

УДК 541.6

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П.Н. Крылов, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов

Тверской государственной университет
Кафедра физической химии

Приведены численные расчёты энергетических характеристик кремнийорганических соединений. Сделаны предсказания. Результаты расчёта согласуются с экспериментом. Выявлены определённые закономерности.

Ключевые слова: энтальпия образования, взаимодействия атомов, численные расчёты

Целью настоящей работы является установление количественных корреляций «структура – свойство» в алкилсиланах. Для этого в работе проведена оценка состояния численных данных по энтальпии образования, энергиям разрыва связей исследуемых соединений, выведены расчётные схемы, проведены численные расчёты.

Анализ фактического материала по энергетическим характеристикам исследуемых соединений дает возможность выявить определенные закономерности.

1. В ряду SiH_4 , SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 энергии связей $\varepsilon_{\text{э-н}}$ изменяются немонотонно. Величина $\varepsilon_{\text{с-х}}$ максимальна у фторидов [1]:

	SiH_4	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
$\varepsilon_{\text{с-х}}$	322.2	596.2	398.6	329.7	266.9

2. Связь С-С ($\varepsilon=344$ кДж/моль) более прочна, чем связь Si-Si ($\varepsilon=187$ кДж/моль) и Si-C ($\varepsilon=290$ кДж/моль).

3. Энтальпия образования $\Delta_f H_{298(\text{г})}^0$ зависит от длины цепи молекулы, причем для гомологов аналогичного строения (*n*-алкилсиланы и т.п.) эта зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о постоянном энергетическом вкладе CH_2 -группы.

4. Разности энергий между структурными изомерами в кремнийорганических соединениях достигают 40 кДж/моль и более. Причем наименьшие значения $-\Delta_f H_{298(\text{г})}^0$ имеют *n*-алкилсиланы (табл. 1).

Таблица 1.

Энтальпии образования алкилсиланов в газовой фазе (в кДж/моль)

Молекула	$\Delta_f H^0(\text{г}, 298 \text{ К}), (\text{кДж/моль})$
SiH_4	34.7 ± 1.3 [2]
CH_3SiH_3	-31.4 ± 8.4 [3]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	-31.8 ± 8.4 [3]
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$	-93.7 ± 8.4 [3]
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}_2$	-97.1 ± 12.6 [3]
$(\text{изо-C}_3\text{H}_7)\text{SiH}_3$	-58.6 [3]
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	-156.1 ± 8.4 [3]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SiH}_3$	-130 [4]
$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiH}_2$	-130 ± 13 [4]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	-130 [4]
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}$	-159 ± 12.6 [3]
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	-230.1 ± 4.2 [3]
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$	-162 ± 13 [4]
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	-167 [4]

5. Энергии разрыва связей D_{298} в выбранных соединениях изменяются в широких пределах.

Например (в кДж/моль [5]):

	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{SiH}_3\text{-H}$
D_{298} :	375.5 ± 5	321 ± 4	383.7 ± 2.1

6. Величины D_{298} обычно с ростом степени замещения в кремнийорганических соединениях увеличиваются.

Например (в кДж/моль [5]):

	$\text{CH}_3\text{-SiH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-SiH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$
D_{298} :	375.5 ± 5	377 ± 7	387 ± 7	395.1 ± 3.5

Рассмотрим аддитивные схемы расчета для алкилсиланов.

Простые схемы игнорируют взаимное влияние между несвязанными атомами.

$$P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}} = ha + p_{\text{c-c}}b_{\text{cc}} + p'_{\text{c-si}}b_{\text{csi}}, \quad (1)$$

где $a = p_{\text{c-h}} + p'_{\text{si-h}}$.

Здесь a , b_{cc} , b_{csi} - параметры выраженные через внутримолекулярные взаимодействия, а h , $p_{\text{c-c}}$, $p'_{\text{c-si}}$ - число соответствующих взаимодействий.

В первом приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через один скелетный атом по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n+1}Si} = ha + p_{c-c}b_{cc} + p'_{c-si} b_{csi} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc1}\Gamma_{csi} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{ccsi1}'\Delta_{ccsi}. \quad (2)$$

Во втором приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через два скелетных атома по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n+1}Si} = ha + p_{c-c}b_{cc} + p'_{c-si} b_{csi} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc1}\Gamma_{csi} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{ccsi1}'\Delta_{ccsi} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{csi2}'\tau_{csi}. \quad (3)$$

В третьем приближении учитывается взаимное влияние атомов, удалённых не далее чем через три скелетных атома по цепи молекулы:

$$P_{C_nH_{2n+1}Si} = ha + p_{c-c}b_{cc} + p'_{c-si} b_{csi} + x_{cc1}\Gamma_{cc} + x_{cc1}\Gamma_{csi} + x_{ccc1}\Delta_{ccc} + x_{ccsi1}'\Delta_{ccsi} + x_{cc2}\tau_{cc} + x_{csi2}'\tau_{csi} + x_{ccc3}\omega_{cc} + x_{csi3}'\omega'_{csi} \quad (4)$$

и т.д.

При выполнении допущения о среднем арифметическом для невалентных ϑ -взаимодействий мы возвращаемся к схеме (3), для ζ -взаимодействий – к схеме (2), а для для η -взаимодействий – к схеме (1).

Так как в результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, то в схеме (4) параметр ω'_{csi} выпадает.

В табл. 2 представлены параметры схем расчёта, а в табл. 3 показаны, найденные МНК значения энтальпийных параметров и результаты расчета энтальпий образования ряда алкилсиланов по схеме (4).

Видно, что в зависимости от полноты учета влияния несвязанных атомов согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями $\Delta_f H^0(\text{г}, 298 \text{ К})$ улучшается.

Величины, рассчитанные в линейном приближении, следует рассматривать как ориентировочные, полезные для предварительной оценки свойств веществ, особенно не изученных или мало изученных экспериментально.

По значениям 10 параметров табл. 3 выполнен расчёт энтальпий образования алкилсиланов с числом атомов С от 1 до 5 (табл.4).

Таблица 2

Параметры схем расчета свойств алкилсиланов

№	Молекула	Число параметров									
		a	b_{cc}	b_{csi}	Γ_{cc}	Γ_{csi}	Δ_{ccc}	Δ_{ccsi}	τ_{cc}	τ_{csi}	ω_{cc}
1	SiH ₄	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	CH ₃ SiH ₃	6	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3	CH ₃ CH ₂ SiH ₃	8	1	1	0	1	0	0	0	0	0
4	(CH ₃) ₂ SiH ₂	8	2	1	0	0	0	0	0	0	0
5	(CH ₃)(CH ₃ CH ₂)SiH ₂	10	1	2	1	1	0	0	1	0	0
6	(CH ₃) ₂ CHSiH ₃	10	2	1	1	2	0	1	0	0	0
7	(CH ₃) ₃ SiH	10	0	3	3	0	1	0	0	0	0
8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SiH ₃	12	3	1	2	1	0	0	1	1	0
9	(CH ₃)SiH ₂ (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	12	2	2	2	1	0	0	1	1	1
10	(CH ₃) ₂ SiH(CH ₂ CH ₃)	12	1	3	3	1	1	0	2	0	0
11	SiH ₂ (CH ₂ CH ₃) ₂	12	2	2	1	2	0	0	2	0	1
12	(CH ₃) ₄ Si	12	0	4	6	0	4	0	0	0	0
13	(CH ₃)SiH(CH ₂ CH ₃) ₂	14	2	3	3	2	1	0	4	0	1
14	Si(CH ₂ CH ₃) ₄	20	4	4	6	4	4	0	12	0	6
15	(CH ₃) ₂ Si(CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂	20	4	4	8	2	4	0	6	2	7

Таблица 3

Параметры схем и результаты расчета энтальпий образования алкилсиланов (кДж/моль) в разных приближениях

Параметр	Значения параметров оценки $\Delta_f H^0$ (г, 298 К)				
	3	5	7	9	10
a	-0.816	8.363	8.114	9.623	9.703
b_{cc}	-2.061	-40.400	-54.773	-114.908	-88.228
b_{csi}	-46.800	-84.922	-100.915	-85.360	-87.889
Γ_{cc}		14.983	22.845	-3.181	6.679
Γ_{csi}		29.183	40.476	72.540	48.506
Δ_{ccc}			-4.906	6.746	-6.952
Δ_{ccsi}			-33.077	18.448	5.021
τ_{cc}				10.841	1.909
τ_{csi}				107.590	42.362
ω_{cc}					16.590
$\bar{\varepsilon}$	22.0	18.5	17.1	8.5	7.8
ε_{\max}	-67.2	-48.8	-49.4	29.5	18.3

Таблица 4

Энтальпии образования алкилсиланов с C₁-C₅ (кДж/моль)

№	Молекула	$\Delta_f H^0$ (г, 298 К), (кДж/моль)	
		Опыт	Расчет
1	2	3	4
1	SiH ₄	34.7±1.3 [2]	38.8
2	CH ₃ SiH ₃	-31.4±8.4 [3]	-29.7
3	CH ₃ CH ₂ SiH ₃	-31.8±8.4 [3]	-50.0
4	(CH ₃) ₂ SiH ₂	-93.7±8.4 [3]	-109.1
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SiH ₃	---	-69.8
6	(CH ₃)(CH ₃ CH ₂)SiH ₂	-97.1±12.6 [3]	-109.9
7	(CH ₃) ₂ CHSiH ₃	-58.6 [3]	-58.6
8	(CH ₃) ₃ SiH	-156.1±8.4 [3]	-153.6
9	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SiH ₃	-130 [4]	-130
10	(CH ₃)SiH ₂ (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	-130±13 [4]	-113.1
11	SiH ₂ (CH ₂ CH ₃) ₂	-130 [4]	-111.7
12	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SiH ₃	---	-89.8
13	CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHSiH ₃	---	-125.0
14	(CH ₃) ₃ CSiH ₃	---	-62.5
15	(CH ₃) ₂ SiH(CH ₂ CH ₃)	-159±12.6 [3]	-170.1
16	(CH ₃)SiH ₂ (CH ₂ CH ₃) ₂	---	-113.1
17	(CH ₃) ₄ Si	-230.1±4.2 [3]	-222.9
18	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SiH ₃	---	-173.6
19	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ SiH ₃	---	-170.0
20	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ SiH ₃	---	-190.5
21	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)SiH ₃	---	-117.1
22	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₂ SiH ₃	---	-61.8
23	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SiH ₂ CH ₃	---	-173.3
24	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SiH ₂ CH ₃	---	-116.5

Окончание табл. 4

1	2	3	4
25	CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHSiH ₂ CH ₃	---	-70.7
26	(CH ₃) ₃ CSiH ₂ CH ₃	---	-118.5
27	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SiH ₂ CH ₂ CH ₃	---	-114.9
28	(CH ₃) ₂ CHSiH ₂ CH ₂ CH ₃	---	-101.8
29	(CH ₃)SiH(CH ₂ CH ₃) ₂	-162±13 [4]	-173.8
30	(CH ₃) ₂ SiH(CH ₂ CH ₂ CH ₃)	---	-156.7
31	(CH ₃) ₂ SiH(CH(CH ₃) ₂)	---	-173.6
32	(CH ₃) ₃ Si(CH ₂ CH ₃)	---	-188.2

Энергии разрыва связей могут быть вычислены с помощью параметров, определяемых через опорные величины энергий связей [1].

Для X-замещенные алкилсиланов SiH_{4-l}X_l, возможно определение энергии разрыва связей через тепловые эффекты соответствующих реакций, напишем

$$\begin{aligned}
 -DSi^l-H &\equiv -DSiH_{3-l}X_l-H = \Delta_f H^0 SiH_{4-l}X_l - \Delta_f H^0 SiH_{3-l}X_l - \Delta_f H^0 H \\
 -DSi^l-X &\equiv -DSiH_{4-l}X_{l-1}-X = \Delta_f H^0 SiH_{4-l}X_l - \Delta_f H^0 SiH_{4-l}X_{l-1} - \Delta_f H^0 X,
 \end{aligned}$$

где $\Delta_f H^0$ – энтальпии образования указанных частиц.

Записывая далее энтальпии образования молекул и свободных радикалов через парные атом-атомные взаимодействия и собирая свободные от индексов l члены и члены перед l и l^2 , найдем

$$\begin{aligned}
 -DSi^l-H &= d_0 + d_1 l + d_2 l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \\
 -DSi^l-X &= \bar{d}_0 + \bar{d}_1 l + \bar{d}_2 l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4).
 \end{aligned}$$

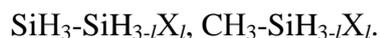
Здесь $d_0, d_1, d_2, \bar{d}_0, \bar{d}_1, \bar{d}_2$ – параметры, которые выражаются через валентные и невалентные взаимодействия атомов.

Очевидно, в ряде случаев заметную роль могут играть члены с квадратичными и кубическими степенями чисел замещения.

Численные расчеты (там, где можно сделать сопоставления) согласуются с экспериментом.

В табл. 5 приведены энергии разрыва связи Si-H X-замещенных силана при X= CH₃, C₂H₅, SiH₃, а в табл. 6 энергии разрыва связи Si-H галогензамещенных силана.

В табл. 7 и 8 приведены результаты расчёта энергии разрыва связи соответственно Si-Si, Si-C в молекулах вида соответственно



Приведены показатели расчета – средняя абсолютная ошибка ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{max}).

Из-за недостатка исходных данных [5] ряд вычислений проведен с использованием линейной зависимости.

Т а б л и ц а 5

Энергии разрыва Si-H связи X-замещённых силана (в кДж/моль)

Зам. силана	D_{298} (к Дж/моль)					
	X = CH ₃		X = C ₂ H ₅		X=SiH ₃	
	Опыт [5]	Расчёт	Опыт [5]	Расчёт	Опыт [5]	Расчёт
SiH ₃ -H	383.7±2.1	383.9	383.7±2.1	383.7	383.7±2.1	383.7-
SiH ₂ X - H	388±5	387.5	---	387.8	373±8	373.0
SiHX ₂ - H	391±5	391.5	---	391.9	---	362.3
SiX ₃ -H	396.2±4.2	396.0	396±4	396.0	---	351.6

В случае метилзамещённых силана $|\bar{\varepsilon}| = 0.4$ и $\varepsilon_{\text{max}} = \pm 0.5$.

Необходимые параметры (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

d_0	d_1	d_2
383.875	3.375	0.225
383.700	4.100	
383.700	-10.700	

Т а б л и ц а 6

Энергии разрыва Si-H связи галогензамещённых силана (в кДж/моль)

Зам. силана	D_{298} (к Дж/моль)					
	X = F		X = Cl		X=Br	
	Опыт [5]	Расчёт	Опыт [5]	Расчёт	Опыт [5]	Расчёт
SiH ₃ -H	383.7±2.1	383.7	383.7±2.1	383.7	383.7±2.1	383.7
SiH ₂ X - H	---	399.8	---	387.5	---	367.1
SiHX ₂ - H	---	415.9	---	391.2	---	350.6
SiX ₃ -H	432±5	432.0	395±5	395.0	334±8	334.0

Таблица 7

Энергии разрыва Si-Si связи (в кДж/моль) в молекулах
вида $\text{SiH}_3\text{-SiH}_3\text{-}l\text{X}_l$

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [5]	Расчёт
$\text{SiH}_3\text{-SiH}_3$	321±4	321
$\text{SiH}_2\text{X-SiH}_3$	313±8	313
$\text{SiHX}_2\text{-SiH}_3$	---	305
$\text{SiX}_3\text{-SiH}_3$	---	297

Таблица 8

Энергии разрыва Si-Cсвязи (в кДж/моль) в молекулах
вида $\text{CH}_3\text{-SiH}_3\text{-}l\text{X}_l$

Молекула	D_{298} (к Дж/моль)	
	Опыт [5]	Расчёт
$\text{SiH}_3\text{-CH}_3$	375±5	374,5
$\text{SiH}_2\text{X-CH}_3$	377±7	378,5
$\text{SiHX}_2\text{-CH}_3$	387±7	385,5
$\text{SiX}_3\text{-CH}_3$	395.1±3.5	395,6
$ \bar{\varepsilon} $	1.0	
ε_{max}	±1.5	

Необходимые параметры (в кДж/моль) найдены МНК следующими:

	d_0	d_1	d_2
	383.700	16.100	
	383.700	3.767	
	383.700	-16.567	
	321.000	-8.000	
	374.505	2.455	1.525

Как видно, рассчитанные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными.

Величины, рассчитанные в линейном приближении, следует рассматривать как ориентировочные, полезные для предварительной оценки свойств веществ.

Список литературы

- Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г.. Расчётные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
- Термические константы веществ / под научн. рук. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1970. Вып. 4, ч. 1. 509 с.; 1971. Вып. 4, ч. 2. 431 с.
- Термические свойства кремнийорганических соединений / под ред. В.Н. Кострюкова и В.Г. Генчель. М.: Научно-исслед. ин-т технико-экон. Исследований, 1973. 168 с.
- Силиконы: [сайт]. URL: <http://www.penta-si.com.ua/> (дата обращения 20.12.2014)
- Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. Florida: CRC Press. 2003. 380 p.

ENERGY CHARACTERISTICS OF SILICON ORGANIC COMPOUNDS

P.N. Krylov, M.G. Vinogradova, Yu.G.Papulov

Tver State University
Department of physical chemistry

Numerical calculations of thermal capacity of the energy characteristics of silicon organic compounds are given. Predictions are made. Results of calculations will be coordinated with experiment. Certain regularities are revealed.

Keywords: *thermal capacity, interaction of atoms, numerical calculations.*

Об авторах:

КРЫЛОВ Павел Николаевич – аспирант, кафедра физической химии Тверского государственного университета, e-mail: zikbeta@list.ru

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: mgvinog@mail.ru

ПАПУЛОВ Юрий Григорьевич – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: papulov_yu@mail.ru