

УДК 541.183

## **Метод добавочного вектора маршрутов для расчета стерического фактора гетероатомных молекул при описании адсорбции**

А.М.Долгонос

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского*

*Российская академия наук*

Характеристика ван-дер-ваальсовой формы молекулы, используемая при описании адсорбции, — стерический фактор определяется с помощью вектора длин межатомных маршрутов, найденного для ориентированного графа, соответствующего структуре однородной по связям молекулы. Для неоднородной молекулы разработан метод добавочного вектора, имеющего характерный для однотипных изомеров набор компонент («слово»). Суммирование добавочного вектора и вектора длин межатомных маршрутов приводит к описанию стерического фактора геометрических изомеров непредельных углеводородов, что проиллюстрировано на примерах.

Средством для исследования ван-дер-ваальсовых характеристик молекул может служить процесс адсорбции, а удобным методом, где используется этот процесс, является газовая хроматография [1]. По характеристике хроматографического удерживания молекулы легко определить важнейшую характеристику адсорбции — константу Генри, связь которой с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия и формой молекулы в ряде случаев достаточно изучена.

В работах [2-5] найдены связи адсорбционных характеристик молекул с их структурой, которые подразделяются на энергетические и стерические.

Потенциальная энергия жесткого молекулярного фрагмента определяется через энергии составляющих его атомов по степенному закону. Энергия нежестко связанных фрагментов аддитивна. Теплоемкость адсорбированной молекулы определяется из закона равномерного распределения, причем число степеней свободы молекулы определяется не по числу атомов,

а по параметру, пропорциональному энергии взаимодействия – обобщенному заряду молекулы [2,3]. Показано, что адсорбция циклических молекул сопровождается ограничением их свободы движения, связанным с нанизыванием циклов на выступы поверхности шероховатого адсорбента [6].

Влияние формы молекулы на ее адсорбцию следует из *постулата формы*, согласно которому плотность вероятности соударения с плоским адсорбентом одинакова для всех точек выпуклой поверхности молекулы [4,5]. Напомним определение *стерического фактора* молекулы – исследуемой здесь характеристики формы молекулы: стерический фактор неполярной молекулы равен среднему косинусу двугранного угла, образуемому главным сечением адсорбированной молекулы с плоским однородным адсорбентом. Под главным сечением понимается максимальное по площади сечение тела молекулы плоскостью, проходящей через центр масс. С применением постулата формы в [4] было доказано, что для эллипсоида общего типа стерический фактор равен удвоенному отношению площади главного сечения к площади поверхности эллипсоида. Следствиями этой теоремы являются выражения для стерического фактора молекул, описываемых моделью жесткой ломаной, шаро-игловой моделью коротких молекул и др.

Под *однородными* молекулами подразумеваются идеальные объекты, состоящие из одинаковых атомов, соединенных одинаковыми связями. К ним, если иметь в виду стерический фактор, наиболее близки углеродные остовы молекул насыщенных углеводородов, поскольку обычно влиянием атомов водорода на ван-дер-ваальсовскую форму молекулы можно пренебречь. Для расчета стерического фактора (т.е. характеристики формы) однородных молекул, необходимого в свою очередь для расчета константы Генри, весьма эффективным оказался метод, основанный на представлении молекулы ориентированным графом и получении количественной информации о нем в виде вектора длин межатомных маршрутов [7]. Этот

метод позволил успешно провести априорный расчет индексов Ковача для широкого круга линейных, разветвленных и циклических углеводов [6,7]. Форма *неоднородных* молекул — молекул, содержащих разные по природе атомы (водород не рассматривается) или связи, не в полной мере описывается указанным методом. Так, модель однородного графа не способна учесть влияние на форму непредельного углеводорода положения двойной связи и определяемой ею цис- или транс-конформации. Решить эту проблему позволяет предлагаемый ниже метод, который назовем методом добавочного вектора маршрутов, заключающийся в суммировании вектора, найденного для однородного графа, и вектора, характеризующего замену простой связи на кратную, или атома углерода на другой атом. Важность разработки метода добавочного вектора маршрутов состоит в том, что он в принципе способен стать универсальным приемом формального описания ван-дер-ваальсовых характеристик произвольных химических молекул.

### **Описание формы однородных молекул**

Процесс проявления структуры молекулы при ее взаимодействии с адсорбентом известен по факту адсорбционного хроматографического разделения молекул с различной структурой. В основе вывода выражения для стерического фактора жесткой ломаной в [4] лежит тот факт, что корреляции движения атомов экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы [8]. 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. Для того, чтобы описать молекулярные структуры, содержащие циклы, представим их в виде ориентированных графов. Каждое

ребро такого графа имеет внешний обвод (например, слева) по ходу движения. Завершается обход графа в исходной вершине после прохождения всех ребер. Маршруты между вершинами не должны проводиться против стрелок и содержать циклы. Производится подсчет разных маршрутов единичной, двойной и т.д. длины и составляется вектор  $\mathbf{b}$ , содержащий в качестве 1-й компоненты,  $b_1$ , число единичных маршрутов, 2-й — маршрутов двойной длины и т.д. Очевидно, что для такой методики «оцифровки» графа нумерация вершин не имеет значения. Для молекулы 3-этилпентана, например, имеем:  $\{b_k\} = \{12, 12, 12, 6, 0, 0\}$ . 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. Методика определения вектора  $\mathbf{b} \equiv \{b_k\}$  позволяет однозначно описывать не только разветвленные структуры, но и графы, содержащие простые циклы. Например, вектор  $\{b_k\}$  для молекулы 1-этил-2-метил-циклопропана равен  $\{9, 9, 7, 4, 1\}$ .

### ***Связь вектора маршрутов однородной молекулы с ее адсорбцией***

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 ( $1 \leq k \leq n-1$ ). Очевидное **следствие** вытекает из *постулата формы*:

Если все атомы принадлежат выпуклой поверхности молекулы, то *частота встречи  $k$ -й группы пропорциональна компоненте  $b_k$  вектора длин межатомных маршрутов*. Имеет место **теорема**:

*Сумма компонент вектора  $\mathbf{b}$  для односвязных<sup>1</sup> циклических графов, как и для ациклических графов, равна*

---

<sup>1</sup> Связность ориентированного графа, определяемого данной выше методикой, нарушается при отсутствии возможности обхода всех вершин графа с возвратом в исходную вершину. Односвязным является граф, связность которого нарушается при удалении любого ребра.

$$\sum_k b_k = n(n-1) \quad (1)$$

Ее доказательство следует из возможности однозначного представления множества маршрутов между вершинами графа матрицей-турниром. Число ненулевых элементов матрицы  $n \times n$  с нулевой диагональю как раз и составляет сумму, данную слева в соотношении (1). Для многосвязных графов – структур со смежными циклами — также существует алгоритм (здесь мы его не даем), позволяющий описать топологию графа вектором маршрутов с соблюдением соотношения (1).

Таким образом, согласно сделанным выше утверждениям для молекулярных структур, представимых односвязными графами, *вероятность того, что между двумя последовательно сталкивающимися с адсорбентом атомами длина маршрута составляет  $k$  связей, равна  $b_k / n(n-1)$*  (назовем эту вероятность кратко «парной» вероятностью).

Количество информации о структуре молекул, отображаемое вектором длин межатомных маршрутов, 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*. Этот вывод имеет количественное выражение:

$$\ln F = \frac{\sum_{k=1}^{n-1} \ln k! - \ln \Gamma(b_k / 2 + 1)}{n + 2} + \frac{(s_0 - n + 2) \ln 2}{4} \quad (2)$$

где  $F$  – стерический фактор – параметр, которому обратно пропорциональна величина адсорбции;  $n$  – число атомов в молекуле;  $\Gamma(x)$  — гамма-функция Эйлера;  $s_0$  — число нулевых компонент вектора  $\{b_k\}$ . Менее точный вариант формулы (2), пригодный для  $4 < n < 20$  (ошибка около 1%), выведен и

проверен в [7] для линейных и разветвленных алканов, а в [6] — для циклических молекул.

### **Описание формы неоднородных молекул**

В общем случае, вектор  $\mathbf{b}$  графа, описывающего неоднородную по связям молекулу, например, молекулу **непредельного углеводорода**, может быть представлен как сумма вектора  $\mathbf{p}$  однородной по связям молекулы, у которой вместо кратных связей — простые, и добавочного вектора  $\mathbf{o}$  — характеристики кратных связей. Сумма компонент вектора  $\mathbf{b}$  равна аналогичной сумме для вектора  $\mathbf{p}$ , так как единственной причиной нарушения равенства (1) являются смежные циклы, которые в операции (виртуальной) замены кратных связей простыми не претерпевают изменений. Отсюда следует, что сумма компонент добавочного вектора должна равняться 0. Первая компонента вектора  $\mathbf{o}$  равна 0, так как полное число ребер графа при замене кратной связи на простую не меняется. Атомы при кратной связи притягиваются к адсорбенту сильнее других, что сказывается на распределении парной вероятности столкновений с адсорбентом: так, если столкновения пары атомов сопровождаются сближением кратной связи с адсорбентом, то вероятность растет, и наоборот — снижается при последовательности столкновений, при которой кратная связь удаляется. Для большинства ситуаций сближение и удаление кратной связи взаимно компенсируются (это становится очевидным, если учесть симметрию последовательных столкновений по отношению к обращению знака времени). Рассмотрим в случае линейных молекул маршрут максимальной длины для цис-изомера непредельного углеводорода. При обходе соответствующего графа найдем, что такой маршрут имеет два варианта: в первом он проходит по вогнутой стороне, а во втором — по выпуклой стороне молекулы. Существование двойной связи где-то в середине молекулы приводит к практической неосуществимости подхода молекулы вогнутой стороной к поверхности адсорбента, то есть вместо двух

возможных маршрутов реализуется только один (последняя компонента его добавочного вектора  $o_{n-1} = -1$ ). Для транс-изомера найдем, напротив, что оба варианта максимального маршрута равновероятны ( $o_{n-1} = 0$ ). Наличие положительных компонент в векторе  $o$  обусловлено повышенной вероятностью контакта с адсорбентом для атомов двойных связей. Эта причина не связана с какой-либо конформацией молекулы, а потому существенна не только для цис-изомеров (например, чтобы скомпенсировать отрицательные компоненты), но и для описания транс-изомеров. Далее заметим, что участок молекулы, содержащий цепь из  $n-m-1$  простых связей и двойную связь, находящуюся в  $m$ -положении ( $m \leq n/2$ ), одинаков для цис- и транс-конформеров. Поэтому  $(n-m)$ -тые компоненты векторов  $o$  (т.е.  $m$ -тые справа компоненты) у них одинаковы. Числа маршрутов длиной менее  $n-m-1$  связей, полученные по методике для однородных графов, правильно отражают распределение парных вероятностей, так как здесь последовательность столкновений, при которой кратная связь удаляется от адсорбента, полностью нейтрализуется обратной последовательностью. Это означает, что первые  $n-m-2$  компонент вектора  $o$  равны нулю. Вектор  $o$  вносит локальное искажение в вектор  $p$  для однородной молекулы. Характеристикой мощности такого искажения служит полусумма модулей компонент вектора  $o$  (обозначим ее как  $o$ ). Эта величина тем меньше, чем больше значение  $m$ . Действительно, из-за экспоненциального характера затухания корреляций между атомами в зависимости от длины соединяющей их цепочки связей неоднородность графа тем слабее сказывается на стерическом факторе (который равен среднему косинусу угла между концевыми связями молекулы [4]), чем дальше кратная связь от концов молекулы. В соответствии с персистентной длиной, найденной в [4,5], корреляции в алкильной цепи убывают вдвое на длине в 4 связи. Отсюда следует, что величина  $o$  минимальна для  $m \geq 4$ , и растет при росте величины

$4-m$  ( $2 \leq m \leq 4$ ). Предположим, что скорость роста  $o$  минимальна — с шагом 1, и составим таблицу:

$m$	4	3	2
$o$	0, 1	2	3, 4

Величины, разделенные запятой, относятся к транс- и цис-изомерам. Из-за различия векторов  $o$  для этих конформаций в последней компоненте величина  $o$  обычно больше для цис-изомера. Согласно сказанному выше,  $o = \{0, \dots, 0\}$  для транс-алкенов-4 и  $\{0, \dots, 0, 1, -1\}$  для цис-алкенов-4. Для алкенов-3 цис-конформации соответствует вектор  $o = \{0, \dots, 0, 2, -1, -1\}$ , а так как  $m$ -тые с конца компоненты этого вектора для обеих конформаций одинаковы, то транс-алкенам-3 отвечает  $o = \{0, \dots, 0, 2, -2, 0\}$ ; для алкенов-2 найдем, что транс-конформации соответствует  $o = \{0, \dots, 0, 3, -3, 0\}$ , а цис- конформации — вектор  $o = \{0, \dots, 0, 4, -3, -1\}$ . Как легко заметить, добавочные векторы одинаковых изомеров молекул разной длины имеют одинаковый набор ненулевых компонент – своего рода «слово», характеризующее изомер.

Итак, перечислим **правила**, одновременное выполнение которых определяет вид добавочного вектора для кратной связи:

- сумма компонент равна 0,
- первые  $n-m-2$  компонент равны 0,
- последняя компонента для цис-(транс-) изомера равна -1 (0),
- $m$ -я компонента с конца одна и та же для обоих изомеров,
- полусумма модулей компонент растет с шагом 1 с ростом величины  $4-m$ .

Для короткой молекулы бутена-2 эти правила вступают в противоречие друг с другом, поэтому для бутенов метод добавочного вектора не работает.

При составлении вектора  $o$  для **алкинов** можно исходить из приблизительного соответствия конформации с тройной связью конформации с двумя последовательными (кумулярованными) двойными связями, находящимися в равной мере в цис- и в транс- конформации. В частности, для алкинов-1 получим близкое по форме представление в виде



молекулы с кумулированными двойными связями в -1 и -2 положениях. Последняя вносит неоднородность, соответствующую смеси равных долей транс- и цис-конформаций при  $m=2$ . В этом случае добавочный вектор молекулы найдем как среднее векторов  $\mathbf{o}$  для цис- и транс- алкинов-2. Такое же усреднение справедливо для вектора  $\mathbf{o}$  алкинов- $m$  при  $m>1$ , но, так как в качестве парной связи по отношению к тройной могут быть взяты как предыдущая, так и последующая простые связи (эта неопределенность соответствует появлению ДПЭ), то центр неоднородности молекулы соответствует  $m$ -й связи. Таким образом, для алкинов-1 и -2 получим одинаковые добавочные векторы:  $\mathbf{o}=\{0,\dots,0,3.5,-3,0.5\}$ ; для алкинов-3:  $\mathbf{o}=\{0,\dots,0,2,-1.5,-0.5\}$ ; для алкинов-4:  $\mathbf{o}=\{0,\dots,0,0.5,-0.5\}$ .

При описании **разветвленных** молекул, содержащих кратные связи, вектор  $\mathbf{o}$  определяется наиболее длинным линейным радикалом с такой связью.

При описании стерического фактора **циклов** было показано [5,6], что они эквивалентны линейным структурам приблизительно с вдвое меньшим числом ребер. Поэтому для малых цикленов вплоть до циклооктена геометрическая изомерия, связанная с двойной связью, отсутствует, и их добавочные векторы равны нулю. Циклононену соответствует пентен-2 с характерными для него «словами» добавочных векторов. Циклоундецену соответствуют одновременно гексен-2 и гексен-3, поэтому их «слова» усредняются (отдельно для цис- и для транс-изомеров) и т.п.

Присутствие в органических молекулах **гетероатомов** – атомов кислорода, азота и т.п. также можно учесть с помощью развитого здесь метода. Сначала рассматриваемый жесткий фрагмент должен быть представлен как однородный граф и для него определяется вектор  $\mathbf{p}$ . Затем, с учетом расположения гетероатома и создаваемых с его участием конформаций, определяется вектор  $\mathbf{o}$ .

### Расчеты и обсуждение результатов

Расчеты проводили по формулам:

$$I=100 \cdot \left( a + \frac{\ln \frac{K}{K_a}}{\ln \frac{K_{a+1}}{K_a}} \right), \quad (3)$$

$$K = \frac{A \rho \exp X}{\sqrt{X}} \quad (4)$$

$$X = -\frac{\Delta u}{RT} = -\frac{U + T \Delta C}{RT}, \quad (5)$$

$$U = QU_0, \quad (6)$$

$$\Delta C = \frac{R}{2}(Q - q), \quad (7)$$

$$q = 2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(2n - b_1)^2}{2\pi}\right) \right] \left[ 1 + \frac{1}{1 + \exp\left(c_2 - 2n + \frac{4}{3}b_1\right)} \right] \quad (8)$$

$$\rho = \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{\pi Q}}{2F}, \quad (9)$$

где:  $K$  – константа Генри адсорбции изучаемой молекулы;  $a$  — индекс  $n$ -алкана, содержащего  $a$  атомов углерода,  $I$  — индекс Ковача молекулы, значение константы Генри которой попадает в интервал между реперными константами  $K_a \leq K \leq K_{a+1}$ ;  $A = d\sqrt{2\pi/gh}$ ,  $g$ ,  $h$  — показатели степеней потенциала Леннарда-Джонса (6,12),  $d$  — ван-дер-ваальсов диаметр атомов адсорбента; для углеродных (углеводородных) адсорбентов  $d = 0.336$  нм,  $A = 1.00 \cdot 10^{-4}$  мкм;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $\Delta u$  — изменение молярной внутренней энергии при адсорбции;  $U$  — потенциальная энергия моля адсорбата в точке равновесия;  $\Delta C$  — изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции [2];  $U_0$  — молярная потенциальная энергия системы, выбранной в качестве стандартной (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 [2,3];  $q$  — число поступательных и вращательных *степеней свободы* движения молекулы, запрещенных в адсорбированном состоянии (за исключением движения перпендикулярно адсорбенту, ограничение которого учтено в первом члене формулы (7) [2,6]); краткое название  $q$  — «показатель несвободы»;  $c_2 = 4$  для циклоалканов и циклоолефинов и  $16/3$  для аренов;  $\rho$  — безразмерное равновесное расстояние между адсорбированной молекулой и плоскостью атомов адсорбента;  $F$  — *стерический фактор* молекулы, который вычисляется по формуле (2).

Расчет **обобщенного заряда** адсорбата общего типа — нежесткой молекулы с делокализованными  $\pi$ -электронами (ДПЭ) производится по формуле [2,4]:

$$Q = \sum_k (V_k/4)^{3/4} + \left( \sum_k 1.41\pi_{dk}/4 \right)^{3/4} \quad (10)$$

где  $k$  — индекс жесткого фрагмента молекулы (ниже рассматриваются только жесткие молекулы – в таких случаях суммирование по  $k$  не требуется);  $\sum \pi_{dk}$  — число ДПЭ в молекуле, образующих жесткую группу. Электронный "объем" жесткого фрагмента определяется по формуле (индекс ' $k$ ' опущен):

$$V = 2(n_1 - s_1) + 4.82(n_2 - s_2) + 7.64(n_3 - s_3) - 1.41\pi_d \quad (11)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  — числа простых, двойных и тройных связей фрагмента,  $s_1, s_2, s_3$  — числа заслоненных от адсорбента атомов, связанных с заслоняющими атомами простыми, двойными и тройными связями, соответственно;  $\pi_d$  — число ДПЭ фрагмента, входящих в жесткую группу; оно связано с симметрией жесткого фрагмента: *число ДПЭ, образующих группу с жесткими связями, равно половине числа  $\pi$ -электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии, проложенный по связям, не равен 0 и*

*содержит не более 1/2 простой связи. Числа заслоненных атомов (или удаленных связей) определяются из правил, сформулированных в [3,5]: в частности, расстояние заслоненного атома водорода адсорбированной молекулы от адсорбента должно превышать ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода.*

Процесс адсорбции рассчитывали для «идеально шероховатого» адсорбента. Идеально шероховатый адсорбент определен в [7] как адсорбент, который одинаково легко может соприкоснуться с любым атомом молекулы. Условием учета того или иного маршрута в формуле (2) является возможность касания его концевыми атомами поверхности адсорбента, что в случае идеально шероховатого адсорбента выполняется для любого маршрута, учитываемого вектором  $\mathbf{b}$ . Такими адсорбентами в определенной степени являются жидкие неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии (например, сквалан), – адсорбентами, поскольку процесс абсорбционного взаимодействия при ничтожно малых количествах сорбата можно рассматривать как адсорбцию молекул меньшего размера на сильно развитой поверхности, образованной более крупными молекулами жидкости.

В качестве данных для расчета подставлены числа атомов углерода ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ), число циклов в молекуле, вектор длин межатомных маршрутов, полученный как сумма  $p$ - и  $o$ - векторов, число заслоненных атомов водорода, число делокализованных  $\pi$ -электронов, температура. Значения первых трех типов параметров (и связанное с ними число атомов водорода) без труда определяются по структурной формуле молекулы. Число заслоненных атомов водорода обычно равно числу метиновых атомов водорода при третичных углеродах или утроенному числу пар алкильных заместителей при четвертичных углеродах. По правилу определения числа ДПЭ для симметричных диенов с сопряженными связями с четным числом атомов

получим 2 ДПЭ, для пентадиена-1,3 — 1 ДПЭ (ось симметрии проходит через центральный атом); для фенила<sup>2</sup> – 1 ДПЭ.

В таблице рассмотрены молекулы непредельных углеводородов: линейных, разветвленных и циклических алкенов, диенов, аренов. Заметим, что экспериментальные данные для геометрических изомеров цикленов различаются сильнее, чем расчетные значения, что вероятно связано с недостаточностью аналогии цикла и линейной ломаной. Использован обширный экспериментальный материал из справочника [9] (для сквалана).

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

---

<sup>2</sup> У бензола вблизи плоской поверхности сохраняется симметрия относительно оси, проходящей через середины противоположных связей; ей соответствует  $\pi_d=3$ . Однако в неоднородном поле шероховатого адсорбента такая симметрия может исчезнуть. Более устойчива симметрия относительно оси, проходящей через атомы; ей соответствует  $\pi_d=1$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. - М.: Химия, 1975.- 384 с.
2. Долгоносов А.М.// *ДАН*.-1994.-Т.338, №6.- С.39-42.
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. Dolgonosov A.M.// *J. Phys. Chem.*, –1998.-V. 102B, No.24.- P. 4715-4730.
6. Долгоносов А.М.// *Журн. физ.химии*.- 1998.-Т.72, №7.- С.1281-1285
7. Долгоносов А.М.// *ДАН*.- 2001.- Т.377, №4.-С.
8. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., Статистическая физика макромолекул. - М., Наука, 1989, 344 с.
9. 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 [9] по индексам Ковача для адсорбции непредельных углеводородов на сквалане

Молекула	Векторы $p ; o$ (когда $o \neq 0$ )	Вектор $b = p + o$	Числа: засло- нен. атомы Н ( $s_1$ ) / ДПЭ( $\pi_d$ )	$T,$ К	Индексы Ковача	
					теор.	эксп.
Пентен-1		8,6,4,2	0/0	323	481	481
Пентен-2- цис	8,6,4,2; 0,4,-3,-1	8,10,1,1	0/0	323	503	505
Пентен-2- транс	8,6,4,2; 0,3,-3,0	8,9,1,2	0/0	323	495	499
Гексен-1		10,8,6,4,2	0/0	323	582	582
Гексен-2-цис	10,8,6,4,2; 0,0,4,-3,-1	10,8,10,1,1	0/0	323	602	603
Гексен-2- транс	10,8,6,4,2; 0,0,3,-3,0	10,8,9,1,2	0/0	323	595	597
Гексен-3-цис	10,8,6,4,2; 0,0,2,-1,-1	10,8,8,3,1	0/0	323	590	592
Гексен-3- транс	10,8,6,4,2; 0,0,2,-2,0	10,8,8,2,2	0/0	323	589	592
2-Метил- пентен-1		10,10,6,4,0	0/0	323	584	580
3-Метил- пентен-1		10,10,6,4,0	1/0	323	554	551
2-Метил- пентен-2	10,10,6,4,0; 0,3,-3,0,0÷ 0,4,-3,-1,0	10,13.5,3,3.5,0	0/0	323	599	598
Гептен-1		12,10,8,6,4,2	0/0	323	683	682
Гептен-2- цис	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,4,-3,-1	12,10,8,10,1,1	0/0	323	702	702
Гептен-2- транс	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,3,-3,0	12,10,8,9,1,2	0/0	323	695	699
Гептен-3- цис	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,2,-1,-1	12,10,8,8,3,1	0/0	323	691	691
Гептен-3- транс	12,10,8,6,4,2; 0,0,0,2,-2,0	12,10,8,8,2,2	0/0	323	689	687
2-Метил- гексен-2	12,12,8,6,4,0; 0,0,3,-3,0,0÷ 0,0,4,-3,-1,0	12,12,11.5,3, 3.5,0	0/0	323	696	692
3-Метил- гексен-2-цис	12,12,8,6,4,0; 0,0,4,-3,-1,0	12,12,12,3,3,0	0/0	323	699	700

Молекула	Векторы $p$ ; $o$ (когда $o \neq 0$ )	Вектор $b = p + o$	Числа: засло- нен. атомы Н ( $s_1$ ) / ДПЭ( $\pi_d$ )	$T$ , К	Индексы Ковача	
					теор.	эксп.
3-Метилгексен-2-транс	12,12,8,6,4,0; 0,0,3,-3,0,0	12,12,11,3,4,0	0/0	323	694	693
Пентадиен-1,4		8,6,4,2	0/0	323	465	462
Пентадиен-1,3-цис	8,6,4,2; 0,4,-3,-1	8,10,1,1	0/1	323	524	524
Пентадиен-1,3-транс	8,6,4,2; 0,3,-3,0	8,9,1,2	0/1	323	517	515
Гексадиен-1,5		10,8,6,4,2	0/0	323	566	562
Циклопентен		5,5,5,5	0/0	323	544	548
1-Метилциклопентен		7,7,7,7,2	0/0	323	642	645
1-Этилциклопентен		9,9,9,9,4,2	0/0	323	741	747
3-Этилциклопентен		9,9,9,9,4,2	1/0	323	711	714
1,2-Диметилциклопентен		9,9,10,9,4,1	0/0	323	747	743
Циклогексен		6,6,6,6,6	0/0	323	661	673
1-Метилциклогексен		8,8,8,8,8,2	0/0	323	756	763
Циклогептен		7,7,7,7,7,7	0/0	353	786	785
Циклооктен		8,8,8,8,8,8,8	0/0	353	896	895
Циклононен-цис	9,9,9,9,9,9,9; 0,0,0,0,0,4,-3,-1	9,9,9,9,9,13,6,8	0/0	373	1016	1029
Циклононен-транс	9,9,9,9,9,9,9; 0,0,0,0,0,3,-3,0	9,9,9,9,9,12,6,9	0/0	373	1014	1024
Циклоундецен-цис	11,...,11; 0,...,0,3,-2,-1	11,11,11,11,11, 11,11,14,9,10	0/0	393	1219	1223
Циклоундецен-транс	11,...,11; 0,...,0,2.5,-2.5,0	11,11,11,11,11, 11,11,13.5,8.5,11	0/0	393	1218	1214
Бензол		6,6,6,6,6	0/1	373	658	650
Толуол		8,8,8,8,8,2	0/1	373	761	759
1,3,5-Триметилбензол		12,12,12,15, 12,9,0,0	0/1	373	974	968