

**Априорный расчет адсорбции по топологии молекул**

А.М.Долгонос

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского**Российской академии наук*

(Представлено академиком Б.Ф.Мясоедовым .2000)

В настоящей работе предложен эффективный аппарат для априорного расчета констант Генри и хроматографических индексов любых предельных углеводородов по их структуре при использовании *одного* эмпирического параметра, характеризующего однородный адсорбент. Впервые показано, что адсорбция циклических молекул сопровождается ограничением их свободы движения, связанным с нанизыванием циклов на выступы поверхности шероховатых адсорбентов – углеводородов, полиметилсиликонов и др., применяемых в хроматографии в качестве жидких неподвижных фаз.

Подход основан на результатах работ [1-4], где развит метод расчета константы Генри ( $K$ ) для адсорбции на однородной плоской поверхности. Напомним кратко эти результаты, что важно для понимания выводов данной работы. Уравнение для константы Генри выводится путем интегрирования методом перевала функции распределения адсорбированных молекул:

$$K = \frac{A\rho(\exp X - 1)}{\sqrt{X}} \approx \frac{A\rho \exp X}{\sqrt{X}} \quad (1)$$

В это выражение подставлены:

$$X = -\frac{U + T\Delta C}{RT}, \quad (2)$$

$$U = QU_0, \quad (3)$$

$$\Delta C = \frac{R}{2}(Q - 9), \quad (4)$$

(Выражение (4) получено из закона равнораспределения с учетом того, что адсорбированная молекула лишена части поступательных и вращательных

свобод, взамен которых приобретает то же количество (сумма в скобках) колебательных степеней свободы.)

$$\rho = \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{\pi Q}}{2F}, \quad (5)$$

где  $A$  – константа, пропорциональная ван-дер-ваальсовому размеру атомов адсорбента; для углеродных (углеводородных) адсорбентов

$$A = \frac{\sqrt{\pi}}{6} 3.36 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}; R - \text{газовая постоянная}; T - \text{температура}; U -$$

потенциальная энергия адсорбата в точке равновесия;  $\Delta C$  – изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции;  $U_0$  – потенциальная энергия стандартной системы (для равновесного взаимодействия атома  $C(sp^3)$  с поверхностью графита значение  $U_0/R$  равно - 877 К, а для взаимодействия с поверхностью сквалана и многих других углеводородных адсорбентов – около -670 К);  $Q$  – характеристика межмолекулярного взаимодействия *обобщенный заряд* молекулы [1-3];  $\vartheta$  – *число* поступательных и вращательных *степеней свободы* движения молекулы, запрещенных в адсорбированном состоянии (ограничение движения перпендикулярно адсорбенту учтено в первом члене формулы (4), см. [1]); краткое название  $\vartheta$  – «показатель несвободы»;  $\rho$  – безразмерное равновесное расстояние между молекулой адсорбата и плоскостью атомов адсорбента;  $F$  – *стерический фактор* молекулы [2,4] – функция среднего угла наклона молекулы к адсорбенту. Обобщенный заряд жесткой молекулы предельного углеводорода рассчитывается по формуле:

$$Q = \left( \frac{n_1 - s_1}{2} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (6)$$

где  $n_1$  – число связей в молекуле,  $s_1$  – число заслоненных от адсорбента атомов водорода адсорбированной молекулы – таких атомов, расстояние которых от адсорбента превышает ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода.

Процесс проявления структуры молекулы при ее взаимодействии с адсорбентом известен по факту адсорбционного хроматографического

разделения молекул с различной структурой. При описании этого процесса мы используем «постулат формы» [2,4,5]: *каждая точка выпуклой части ван-дер-ваальсовой поверхности молекулы с равной вероятностью соударяется с плоским адсорбентом*. В основе вывода выражения для стерического фактора жесткой ломаной в [4] лежит тот факт, что корреляции движения (в том числе, столкновений с адсорбентом) атомов экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы (см. [6]). Набор корреляций для каждого атома можно представить в виде вектора, компоненты которого — функция от длины цепочек связей (или *маршрутов*) между этим атомом и каждым из остальных атомов молекулы. Для всей молекулы набор таких векторов-строк образует матрицу — функцию от *матрицы длин маршрутов между атомами*. Очевидно, свойства последней (точнее, составленный на ее основе вектор длин межатомных маршрутов) и определяют возможности адсорбционного проявления структуры молекулы, что подробно рассмотрено в [5] при описании стерического фактора разветвленных молекул. Для того, чтобы описать молекулярные структуры, содержащие циклы, представим их в виде ориентированных графов. Каждое ребро такого графа имеет внешний обвод слева по ходу движения (рис.). Маршруты между вершинами не должны проводиться против стрелок и содержать циклы. Производится подсчет разных маршрутов единичной, двойной и т.д. длины и составляется вектор, содержащий в качестве 1-й компоненты число единичных маршрутов, 2-й — двойных и т.д. Очевидно, что для этой методики нумерация вершин не имеет значения. Информация о структуре молекул, отображаемая данным вектором, коррелирует с адсорбционными свойствами молекул. Так, если последовательно сталкивающиеся с адсорбентом атомы молекулы связаны коротким маршрутом, то отталкивающий импульс, приобретаемый первым из них, в среднем меньше, чем в случае длинного маршрута между ними. Следовательно, *случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, соответствуют большей*

адсорбции, чем случаи с длинными межатомными маршрутами. Взяв большую выборку столкновений с адсорбентом молекулы, состоящей из  $n$  атомов, получим  $n-1$  групп, различающихся корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: 1-я группа – для межатомного маршрута длиной в одну связь, 2-я — в 2 связи, ...,  $k$ -я — в  $k$  связей ( $1 \leq k \leq n-1$ ). Если все атомы принадлежат к выпуклой поверхности молекулы, то согласно приведенному выше постулату, частота встречи  $k$ -й группы равна компоненте  $b_k$  вектора межатомных расстояний. Для молекулы 3-этилпентана, например, имеем:  $\mathbf{b} \equiv \{b_k\} = \{12, 12, 12, 6, 0, 0\}$ . Обратим внимание на то, что среди чисел  $\{b_k\}$  для разветвленной молекулы обязательно есть нули. Их число  $s_0$  (в примере  $s_0=2$ ) равно количеству звеньев, перенесенных из цепи линейного изомера в ответвления. Нетрудно увидеть, что для деревьев получается вектор  $\{b_k\}$ , вдвое больший, чем  $\{a_k\}$  в [5], то есть вся топологическая информация при переходе от данной там методики составления матрицы межатомных расстояний к новой методике сохраняется. В отличие от старой, новая методика описывает не только деревья, но и графы, содержащие простые циклы.

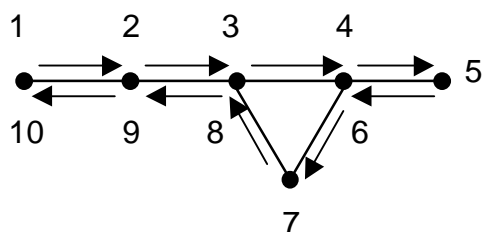


Рис1. Схема построения ориентированного графа для молекулы 1-метил-2-этилциклопропана.

Вектор  $\mathbf{b}$  для графа, изображенного на рис1., равен  $\{9, 9, 7, 4, 1\}$ .

Для того, чтобы использовать выражения для стерического фактора, полученные в работе [5], представим вектор  $\mathbf{b}$  как обобщение вектора  $\mathbf{a}$  на

циклические молекулы, т.е.  $\mathbf{a} \in \mathbf{b}/2$ , а вместо факториалов применим гамма-функцию Эйлера от увеличенного на единицу аргумента [5]:

$$\ln F = \frac{\ln(2N!) - N \ln(n-1) - \sum \ln \Gamma(b_k / 2 + 1)}{n+2} + \frac{\ln 2}{4} \left[ s_0 - \frac{(n-4)(n-16)}{54} \right] \quad (7)$$

где  $N = n(n-1)/2$ . Формула (7) проверена для линейных и разветвленных алканов. Подставляя в (7) вектор  $\{n, n, \dots, n\}$ , прямыми расчетами получим, что для незамещенных циклических молекул имеет место равенство:

$$\frac{4}{\ln 2} \ln F_{\text{цикл}} \approx \frac{n}{2}$$

в отличие от выражения для линейных молекул (вектор  $\{2n-2, 2n-4, \dots, 2\}$ ):

$$\frac{4}{\ln 2} \ln F_{\text{лин}} = n - 2$$

Этот факт используется в модели жестких ломаных [2,4], где из свойств циклических макромолекул (рассмотренных в [6]) был сделан вывод о том, что по величине стерического фактора им эквивалентны линейные молекулы с вдвое меньшим числом изломов. Итак, формула (7) верна не только для линейных и разветвленных алканов, но и подтверждается исследованиями по адсорбции циклических молекул на плоской поверхности.

**Особенности адсорбции на шероховатых поверхностях.** Условием учета того или иного маршрута в формуле (7) является возможность касания его концевыми атомами поверхности адсорбента, значит стерический фактор молекулы различен в зависимости от того, адсорбирована она на плоском или на “шероховатом” адсорбентах. Плоский адсорбент не “чувствует” атомы, лежащие на вогнутой поверхности молекулы, т.е. при адсорбции на плоском адсорбенте стерические факторы (и константы Генри) многих изомеров одинаковы. «Идеально шероховатый» адсорбент определен в [5] как адсорбент, одинаково легко соприкасающийся с любым атомом молекулы. Такими адсорбентами в определенной степени являются неподвижные фазы, применяемые в газо-жидкостной хроматографии, – адсорбентами, поскольку абсорбционное взаимодействие при ничтожно малых количествах сорбата

можно рассматривать как адсорбцию молекул меньшего размера на сильно развитой поверхности, образованной более крупными молекулами жидкой фазы. Адсорбция *на идеально шероховатом адсорбенте*, согласно формуле (7), *сильнее всего зависит от структурных различий изомеров*.

Особо интересен случай адсорбции на шероховатых поверхностях циклических молекул – ввиду *ограничения свободы движения, возникающего при нанизывании кольца на выступ поверхности* адсорбента. Такими выступами могут являться атомы водорода, ван-дер-ваальсовские границы которых для связи С-Н выходят за контуры соответствующих атомов углерода как сегмент шара радиусом 1.1-1.2 Å и высотой 0.5-0.6 Å. Для тех случаев адсорбции, когда молекулы не испытывают ограничения своему перемещению вдоль поверхности (например, со стороны выступов шероховатых адсорбентов), что имеет место для любых ациклических молекул при достаточно высоких температурах, величина  $\vartheta=0$ . Однако в случае циклической молекулы, когда размер цикла сопоставим с размером выступа, возникает ограничение для приповерхностного движения молекулы: *цикл не может пересечь поверхность выступа*. Этот достаточно очевидный, но весьма важный тезис в литературе не встречается и, по-видимому, формулируется здесь *впервые*.

Возможны два варианта ограничения приповерхностного движения циклической молекулы: когда ограничено движение вдоль «горизонтальных» осей и нет ограничений для вращательных степеней свободы — в этом случае величина  $\vartheta=2$ ; когда ограничено и движение вдоль «горизонтальных» осей, и вращение вокруг них — в этом случае величина  $\vartheta=4$ .

Рассматривая статистические аспекты поведения циклической молекулы вблизи поверхности с выступами, плотность которых  $\nu$ , заметим, что приращение вероятности надевания цикла на выступ ( $dw$ ) с ростом площади проекции цикла ( $d\sigma$ ) тем больше, чем больше незанятых выступов:

$$\frac{dw}{d\sigma} = (1 - w) \cdot \nu, \rightarrow w = 1 - \exp(-\nu\sigma) \quad (8)$$

Произведение в показателе экспоненты легко можно оценить. На длину С-С связи ( $a$ ) в насыщенном углеводороде приходится два атома водорода, что в пересчете на площадь поверхности конденсированной углеводородной фазы

означает  $v \approx \frac{2}{a^2}$ . Величину  $\sigma$  в случае моноциклической молекулы оценим

как площадь правильного  $n_C$ -угольника:  $\sigma \approx \frac{a^2 n_C}{4 \operatorname{tg} \pi / n_C} \approx \frac{a^2 n_C^2}{4\pi}$ . Тогда:

$$v\sigma \approx \frac{n_C^2}{2\pi}, \quad w \approx 1 - \exp\left(-\frac{n_C^2}{2\pi}\right) \quad (9)$$

где  $n_C$  — число атомов в цикле, связанное с  $b_1$  — первой компонентой вектора длин межатомных маршрутов — простым соотношением:  $n_C = 2n - b_1$ .

Если цикл надет на выступ, то вступает в действие фактор, связанный с ограничением числа степеней свободы движения циклической молекулы. Очевидно, что степень влияния выступа на движение адсорбированной циклической молекулы зависит от соотношения их размеров: чем больше размер цикла, тем сильнее он надевается на выступ — т.е. тем больше такое влияние. С другой стороны, движение атомов ациклической части молекулы не испытывает ограничения со стороны выступов и от таких атомов на атомы цикла передаются импульсы и моменты вращения, снимающие цикл с выступа. Часть молекул ( $x$ ) из попавших циклом на выступ имеет ограничение только по двум поступательным степеням свободы, а другая часть ( $1-x$ ) — еще и по двум вращательным степеням. Равновесие между ними непротиворечиво описывает следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dx}{dz_1} = -c_1 x(1-x) \quad (10)$$

решение которого имеет вид:

$$\ln x - \ln(1-x) = -c_1 z_1 + c_2; \quad c_1, c_2 = \text{const} > 0 \quad (11)$$

где  $z_1 \equiv n_C - n_R = 3n - 2b_1$ ,  $n_R$  — число атомов вне цикла. Отметим, что отношение  $c_2/c_1$  равно числу звеньев в минимальном цикле, полностью надеваемом на выступ. Нижнюю границу этого числа можно найти, если

учесть, что в ван-дер-ваальсовом теле молекулы углеводорода появляется отверстие лишь начиная с шестизвенного цикла ( $c_2/c_1 \geq 6$ ). Значение  $c_1$  оценим из (10) при  $x=1/2$ , полагая что приращению  $z_1$  порядка 6 (масштаб этой величины следует из (11)) соответствует приращение  $x$  порядка 1. Отсюда  $c_1=2/3$ . Следуя сделанным оценкам, в результате усреднения состояний получим

$$\vartheta = 2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(2n - b_1)^2}{2\pi}\right) \right] \left[ 1 + \frac{1}{1 + \exp\left(4 - 2n + \frac{4}{3}b_1\right)} \right] \quad (12)$$

**Результаты расчетов.** В таблице приведены результаты расчета показателя несвободы – по формуле (12), константы Генри – по формулам (1) - (7), и индекса Ковача для адсорбции в зависимости от температуры широкого круга алкилзамещенных циклических углеводородов на идеально шероховатом предельном углеводородном адсорбенте. В качестве данных для расчета подставлены числа атомов углерода и водорода, число циклов в молекуле, вектор длин межатомных маршрутов, число заслоненных атомов водорода. Значения параметров без труда определяются по структурной формуле молекулы. Например, число заслоненных атомов водорода соответствует числу метиновых атомов водорода, направленных «вверх», или утроенному числу пар алкильных заместителей при четвертичных углеродах.

Интересны и очень наглядны конкурирующие варианты – как, например, при рассмотрении молекулы 1,1,2,2-тетраметилциклопропана. Верхняя строчка соответствует варианту, когда молекула «стоит» на четырех метилах: цикл не касается адсорбента, показатель несвободы равен 0, заслонены два водорода третьего углерода цикла. Нижняя строчка соответствует варианту, когда цикл лежит на поверхности, а два метила с шестью заслоненными водородами подняты над поверхностью. Константы Генри, которым пропорционален логарифм функции распределения, различаются для этих вариантов почти вдвое, т.е. среднее значение индекса Ковача делит отрезок между двумя вариантами примерно в «золотом»



отношении (618), что соответствует экспериментальному значению (621). В таблице использован обширный экспериментальный материал из справочника [7] (для сквалана). Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений (расхождение менее 3%) дает возможность определения неизвестных характеристик *расчетным путем*.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта: 99-03-32771).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоносов А.М.// *ДАН*.-1994.-Т.338,№6.- С.39-42.
2. Dolgonosov A.M.// *J. Phys. Chem. B*, –1998.-V. 102, No.24.- P. 4715-4730.
3. Долгоносов А.М.// *ДАН*.- 1998.- т.358, №3.- с.355-359.
4. Долгоносов А.М.// *Журн. физ. химии*.- 1998.-т.72, №1.- с.101-106.
5. Долгоносов А.М.// *Журн. физ.химии*, 1998.-т.72, №7.- с.1281-1285
6. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., Статистическая физика макромолекул, М., Наука, 1989, 344 с.
7. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С., Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник/ Госстандарт; ГСССД.-М.: Издательство стандартов,1978, 192 с.

ТАБЛИЦА. Результаты расчетов в сравнении с опытными данными по индексам Ковача для адсорбции циклоалканов на сквалане [7]

Молекула	Вектор длин межатомных маршрутов, $\{b_k\}$	Число удаленных связей, $s_1$	$T, K$	Показатель не-свободы, $\rho$	Константа Генри, $K, \text{мкм}$	Индексы	
						Ковача	
						теор.	эксп.
Этилциклопропан	7,7,4,2	1	333	1.58	0.205	502	512
<i>n</i> -Пропилциклопропан	9,9,6,4,2	1	353	1.56	0.392	610	615
<i>изо</i> -Пропилциклопропан	9,11,6,4,0	2	340	1.56	0.411	580	575
1,1-диметилциклопропан	7,9,4,0	3	333	1.58	0.104	444	459
1,2-диэтилциклопропан	11,11,9,7,3,1	2	333	1.54	1.67	687	695
1,1,2,2-тетраметилциклопропан	11,15,12,4,0,0	2 6	333	0 1.54	0.94 0.50	635 580	621
Циклопентан	5,5,5,5	0	333	2.62	0.432	567	569
Метилциклопентан	7,7,7,7,2	1	333	2.38	0.925	634	629
Этилциклопентан	9,9,9,9,4,2	1	333	2.20	2.75	733	736
1,1-диметилциклопентан	9,11,9,9,3,0	3	333	2.20	1.39	670	675
1,2- диметилциклопентан, <i>цис</i>	9,9,10,9,4,1	2	333	2.20	2.13	709	723
1,2- диметилциклопентан, <i>транс</i>	9,9,10,9,4,1	3	333	2.20	1.53	679	691
<i>n</i> -Пропилциклопентан	11,11,11,11,6,4,2	1	333	2.10	8.04	832	832
<i>n</i> -Бутилциклопентан	13,13,13,13,8,6,4,2	1	333	2.04	23.3	933	930
1-Метил-1- <i>n</i> -пропилциклопентан	13,15,15,15,8,4,2,0	3	333	2.04	15.4	894	884

Молекула	Вектор длин межатомных маршрутов, $\{b_k\}$	Число удаленных связей, $s_1$	$T, K$	Показатель не-свободы, $\rho$	Константа Генри, $K, \text{мкм}$	Индексы	
						Ковача	
						теор.	эксп.
Циклогексан	6,6,6,6,6	0	343	3.00	1.18	686	667
Метил-циклогексан	8,8,8,8,8,2	1	343	2.66	2.35	751	731
Этил-циклогексан	10,10,10,10,10,4,2	1	343	2.40	6.29	846	840
1,1-Диметил-циклогексан	10,12,10,10,10,4,0	3	343	2.40	3.44	787	793
<i>n</i> -Бутил-циклогексан	14,14,14,14,14,8,6,4,2	1	353	2.12	30.2	1044	1029
Циклогептан	7,7,7,7,7,7	0	353	3.32	2.85	803	804
Метил-циклогептан	9,9,9,9,9,9,2	1	353	3.00	5.51	869	869
Этил-циклогептан	11,11,11,11,11,11,4,2	1	373	2.68	6.94	969	973
Циклооктан	8,8,8,8,8,8,8	0	353	3.58	8.46	913	925
Метил-циклооктан	10,10,10,10,10,10,10,2	1	393	3.32	4.69	1001	999
Циклононан	9,9,9,9,9,9,9,9	0	393	3.76	6.31	1035	1049
Циклодекан	10,10,10,10,10,10,10,10,10	0	393	3.88	14.7	1136	1147
Циклоун-декан	11,11,11,11,11,11,11,11,11,11	0	393	3.94	32.7	1232	1235
Циклодо-декан	12,12,12,12,12,12,12,12,12,12,12	0	393	3.96	70.9	1327	1326
Метилцикло-додекан	14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,14,2	1	393	3.94	146	1416	1379

**Априорный расчет адсорбции по топологии молекул**

А.М.Долгоносков

Развит метод априорного расчета констант Генри и хроматографических индексов удерживания для молекул углеводородов с учетом их строения, определяемого матрицей длин межатомных маршрутов. Рассмотрены особенности адсорбции разветвленных и циклических алканов на шероховатых адсорбентах, применяемых в хроматографии в качестве жидких неподвижных фаз. Впервые показано, что адсорбция циклических молекул сопровождается ограничением их свободы движения, связанным с нанизыванием циклов на выступы поверхности адсорбента. Результаты априорных расчетов с высокой точностью согласуются с данными газохроматографических экспериментов на неполярных фазах по широкому кругу алкилзамещенных циклоалканов.

*A Priori* Evaluation of Adsorption from Topology of Molecules

Anatoly M. Dolgonosov