

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ**

© 1998 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 29.07.97 г.

Предложен метод априорного расчета хроматографических индексов удерживания для разветвленных молекул углеводородов. Результаты расчетов сопоставлены с данными экспериментов.

Существуют тонкие различия в адсорбции молекул-изомеров, обусловленные стерическими эффектами. Известно [1], что разность индексов Ковача для изомеров x и y линейно связана с величиной

$$h = \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} a_k^x \ln a_k^x - \sum_{k=1}^{n-1} a_k^y \ln a_k^y \right\} / \sum_{k=1}^{n-1} a_k^x, \quad (I)$$

$$\sum_{k=1}^{n-1} a_k^x = \frac{n(n-1)}{2} = \sum_{k=1}^{n-1} a_k^y,$$

где a_k^x (a_k^y) – количество k -членных ломаных в молекуле x (y), $1 \leq k \leq n-1$, n – число атомов в молекуле (число звеньев ломаной). Этот эмпирический факт может быть объяснен с позиций теоретического подхода, развитого в работах [2–4]. Ниже на его базе дан вывод выражения, с помощью которого производится расчет индекса Ковача по структурной формуле молекулы.

Индексы Ковача определяются как

$$I = 100 \left(n + \ln \frac{K_I}{K_n} / \ln \frac{K_{n+1}}{K_n} \right),$$

где $K_n < K_i < K_{n+1}$ – константы Генри, I – индекс Ковача молекулы, n – индекс n -алкана, содержащего n атомов углерода. В работах [2, 3] предложен способ расчета константы Генри (K_i , где i – тривиальный индекс молекулы), который наиболее прост в случае адсорбции предельных углеводородов на однородном адсорбенте (например, графите):

$$K_i = \frac{A \rho_i \exp X_i}{X_i^{1/2}}. \quad (1)$$

$$X_i = -Q_i(U_0/RT + 1/2), \quad (2)$$

$$\rho_i = \frac{(\pi/\alpha)^{1/2} Q_i^{1/2}}{2 + 2F_i} \quad (3)$$

где A – константа, пропорциональная ван-дер-ваальсовому размеру атомов адсорбента, для графита $A = 0.336(\pi/6)^{1/2}$ нм = 1.00×10^{-4} мкм, R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; U_0 – потенциальная энергия системы, выбранной в качестве стандартной (для равновесного взаимодействия атома C(sp^3) с поверхностью графита $U_0/R = -877$ К); α – степень однородности адсорбента (для графита $\alpha \approx 1$); Q_i – обобщенный заряд молекулы (характеристика межмолекулярного взаимодействия) [2–4], для предельных углеводородов

$$Q_n = \left(\frac{3n+1-s}{2} \right)^{3/4} = 0.5946(3n+1-s)^{3/4}, \quad (4)$$

где n – число атомов углерода, s – число заслоненных от адсорбента атомов водорода (эквивалентное название числа s – число удаленных простых связей), которые определяются из условия [4]: расстояние атома водорода адсорбированной молекулы от адсорбента должно превышать ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода, т.е. $r_H > 0.34$ нм. (Возможны различные варианты выполнения этого неравенства в жестких молекулах. Например, следует считать удаленными: 1) вертикальную CH-связь, идущую от атома углерода, отстоящего от адсорбента не менее, чем на 0.06 нм (пример – метиновая CH-связь молекулы изобутана, $s = 1$); 2) CH-связи углерода, расположенного на конце вертикальной CC-связи (пример – CH-связи одного из метилов молекулы неопентана, $s = 3$)); F_i – стерический фактор молекулы.

В работе [3] были получены выражения для стерического фактора жестких молекул. В случае короткой молекулы работает принцип динамического подобия адсорбции малых частиц; среднее расстояние частицы от поверхности адсорбента зависит от характеристик только этой частицы. Иными словами, уравнение (3) имеет место не только для всей молекулы i , но и для ее частей (атомов j). Отсюда, а также из выражения

для координаты центра масс молекулы следует соотношение

$$F_i = \left(\sum Q_j^{4/3} \right)^{3/8} / \sum \frac{\mu_j Q_j^{1/2}}{F_j}, \quad (5)$$

где μ_j – отношение массы атома к массе молекулы, $\sum \mu_j = 1$.

Выражение (5) показывает, что стерический фактор коротких молекул не связан с их структурой, и если бы в этот класс входили разветвленные молекулы, то различие в их строении никак не отражалось бы на их адсорбции. Однако в работе [3] показано, что к коротким относятся лишь молекулы алканов короче бутана, для которых изомеров не существует. Итак, случай коротких молекул не включает рассмотрение разветвленных молекул. С другой стороны, там же предложена удобная при рассмотрении длинных молекул-цепей асимптотическая модель жесткой ломаной, связывающая стерический фактор n -звенной молекулы с ее длиной (точнее, с числом изломов молекулы: $z = n - 2$):

$$F_i = \exp\left(-\frac{n-2}{c}\right), \quad (6)$$

где c – персистентная длина цепи [5]. Выражение (6) выведено для линейной молекулы с учетом равноправия конформаций, получающихся из произвольного ее конформера путем процедуры “заторможенного вращения” по связям молекулы. Для этой цели молекулу характеризуют телом, образованным ее конформерами, имеющими общий начальный сегмент. Большой вклад в выражение (5) массивных атомов оправдывает рассмотрение в модели жесткой ломаной только каркаса молекулы, состоящего из массивных атомов. Выражение (6) верно и для молекулы, образованной несколькими длинными цепями. Если же части молекулы малы, то следует усреднять произведения их стерических факторов по всем конформациям (числом N) – подобно тому, как поступают при определении функции Грина макромолекулы [5]:

$$F_i = N^{-1} \sum (F_1 \cdot \dots \cdot F_k), \quad (7)$$

где $1, \dots, k$ – обозначение частей, из которых состоит молекула. Стыковка выражений (5) и (6) с помощью формулы (7) позволила определить в работе [3] персистентную длину для алканов: $c = 4/\ln 2$.

Рассмотрим процесс проявления структуры молекулы при ее взаимодействии с адсорбентом, известный по факту адсорбционного хроматографического разделения молекул с различной структурой. Развиваемый подход использует положение работы [3] о том, что каждая точка выпуклой части ван-дер-ваальсовой поверхности

молекулы с равной вероятностью соударяется с плоским адсорбентом. Там же при выводе выражения для стерического фактора жесткой ломаной были рассмотрены корреляции движений атомов в молекуле. В результате было получено, что корреляции экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы (подробное обсуждение см. в [5]). 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 определяют возможности обсуждаемого процесса проявления структуры молекулы. Для молекулы, состоящей из n атомов, матрица длин межатомных маршрутов симметрична относительно диагонали (состоящей из нулей) и поэтому может быть заменена треугольной полуматрицей (без указанной диагонали), содержащей $n(n-1)/2$ элементов. Пример такой матрицы для трехлучевой звезды – молекулы 3-этилпентана дан ниже:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 & 2 & 3 & 0 & 1 \\ 4 & 3 & 2 & 3 & 4 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \\ 4 & 3 & 2 & 1 \\ 3 & 2 & 1 & 2 & 3 \\ 4 & 3 & 2 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix}$$

Нетрудно убедиться в том, что, в согласии с правилами построения изомеров, полуматрица длин межатомных маршрутов однозначно характеризует любые структурные изомеры, представляемые планарными деревьями. Это наблюдение было использовано в работе [1] для получения величины h по формуле (I) как функции количества информации, заложенной в структуре молекул, однако, не был указан механизм ее влияния на адсорбцию.

Между тем, ясно, что в случае короткого маршрута между последовательно сталкивающимися с адсорбентом атомами импульс, приобретаемый отталкивающимся атомом, будет меньше, чем в случае длинного маршрута: ведь в следующий момент времени следует столкновение с адсорбентом атома “на короткой сцепке”. Следовательно, случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, способствуют адсорбции в большей мере, чем случаи с длинными межатомными маршрутами. Взяв большую выборку столкновений молекулы с адсорбентом, получим $n - 1$ групп, различаю-

шихся корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: первая группа – для межатомного маршрута длиной в одну связь, вторая – в две связи, ..., k -я – в k связей ($1 \leq k \leq n-1$). Если все атомы принадлежат выпуклой поверхности молекулы, то, согласно приведенному выше постулату, частота встречи k -й группы равна количеству (a_k) элементов величиной k треугольной матрицы межатомных расстояний. Для линейных n -звенных молекул получим

$$\{a_k\} = \{n-1, n-2, \dots, 2, 1\} \equiv \{n-k\}.$$

Для примера молекулы 3-этилпентана имеем $\{a_k\} = \{6, 6, 6, 3, 0, 0\}$. Обратим внимание на то, что среди чисел $\{a_k\}$ для разветвленной молекулы обязательно есть нули. Их число, равное количеству звеньев, перенесенных из цепи линейного изомера в ответвления, обозначим s_0 (в примере $s_0 = 2$).

Введем функцию векторного аргумента:

$$P(\{a_k\}) = N!/(n-1) \prod_{k=1}^{n-1} a_k!, \quad (8)$$

где

$$N = \sum_{k=1}^{n-1} k = \sum_{k=1}^{n-1} a_k = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (9)$$

Разность логарифмов величин $P(\{a_k\})$ для двух изомеров пропорциональна (с учетом приближенного соотношения Стирлинга) величине h в формуле (1).

Выражение (8) имеет смысл топологической характеристики структуры молекулы. Такую же роль, согласно формулам (1)–(3), играет при описании адсорбции стерический фактор молекулы. Следовательно, между указанными величинами существует связь. В приложении к проблеме вычисления стерического фактора молекулы по характеристикам ее частей следует учитывать, что компоненты вектора $\{a_k\}$ могут зависеть от формы соприкасающихся поверхностей – молекулы и адсорбента – ведь рассмотрению подлежат лишь те маршруты, концы которых могут касаться адсорбента. Например, в случае плоского адсорбента концы рассматриваемых маршрутов должны лежать на выпуклой части поверхности молекулы. Подробно этот вопрос будет обсужден ниже.

Будем исходить из следующих математических соотношений:

$$P_0 \equiv 2^{-n^2/4} \approx \left[\frac{n(n-1)}{2} \right]! / (n-1)^{(n-1)/2} \prod_{k=1}^{n-1} k! = \\ = P(\{n-k\}) \quad (10)$$

$$\prod_{k=1}^{n-1} k! \leq \prod_{k=1}^{n-1} a_k \quad (11)$$

Доказательство соотношения (11) основано на равенстве (9), неравенство для натуральных чисел

$$(a+b+\dots+c)! \geq a \cdot b! \cdot c$$

вытекающем из свойств мультиномиальных коэффициентов, а также на легко проверяемом утверждении (принимаемом здесь без доказательства): любое из $n-1-s_0$ натуральных чисел a_k является либо одним из чисел $k = 1, 2, \dots, n-1$, либо суммой нескольких из них, участвующих в представлении чисел a_k по одному разу. Заменив несовпадающие с a_k числа a, b, c, \dots из $\{k\}$ на их суммы и нули, получим наборы $\{a_k\}$, удовлетворяющие (11). (Вектор $\{6, 6, 6, 3, 0, 0\}$, полученный выше для молекулы 3-этилпентана, представляется числами $\{6, 5, 4, 3, 2, 1\}$ следующим образом: $\{6 = 6, 6 = 5 + 1, 6 = 4 + 2, 3 = 3, 0, 0\}$.)

Представив величину $\ln(2P_0)$ в виде

$$\ln(2P_0) = -(n-2)(n+2) \frac{\ln 2}{4} = -(n+2) \frac{n-2}{c}$$

найдем согласно формулам (6), (8)–(10) для линейной молекулы n -алкана:

$$F_{n(\text{lin})}^{n+2} \approx 2P(\{n-k\}) \quad (12)$$

Для $5 \leq n \leq 20$ в выражение (12) можно ввести поправку, обеспечивающую большую точность (среднеквадратичное отклонение составляет менее 1%):

$$\ln F_{n(\text{lin})} = \frac{\ln(2P(\{n-k\}))}{n+2} - \frac{\ln 2}{216}(n-4)(n-16). \quad (13)$$

Обобщим формулу (12) на случай разветвленных молекул, подставив $P(\{a_k\})$ вместо $P(\{n-k\})$. Учтем также, что разветвленная молекула короче своего линейного изомера, введя параметр, равный производной числа изломов z (согласно (6), $z = -c \ln F = -4 \ln F / \ln 2$) по параметру s_0 в точке $s_0 = 0$:

$$\beta = \frac{\partial z}{\partial s_0} \Big|_{s_0=0}$$

Величина β есть изменение числа изломов длинной линейной молекулы при переносе одной связи из ее “ствола” в ответвление. Так как короткие ответвления длинной молекулы не оказывают существенного влияния на форму образованного ее конформерами тела, то смысл этой процедуры – в удалении одного сегмента ломаной, т.е. в уменьшении на единицу числа изломов. Из этого следует, что $\beta = -1$. Масштабом экспоненциального застуживания корреляций для цепной молекулы служит персистентная длина (c), поэтому длинными

Рассчитанные (I^r) и экспериментальные (T^o) [6] значения индексов Ковача для изоалканов

Молекула	$\{a_k\}$	$F_i(14)$	s	$Q_i(4)$	$K_i, \text{ мкм (1)-(3)}$	I^r	T^o
Бутан (Bu)	321	0.74 (0.71)	0	4.071	1.12 (1.16*)	400	
Пентан (Pn)	4321	0.61	0	4.757	6.33	500	
Гексан (Hx)	54321	0.50	0	5.411	33.4	600	
Гептан (Hp)	654321	0.42	0	6.040	166.5	700	
Октан (Os)	7654321	0.35	0	6.648	790.1	800	
Изопентан	4420	0.59	1	4.532	3.87	472	475
Неопентан	4600	0.48	3	4.071	1.62	421	411
2-MePn	55320	0.49	1	5.196	20.9	572	570
3-MePn	55410	0.45	1	5.196	22.6	577	583
2,2-diMeBu	57300	0.40	3	4.757	9.22	523	535
2-MeHx	664320	0.41	1	5.833	106.3	672	667
3-MeHx	665310	0.37	1	5.833	116.1	678	676
3-EtPn	666300	0.36	1	5.833	119.0	679	687
2,2-diMePn	684300	0.34	3	5.411	48.3	623	625
2-MeHp	7754320	0.34	1	6.447	509.0	772	764
3-MeHp	7764310	0.31	1	6.447	564.0	778	774
4-MeHp	7765210	0.29	1	6.447	591.0	781	767
3-EtHx	7775200	0.29	1	6.447	603.0	783	774
2,2-diMeHx	7954300	0.29	3	6.040	237.0	723	720

Примечание. В скобках указаны значения, полученные при расчете стерических факторов F_i по формуле (6). Обозначения: Me, Et – соответственно метил-, этил-; $\{a_k\}$ – вектор маршрутов, s – число удаленных связей, Q_i – обобщенный заряд, K_i – константа Генри.

можно считать участки молекулы длиной в несколько c . Для $s_0 \ll c = 4/\ln 2$ получим

$$\ln F_i = \frac{\ln(2N!/\prod a_k!) - N \ln(n-1)}{n+2} + \frac{\ln 2}{4} s_0 - \frac{\ln 2}{216} (n-4)(n-16) \quad (14)$$

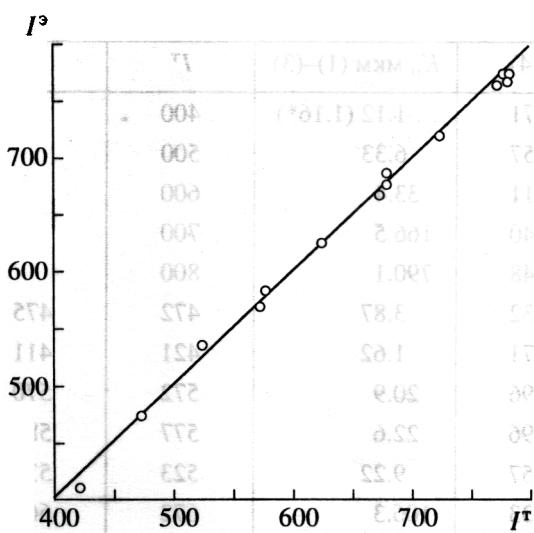
Формула (14) верна и для линейной молекулы: подстановка ее характеристик $\{a_k\} \equiv \{n-k\}$ и $s_0 = 0$ приводит к формуле (13) и эквивалентному ей выражению (6). Учитывая малость члена с s_0 , согласно неравенству (11), имеем, что стерический фактор разветвленной молекулы не больше стерического фактора ее линейного изомера.

Очевидно, что у линейной молекулы нет таких атомов, которые не могут касаться плоского адсорбента. Напротив, некоторые атомы разветвленных изомеров не могут принадлежать выпуклой части поверхности молекулы. Поскольку условием учета того или иного маршрута в формуле (14) является возможность касания его концевыми атомами поверхности адсорбента, стерический фактор молекулы, вообще говоря, будет раз-

личным в зависимости от того, адсорбирована она на плоском или на “шероховатом” адсорбентах.

Определим “идеально шероховатый” адсорбент как адсорбент, который одинаково легко может соприкасаться с любым атомом молекулы. Примерами таких адсорбентов в определенной степени могут служить так называемые жидкие неподвижные фазы, применяемые в хроматографии.

Так как плоский адсорбент не “чувствует” атомы, лежащие на вогнутой поверхности молекулы, при адсорбции на плоском адсорбенте стерические факторы изомеров одинаковы (максимальны) и определяются по формуле (13) или по эквивалентной ей формуле (6). В случае же адсорбции на идеально шероховатом адсорбенте следует использовать формулу (14), согласно которой структурные различия изомеров проявляются сильнее всего. Очевидно, свойства реальных адсорбентов лежат между указанными идеализациями: изгибы поверхности мелких молекул могут быть “не замечены” с помощью более крупных элементов шероховатых адсорбентов, и наоборот – шероховатость адсорбентов может



Сравнение рассчитанных (I^c) и полученных экспериментально (I^e) индексов удерживания изоалканов, приведенных в таблице. Расчеты проводились по формулам (1)–(4), (14) для однородного идеально шероховатого адсорбента. Неподвижной фазой в экспериментах служил сквалан [6].

оказаться не достаточной для проявления внутренних участков крупных молекул.

В таблице рассмотрены примеры расчетов индексов удерживания алканов на однородных идеально шероховатых адсорбентах (использованы

характеристики графита, за исключением плоской поверхности) в сравнении с экспериментальными данными [6] (сквалан, $T = 313$ К). Соответствие расчетных результатов эксперименту наглядно демонстрируется на рисунке.

В заключение отметим, что предлагаемый здесь простой подход дает удовлетворительные априорные оценки характеристик удерживания. Имеющиеся небольшие отклонения от опытных данных связаны с использованными идеализациями и приближениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33338а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Papazova D., Dimov N., Bonchev D. // J. Chromatogr. 1980. V. 188. P. 297.
2. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 1994. Т. 338. С. 39.
3. Долгоносов А.М., // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
4. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул, М.: Наука, 1989. 344 с.
6. Богословский Ю.Н., Анваэр Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник / Госстандарт. ГСССД. М.: Издательство стандартов, 1978. 192 с.