

УДК 544.16

**ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛСИЛАНОВ И ИХ ЗАМЕЩЁННЫХ.
ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД****Виноградова М.Г., Крылов П.Н.***ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru*

Обсуждается возможность использования топологического подхода для описания энтальпии образования алкилсиланов и их хлорзамещённых. Показано, что топологические индексы (ТИ) могут участвовать в построении аддитивных схем расчёта. В ходе работы были выведены рабочие формулы, по которым были проведены численные расчёты энтальпии образования алкилсиланов и их хлорзамещённых. В работе проведено расчётно-теоретическое исследование, получена новая числовая информация, согласующаяся с экспериментом. Представлены графические зависимости энтальпии образования алкилсиланов и их хлорзамещённых вида «Свойство – ТИ». Показано, что в одних случаях наблюдается хорошая корреляция между P и ТИ. Например, энтальпии образования и индексов Винера и числа W' для хлорзамещённых алкилсиланов. В других случаях такой корреляции нет. Например, индекс Харари и энтальпия образования хлорзамещённых алкилсиланов. С увеличением числа изомеров такие корреляции усложняются, что необходимо учитывать при аналитическом представлении данных зависимостей и подбирать для описания каждого свойства свой индекс. Результаты работы могут быть учтены: при проведении термодинамических (и иных) расчётов исследуемых веществ; при подготовке справочных изданий по термодинамическим свойствам веществ.

Ключевые слова: топологические индексы, молекулярные графы, энтальпия образования**ENTHALPY OF FORMATION OF ALKYL SILANES AND REPLACED.
TOPOLOGICAL APPROACH****Vinogradova M.G., Krylov P.N.***Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Tver State University», Tver,
e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru*

The possibility of use of topological approach for the description of an enthalpy of formation of alkylsilane and their chlorreplaced is discussed. It is shown that the topological indexes (TI) can participate in creation of additive schemes of calculation. In the course of the work, working formulas were derived, numerical calculations of an enthalpy of formation of alkylsilane and their chlorreplaced were carried out were removed. In work the computational and theoretical research is conducted, new numerical information consistent with an experiment is obtained. Graphic dependences of an enthalpy of formation of alkylsilane and their chlorreplaced a look «Property – TI are presented». It is shown that in some cases the good correlation between P and TI is observed. For example, enthalpies of education and Winer's indexes and number W' for the chlorreplaced alkylsilane. In other cases there is no such correlation. For example, the Harari index and an enthalpy of formation of the chlorreplaced alkylsilane. With increase in number of isomers such correlations become complicated that needs to be considered at analytical data presentation of dependences and to select the index for the description of each property. Results of work can be considered: when carrying out thermokinetic (and others) calculations of the studied substances; in the preparation of reference publications on the thermodynamic properties of substances.

Keywords: molecular graphs, topological indices, enthalpy of formation

В последнее время в различных биохимических и других исследованиях всё чаще стали использоваться топологические представления.

Главным образом это химические графы. Описание молекулы в этом случае не учитывает длин связей и валентные углы, а только расположение атомов, характер их связывания.

Цель исследования: установление взаимосвязи между энтальпией образования и строением алкилсиланов и их хлорпроизводных.

Для этого в работе проведены: отбор численных данных по энтальпии образования алкилсиланов и их производных; подбор топологических индексов и построение расчётных схем; проведение численных расчетов; построение и анализ графических зависимостей.

По теме исследования есть литература обзорного и/или справочного характера [1–3], учебники [4–6], учебные пособия [7, 8], статьи [9, 10] и др.

В топологическом подходе, при рассмотрении молекул, атомы записываются в виде точек (вершин), а связи – в виде отрезков – молекулярный граф (МГ). Атомы водорода не учитываются [8].

Гетероатомы привносят свои нюансы при описании органических молекул. Графы таких молекул имеют разнотипные вершины и связи (рис. 1).

В топологическом подходе используются матрица смежности и матрица расстояний [8].

$A = [a_{ij}]$ – матрица смежности, где элементы a_{ij} имеют только два значения – единица (если атомы непосредственно связаны между собой) и ноль, когда такой связи нет [8].



Рис. 1. Триметилсилан: а) молекула, б) химический граф

$D = [d_{ij}]$ – матрица расстояний, где элементы d_{ij} – число связей между атомами i и j [8].
Матрицы расстояний гетеросистем рассматривают с учётом заряда ядра атома и кратности связи [5].

Так, для триметилсилана матрица расстояний запишется как

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 0,429 & 0,858 & 0,858 \\ 0,429 & 0,571 & 0,429 & 0,429 \\ 0,858 & 0,429 & 0 & 0,858 \\ 0,858 & 0,429 & 0,858 & 0 \end{bmatrix}.$$

Существует много топологических индексов. В работе рассматриваются некоторые из них [8, 9]:

$$p_1 = x_{cc_0} = m = n - 1, \quad (1)$$

где (n) число атомов углерода и гетероатомов, (m) число связей.

$$p_2 = x_{cc_1} = \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i=1}^4 i(i-1)k_i = k_2 + 3k_3 + 6k_4, \quad (2)$$

$$R = x_{ccc_1} = \left(\frac{1}{6}\right) \sum_{i=1}^4 i(i-1)(i-2)k_i = k_3 + 4k_4, \quad (3)$$

$$W = \sum_{i=1}^n d_{ii} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n d_{ij}, \quad (4)$$

$$W' = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^2 + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^2, \quad (5)$$

$$H = \sum_{i=1}^n (d_{ii})^{-2} + \left(\frac{1}{2}\right) \sum_{i,j=1}^n (d_{ij})^{-2}, \quad (6)$$

и т.д.

Топологические индексы могут применяться в построении аддитивных схем расчета и прогнозирования. Для алкилсиланов в третьем приближении получаем

$$\begin{aligned} P_{C_n H_{2n+1} Si H_n} = & p_1 b_{CC} + p_1' b_{CSi} + p_2 \Gamma_{CC} + p_2'' \Gamma_{CSi} + R \Delta_{CCC} + \\ & + R' \Delta_{CCSi} + p_3 \tau_{CC} + p_3' \tau_{CSi} + p_4 \omega_{CC} + p_4' \omega_{CSi}. \end{aligned} \quad (7)$$

Для X-замещённых алкилсиланов во втором приближении схема (7) примет вид

$$\begin{aligned} P_{C_n H_{2n+1-x} Si H_n} = & p_1 b_{CC} + p_1' b_{CSi} + p_1'' b_{CX} + p_1^* b_{SiX} + p_2 \Gamma_{CC} + p_2' \Gamma_{CX} + \\ & + p_2'' \Gamma_{CSi} + p_2''' \Gamma_{SiX} + p_2^* \Gamma_{XX} + R \Delta_{CCC} + R' \Delta_{CCX} + R'' \Delta_{CXX} + \\ & + R''' \Delta_{XXX} + R^* \Delta_{CCSi} + R^{**} \Delta_{CSiX} + R^{***} \Delta_{SiXX} + p_3 \tau_{CC} + \\ & + p_3' \tau_{CSi} + p_3'' \tau_{CX} + p_3''' \tau_{SiX} + p_3^* \tau_{XX} \end{aligned} \quad (8)$$

и т.д.

При изучении корреляционных зависимостей вида $P = f(\text{ТИ})$, обычно используются следующие зависимости [8]:

$$P = a(\text{ТИ}) + b, \quad (9)$$

$$P = a(\text{ТИ})^2 + b(\text{ТИ}) + c, \quad (10)$$

$$P = b(\text{ТИ})^a, \quad (11)$$

$$P = a(\text{ТИ})_1 + b(\text{ТИ})_2 + \dots + n(\text{ТИ})_n + c \quad (12)$$

и т.п.

Здесь a, b, c – некоторые параметры подлежащие определению [8].

Неизвестные параметры в теоретико-графовом подходе находятся через экспериментальные данные. В этом случае составляется рабочее уравнение для каждого соединения данного гомологического ряда с известными экспериментальными значениями исследуемого свойства. В итоге получаем систему линейных алгебраических уравнений $Ax = b$. Для решения данной системы используется метод наименьших квадратов (МНК), а для оценки результатов расчёта – средняя абсолютная ошибка расчёта ($|\epsilon^-|$), максимальное отклонение (ϵ_{\max}) и др. [8].

Графические зависимости вида «Свойство – ТИ» и др., используемые в теоретико-графовом подходе, показывают нам, как индекс взаимодействуют со свойством. Это позволяет выбрать необходимый топологический индекс для аналитического исследования взаимосвязи между структурой и свойством вещества [8; 10].

Из приведённых выше зависимостей (9)–(12) наибольшей взаимосвязью между энтальпией образования (в кДж/моль) алкилсиланов и индексами (1)–(6) обладает уравнение

$$\Delta_f H_{(с, 298 K)}^0 = -11,473H + 9,053W - 3,773p_2 - 28,448p_2' + 10,293R - 0,308R' + 1,045\tau_{CC} - 50,185\tau_{CSi} - 31,669\omega_{CC} - 128,747\omega_{CSi} + 65,831. \quad (13)$$

Среднее квадратическое и максимальное отклонения соответственно имеют значения 3,9 кДж/моль и 14,4 кДж/моль.

Рассчитанные величины по уравнению (13) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В табл. 1 показан расчет энтальпий образования хлорзамещённых алкилсиланов.

Некоторые параметры

$$b_{CCl}, \Gamma_{CCl}, \Gamma_{SiCl}, \Gamma_{ClCl}, \Delta_{CCCl}, \Delta_{CCSi}, \Delta_{CSiCl}, \Delta_{SiClCl}, \tau_{CSi}, \tau_{SiCl}, \tau_{ClCl}$$

из схемы (8) из-за отсутствия ряда экспериментальных данных были пропущены или заменены на параметры:

$$a = b_{CC} + b_{CSi}, a_1 = \Delta_{CCCl} + \Delta_{ClClCl}, a_2 = \tau_{CC} + \tau_{CSi}$$

Таблица 1

Значения параметров и результаты расчета энтальпий образования хлорзамещённых алкилсиланов (кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^0$ (г, 298 К)			
	2	3	5	6
a	-77,845	-105,962	-148,362	-151,022
b_{SiCl}	-83,790	-70,512	100,538	96,953
Γ_{CSi}		80,056	135,662	153,122
Δ_{CCC}			270,287	272,716
a_1			-92,263	-88,909
a_2				-5,550
$ \epsilon^- $	71,0	61,2	2,1	1,5
ϵ_{\max}	137,8	108,2	±3,6	±2,7

В табл. 1 показано, как по мере учёта валентных и невалентных взаимодействий атомов согласие между полученными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^0$ (г, 298 К) улучшается.

Так как рассчитанные величины согласуются с экспериментом, то мы можем вычислить энтальпии образования для остальных членов исследуемого гомологического ряда.

В табл. 2 и 3 даны некоторые ТИ, необходимые для построения уравнений (7)–(13) и графических зависимостей.

Рассмотрим диаграммы «энтальпия образования – топологический индекс», «эн-

тальпия образования – номер изомера» и «Топологический индекс – номер изомера» для алкилсиланов и их хлорпроизводных.

На рис. 2 приведены диаграммы «Энтальпия образования – ТИ» для хлорзамещённых алкилсиланов. Видно, что лучше всего $\Delta_f H^0$ соответствуют индексы Винера и W' [8, 9].

На рис. 3 показаны зависимости вида «Энтальпия образования – номер изомера» и «ТИ – номер изомера» для $\text{SiC}_3\text{H}_{10}$. Из диаграммы видно, что симбатное изменение энтальпии образования и индексов W , W' говорит об их хорошей корреляции со свойством [8, 9].

Таблица 2

Топологические индексы ряда алкилсиланов

Молекула	R	R'	p_3	p'_3	p_4	p'_4	H	W	W'
CH_3SiH_3	0	0	0	0	0	0	8,501	1,000	0,510
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_3$	0	0	0	0	0	0	9,991	3,429	3,552
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_3$	0	0	0	0	0	0	15,293	2,287	1,430
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$	0	0	1	0	0	0	17,073	6,574	7,924
$(\text{CH}_3)_2\text{CHSiH}_3$	0	1	0	0	0	0	11,731	7,858	10,594
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	1	0	0	0	0	0	23,443	4,432	3,086
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$	0	0	1	1	0	1	12,856	18,287	40,210
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$	1	0	1	1	1	0	18,614	14,861	26,992
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0	0	2	0	1	0	18,975	13,719	22,586
$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCH}_2\text{CH}_3$	1	0	2	0	0	0	25,513	10,577	13,032
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	4	0	0	0	0	0	32,951	7,435	5,478
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiHCH}_3$	1	0	4	0	1	0	27,705	19,580	31,146
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	4	0	6	2	7	0	41,539	66,879	164,618
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Si}$	4	0	12	0	6	0	43,123	56,595	108,078

Таблица 3

Топологические индексы ряда хлорзамещённых алкилсиланов

Молекула	p_2''	R	R''	p_3	p_3''	W	W'	H
CH_3SiCl_3	0	0	1	0	0	6,04	3,12	189,05
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	0	0	0	0	0	6,51	3,75	130,64
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	0	1	0	0	0	6,97	4,54	78,61
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiHCl}$	1	0	0	1	1	10,11	11,54	69,67
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiHCl}$	2	0	0	2	2	18,84	28,69	71,97
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	1	0	0	1	2	13,95	15,24	133,22
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	1	1	0	2	1	14,70	16,98	66,25

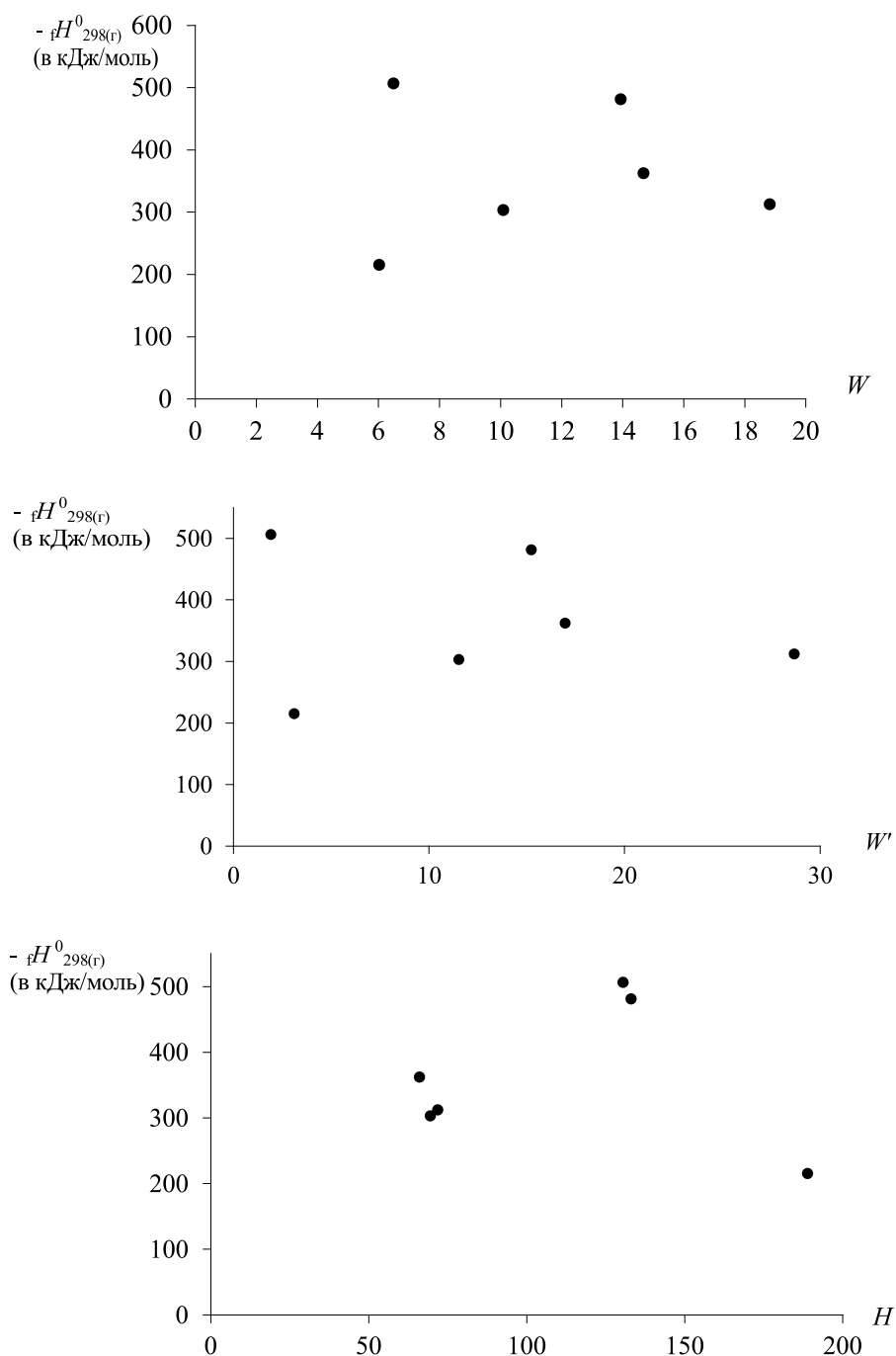


Рис. 2. Зависимости энтальпии образования хлорпроизводных алкилсиланов (C_1 до C_4) от числа Винера (W); индекса W' и числа Харари (H)

Выводы

В работе показана возможность использования топологического подхода для описания энтальпии образования алкилсиланов и их хлорпроизводных, а также использования топологических индексов в построении аддитивных схем расчёта.

В работе проведено расчётно-теоретическое исследование, получена новая числовая информация согласующаяся с экспериментом.

Построены и проанализированы графические зависимости энтальпии образования алкилсиланов и их хлорпроизводных от структуры молекулы.

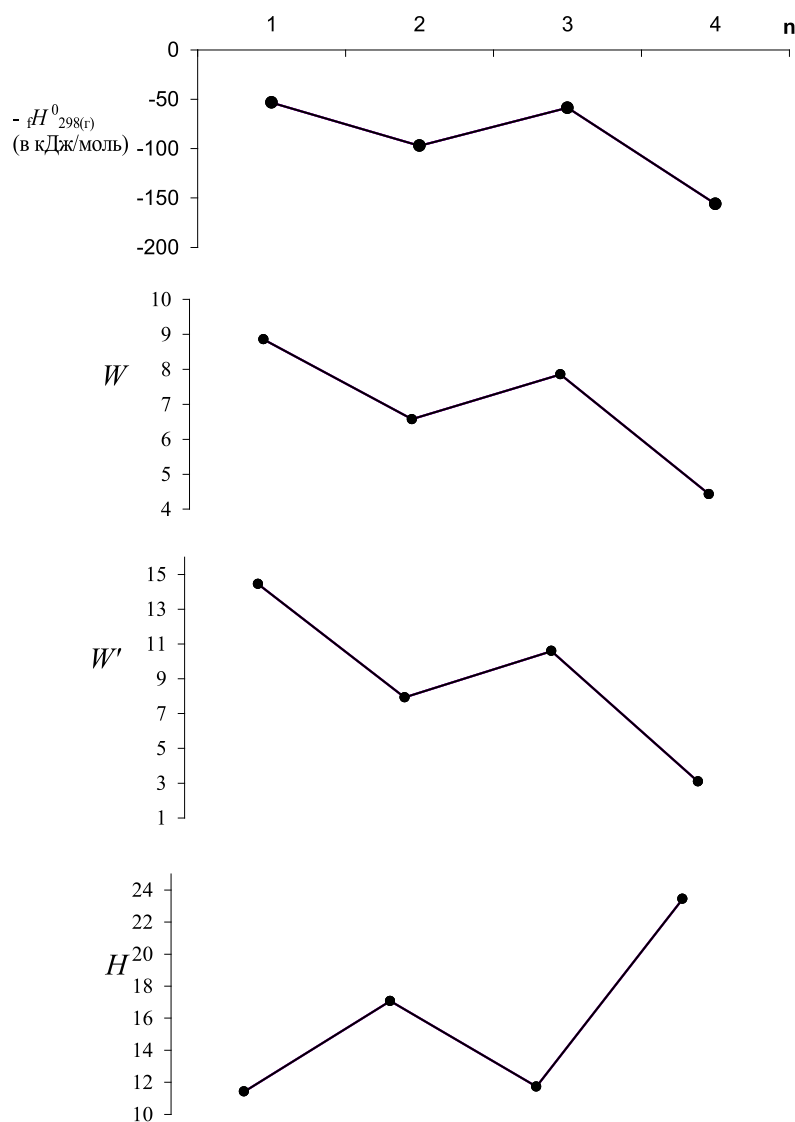


Рис. 3. Ход изменения энтальпии образования и ряда ТИ изомеров SiC_3H_{10} при переходе от одного изомера к другому (1 – $n-SiH_3C_3H_7$; 2 – $SiH_2(CH_3)C_2H_5$; 3 – $SiH_3(изо-C_3H_7)$; 4 – $SiH(CH_3)_3$)

Показано, что симбатное изменение энтальпии образования и индексов W , W' говорит о том, что между P и ТИ имеется тесная взаимосвязь. А в случае с индексом H и $\Delta_f H^0_{298(T)}$ взаимосвязи нет. С повышением числа изомеров взаимосвязь между энтальпией образования и ТИ усложняется, поэтому это нужно учитывать при математическом рассмотрении зависимостей «Свойство вещества P – ТИ графа молекулы».

Список литературы

1. Кострюков В.Н., Генчель В.Г. Термические свойства кремнийорганических соединений М.: НИИТЭхим, 1973. 168 с.
2. Кипер Р.А. Свойства веществ. Хабаровск, 2009. 387 с.
3. Волков А.И., Жарский И.М. Термодинамические характеристики веществ: справочник. Букмастер, 2014. 218 с.

4. Берж К. Теория графов и её применение. М.: Книга по требованию, 2012. 318 с.
5. Емеличев В.А., Мельников О.И., Сарванов В.И., Тышкевич Р.И. Лекции по теории графов. М.: Ленанд, 2017. 390 с.
6. Харари Ф. Теория графов. М.: Ленанд, УРСС, 2015. 297 с.
7. Емеличев В.А., Зверович И.Э., Мельников О.И., Сарванов В.И., Тышкевич Р.И. Теория графов в задачах и упражнениях. М.: Либроком, 2017. 416 с.
8. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовые методы в химии: учебное пособие. Тверь: ТвГУ, 2013. 88 с.
9. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г. Теоретико-графовый подход в изучении корреляций структура – свойство алкинов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2014. № 2. С. 93–100.
10. Виноградова М.Г. Графические зависимости в изучении корреляций структура – свойство тиоспиртов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». 2017. № 4. С. 73–78.