение, кДж;  $\Pi$  — погрешность расчета, %;  $\sigma$  — среднеквадратическая ошибка метода МНК;  $\varepsilon_{\text{max}}$  — максимальное отклонение (опыт—расчет) в выборке.

ственные значения и КХП, аналогичные примеру а), и КХП алкилсиланов нормального строения (см. табл. 1).

Числовые значения параметров уравнения (4) для расчета  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$ , кДж/моль алкилсиланов, найденные МНК по опытным величинам [ 5, 6 ], приведены в табл. 3. Там же приведены статистические характеристики расчетов  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  по (4).

В табл. 4 приведены экспериментальные [ 5, 6 ] и рассчитанные по (4) значения энтальпии образования  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$ , кДж/моль алкилсиланов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{Si}$ . Там же приведены погрешности опытных данных, отклонения  $\Delta = \Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0(\text{опыт}) - \Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0(\text{расчет})$ , а также погрешности расчетов (%) по формуле (4). Видно, что рассчитанные по формуле (4) значения  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$ , кДж/моль находятся в согласии с опытными данными.

Пример расчета энтальпии образования  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  по формуле (4) для диметилдиэтилсилана  $\text{SiC}_6\text{H}_{16}$ , кДж/моль (см. рисунок):

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298 \text{ К}, \text{жидк}}^0(\text{диметилдиэтилсилан}) &= a_0x_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + \\ &+ a_5x_5 + a_6x_6 + a_7x_7 = 1 \cdot (35,499) - 4 \cdot (45,365) - 6 \cdot (20,066) + 8 \cdot (5,474) + \\ &+ 7 \cdot (-4,402) - 4 \cdot (2,016) - 2 \cdot (-2,502) + 0 \cdot (0,781) = -256,4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Опыт [ 5, 6 ]:  $-263,01 + 4,0 [ 5, 6 ]$  кДж/моль,  $\Delta = -256,4 - (-263,01) = -6,61$  кДж/моль.

В табл. 5 приведены рассчитанные по (4) значения энтальпий образования  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$ , кДж/моль некоторых алкилсиланов, не изученных экспериментально.

Так как схема (4) интерполяционная, а данных по  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$   $n$ -алкилсиланов почти нет (см. табл. 4),  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298 \text{ К}}^0$  для  $n\text{-SiC}_9\text{H}_{22}$  рассчитана по 7-константной формуле вида:

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные [ 5, 6 ] и рассчитанные по (4) значения стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H_{298\text{ К, газ}}^0$ , кДж/моль, газообразных алкилсиланов

Молекула	Опыт	Расчет по (4)	Отклонение	Погрешность, %
SiH <sub>4</sub>	34,7±1,3	35,50	-0,77	2,21
SiH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-31,4±8,4	-29,93	-1,45	-4,61
SiH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-93,7±8,4	-95,36	1,64	1,75
SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-156,1±8,4	-160,79	4,73	3,03
SiH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-58,6	-59,12	0,54	0,92
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	230,1±4,2	-226,23	-3,89	-1,69
SiH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-130	-130,84	0,84	0,64
CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-130±13	-126,81	-3,19	-2,46
SiH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-217	-217,14	0,16	0,07
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	-278,25	-2,75	-0,98
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-240	-241,17	1,18	0,49
Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-296±4,4	-299,52	3,52	1,19
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-270	-267,24	-2,76	-1,02
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-259	-265,60	6,60	2,55
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-319,1±6	-321,00	1,90	0,59
( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )	-325	-329,76	4,76	1,47
SiH-( <i>n</i> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-341	-341,00	0,00	0,00
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-341,8±5,2	-341,27	-0,53	-0,16
Si-( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	-379,1±4,3	-376,98	-2,12	-0,56
(CH <sub>3</sub> )SiH[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-296±4,3	-294,60	-1,40	-0,47
CH <sub>3</sub> Si( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	-345±5	-345,03	0,03	0,01
[CHCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	-315	-314,82	-0,18	-0,06
[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	-301±6	-301,00	0,00	0,00
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	-360±6	-359,90	-0,10	-0,03
[CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> SiHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-355±7	-355,26	0,26	0,07
( <i>n</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(CH <sub>3</sub> )	-350±5	-345,03	-4,97	-1,42
<i>n</i> -SiC <sub>9</sub> H <sub>2n+4</sub>	-227,9*	-225,86	-2,04	-0,89

$$\Delta_f H_{\text{газ}, 298\text{ К}}^0 (n\text{-SiC}_9\text{H}_{22}) = (n_{\text{Si}} + n_{\text{C}})p_1 + n_{\text{Si-C}}p_2 + n_{\text{C-C}}p_3 + n_{\text{Si-C-C}}p_4 + \\ + n_{\text{C-Si-C}}p_5 + n_{\text{C-C-C}}p_6 + \bar{K}_3 p_7, \quad (5)$$

где  $n_{\text{Si}} + n_{\text{C}}$  — суммарное число вершин Si и C;  $n_{\text{Si-C}}$ ,  $n_{\text{C-C}}$  — число ребер вида Si—C и C—C;  $n_{\text{Si-C-C}}$ ,  $n_{\text{C-Si-C}}$ ,  $n_{\text{C-C-C}}$  — число пар несмежных ребер длины два;  $\bar{K}_3 = 1/2(n_{\text{Si}} + n_{\text{C}})(n_{\text{Si}} + n_{\text{C}} + 1) - n'$ , где  $n'$  — сумма первых шести коэффициентов схемы (5).

$\Delta_f H_{\text{газ}, 298\text{ К}}^0$  для *n*-SiC<sub>9</sub>H<sub>22</sub> определена по 7-константной формуле (5) и включена для решения схемы (4) как опытная.

Параметры схемы (5) найдены МНК следующими, кДж/моль:  $p_1 = 28,683$ ,  $p_2 = -80,765$ ,  $p_3 = -54,331$ ,  $p_4 = 1,227$ ,  $p_5 = -7,738$ ,  $p_6 = -5,597$ ,  $p_7 = 1,380$ .

Так, для *n*-SiC<sub>9</sub>H<sub>22</sub> (см. табл. 2) получим  $\Delta_f H_{\text{газ}, 298\text{ К}}^0 (n\text{-SiC}_9\text{H}_{22}) = 10 \cdot 28,683 + 1 \cdot (-80,765) + 8 \cdot (-54,331) + 1 \cdot 1,227 + 0 \cdot (-7,738) + 7 \cdot (-5,597) + 28 \cdot 1,380 = -227,90$  кДж/моль.

Рассчитанные по (4) значения энтальпий образования  $\Delta_f H_{\text{газ}}^0$ , 298 К, кДж/моль, некоторых алкилсиланов, не изученных экспериментально

Молекула алкилсилана	$\Delta_f H_{\text{газ}}^0$	Молекула алкилсилана	$\Delta_f H_{\text{газ}}^0$
SiH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-44,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH—CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-235,7
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-108,9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-237,6
SiH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-63,5	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-204,7
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-173,2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-206,1
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-122,4	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-204,8
CH <sub>3</sub> —CH(SiH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-84,5	CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-199,8
SiH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-82,5	CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-202,7
SiH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-88,9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub>	-300,1
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-237,6	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-300,6
CH <sub>3</sub> —SiH(CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-193,6	CH <sub>3</sub> —(CH <sub>3</sub> )CH—Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-301,6
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-154,7	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub>	-301,0
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-146,3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-300,4
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-144,7	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-266,4
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-150,7	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-263,7
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-256,4	CH <sub>3</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-265,2
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH(CH <sub>3</sub> )—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-214,0	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH—(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-264,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-215,9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HC—CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-266,4
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-173,5	CH <sub>3</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—SiH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-267,6
CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub>	-170,1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-265,6
CH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-172,0	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —SiH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-264,4
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-174,5	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —SiH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub>	-259,1
CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-177,9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-263,9
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )—SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-240,6	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-230,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>2</sub> CH <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-241,2	CH <sub>3</sub> —SiH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —CH <sub>3</sub>	-232,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	-241,8	SiH <sub>3</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —CH <sub>3</sub>	-202,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SiH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-238,1	(CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —SiH—CH <sub>3</sub>	-288,7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —Si(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	-240,0	SiH( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	-289

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из статистических характеристик расчета, энтальпии образования  $\Delta_f H_{\text{газ}}^0$ , 298 К алкилсиланов SiC<sub>9</sub>H<sub>2n+4</sub>, не изученных экспериментально, по (4) находятся в хорошем согласии с опытом, что вполне приемлемо.

В работе впервые установлена взаимосвязь между энтальпиями образования алкилсиланов и КХП матрицы смежности их химических графов. Показано, что КХП имеют структурный смысл. Метод прост и пригоден для интерполяции, нет проблем с классификацией структурных элементов графов молекул исследуемого ряда и их линейными зависимостями, а точность предсказания (согласно статистике) сопоставима с прогнозом исследуемого свойства *P* по классическим аддитивным схемам [ 7 ], имеющим более строгую теоретическую основу, но с большим количеством параметров.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пойа Дж.* Перечислительные задачи комбинаторного анализа / Г.П. Гаврилов. – М.: Мир, 1979. – С. 36 – 138.
2. *Robinson R.W., Harary F., Balaban A.T.* // *Tetrahedron*. – 1976. – **32**, N 3. – P. 355 – 361.
3. *Гроссман И., Магнус В.* Группы и их графы. – М.: Мир, 1971.
4. *Смоляков В.М., Соколов Д.В., Нилов Д.Ю.* // *Вестн. Твер. гос. ун-та.* – Тверь: ТвГУ. – 2009. – № 39. – С. 65 – 78.
5. *David R. Lide.* Handbook of Chemistry and Physics (89 ed.). – Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. – P. 5-4 – 5-42.
6. *Cox J.D., Pilcher G.* ThermoChemistry of organic and organometallic compounds. – L.—N.Y.: Acad. Press, 1970. – Ch. 7, P. 550.
7. *Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.* // *Журн. структур. химии.* – 2012. – **53**, № 6. – С. 1052 – 1058.