

---

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**


---

УДК 541.183

**БАРЬЕРЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ  
ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ  
В ОБЛАСТИ НАРУШЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ АДсорБИРОВАННОЙ  
МОЛЕКУЛЫ**

© 2008 г. А. М. Долгонос, А. Г. Прудковский

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии

им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: amdolgo@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2006 г.

Найдено распределение для жесткой и нежесткой форм адсорбированной молекулы. Показано, что процесс нарушения жесткости адсорбированных молекул сопровождается слабым нелинейным эффектом, проявляющимся в зависимости константы Генри от температуры. Предложен метод определения барьера внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы адсорбции молекулы. Определены барьеры вращения по С–С- и С–О-связям для ряда молекул.

Различают заторможенное и реальное внутримолекулярное вращение [1, 2]: первый термин обозначает существование полного набора устойчивых конформаций, получающихся в результате вращения вокруг какой-либо связи, а второй – реальный процесс с вращательной степенью свободы, возникающий при преодолении потенциально барьера, называемого барьером вращения. Преодоление барьера вращения возможно, в частности, у адсорбированной молекулы из-за роста ее внутренней энергии. При появлении у молекулы внутренней вращательной свободы фрагменты располагаются относительно поверхности однородного адсорбента оптимальным с энергетической точки зрения образом, в результате чего энергия адсорбции молекулы резко возрастает. Ниже будет показано, что, несмотря на статистическое сглаживание этого эффекта, *он, в принципе, наблюдаем и, по всей вероятности, представляет собой двумерный фазовый переход второго рода*. В литературе обсуждаемый эффект не идентифицирован. Описание этого довольно тонкого эффекта требует уточнения описания энергии адсорбции по сравнению с традиционными подходами, применяющимися в молекулярно-статистической теории [2.3], что и рассмотрено, в первую очередь, в настоящей работе.

**МЕТОДЫ РАСЧЕТА***Понятие обобщенного заряда молекулярного фрагмента*

Основная идея развиваемого нами подхода заключается в отказе от принципа аддитивности атом-атомных потенциалов, о некорректности

которого при описании энергии жестких молекулярных структур хорошо известно (см., например, [4]). В частности, при использовании аддитивной схемы отсутствует возможность выявления изучаемого здесь эффекта. Для более корректного учета вкладов элементов жестких фрагментов в общую энергетiku нами введено понятие обобщенного заряда молекулы как коэффициента пропорциональности в ее энергии взаимодействия с другой молекулой:

$$U_{12} = q_1 q_2 f(r_{12}), \quad (1)$$

где  $q$  – обобщенный заряд атома или молекулы,  $r_{12}$  – расстояние между частицами.

Обобщенный заряд атома по определению аналогичен (с точностью до функции расстояния) атом-атомному потенциалу взаимодействия данного атома с некоторым эталонным атомом. Различие указанных понятий обусловлено применяемыми для них правилами сумм. Ниже приведено правило сумм для обобщенных зарядов, выводимое из модели многокомпонентного электронного газа, обобщающей модель Томаса–Ферми.

В настоящей работе важно различать два типа одинарных ковалентных связей: жесткие и нежесткие. Под нежесткой связью подразумевается ковалентная связь с нарушенной торсионной (конформационной) жесткостью, т.е. связь, по которой происходит взаимное вращение фрагментов. Из этого определения следует, что нежесткими не могут быть кратные связи и связи, являющиеся ребрами циклов. Представим молекулу общего вида состоящей из трех частей А, В и С, причем первые две связаны жестко, а В и С – нежестко. Обобщенные заряды указанных частей склады-

ваются в обобщенный заряд всей молекулы по следующему закону:

$$q_{AB-C} = (q_A^b + q_B^b)^{1/b} + q_C, \quad (2)$$

где  $b = 4/3$  для области притяжения ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Благодаря использованию закона сложения (2) новая характеристика объектов межатомных (МА) полей – обобщенный заряд не требует эмпирических поправок. Обоснование введения понятия обобщенного заряда, закона сложения (2) и метода расчета межатомных взаимодействий в целом было дано в [5, 6] на базе теории неоднородного электронного газа (метода Томаса–Ферми) [7], развитой в работах [8, 9] на случай многокомпонентного электронного газа.

Выражение для обобщенного заряда через аддитивную характеристику чисел электронов, достигающих рассматриваемой области МА-поля, имеет вид:

$$q \equiv e \left( \sum_{j=1}^N V_j \right)^{1/b} = \left( \sum_{j=1}^N q_j^b \right)^{1/b}, \quad (3)$$

где  $q$  – обобщенный заряд объекта МА-поля – жесткого фрагмента, объединяющего группу из  $N$  объектов (жестких фрагментов) МА-поля с обобщенными зарядами  $q_j$ ;  $V$  – “электронный объем” жесткого фрагмента, равный сумме “объемов” электронов, обуславливающих поляризуемость его атомов (например, электронов, участвующих в связях, и электронов неподеленных пар):

$$V = n_\sigma + n_\pi \sqrt{2}, \quad (4)$$

где  $n_\sigma, n_\pi$  – числа соответствующих электронов [6, 10]. В вычислениях настоящей работы участвуют электронные объемы трех элементов: водорода ( $n_\sigma = 1, n_\pi = 0$ ), углерода ( $n_\sigma + n_\pi = 4$ ) и кислорода ( $n_\sigma + n_\pi = 4$ ).

Вывод закона (3) осуществлен в [5] при условии, что рассматриваемая область МА-поля доступна электронам каждого из  $N$  объектов. Структуру (например, молекулярный фрагмент), объединяющую объекты МА-поля по принципу обобщения электронов, называют *жесткой*. Формула (3) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов).

#### Энергия адсорбции

Энергия адсорбированной молекулы имеет две составляющие: потенциальную энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия и энергию движения, распределенную по поступательным, враща-

тельным и колебательным степеням свободы. Обычно при описании адсорбции важно учитывать не полную энергию молекулы, а лишь ее изменение при изотермическом переходе из свободного в адсорбированное состояние.

Для адсорбента с плоской однородной поверхностью поле описывается только одной координатой – координатой, нормальной к поверхности. В процессе такой адсорбции молекулы происходит преобразование поступательных степеней свободы, нормальных к поверхности адсорбента, в такое же число колебательных степеней свободы для адсорбированного состояния.

Согласно закону равномерного распределения энергии по степеням свободы, в классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный  $(1/2) RT$  (где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура). Колебательная степень свободы дает вдвое больший вклад в полную энергию частицы, чем любая другая (поступательная или вращательная), так как к одинаковому для всех вкладу в энергию за счет квадратичного по импульсу члена у колебательной степени добавляется член, квадратичный по координате [11]. Поэтому при изотермическом переходе в адсорбированное состояние энергия молекулы изменяется меньше чем на величину энергии потенциальной ямы. Разность между изменением полной энергии и энергией потенциальной ямы пропорциональна температуре с коэффициентом, равным изменению теплоемкости при постоянном объеме:

$$W \equiv \Delta E - U_{\min} = \Delta C_V T. \quad (5)$$

С другой стороны, для молекулы как частицы величина  $\Delta E$  – это потенциальная энергия адсорбции. Разложим эту энергию в ряд Тейлора вблизи точки минимума,  $r_m$ :

$$\Delta E = U[r(T)] = U(r_m) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r_m)}{\partial r^2} [r(T) - r_m]^2 + O[(r - r_m)^3], \quad (6)$$

где зависимость потенциальной энергии от температуры осуществляется через среднее расстояние адсорбированной молекулы от адсорбента  $r$ . Пренебрегая членами высшего, чем второй, порядка по малому параметру  $\delta r(T) = r(T) - r_m$  и применяя определение обобщенного заряда (ОЗ) (1), получим

$$\Delta E - U_{\min} \approx A(r_m) q q_A [\delta r(T)]^2, \quad (7)$$

где  $q$  – ОЗ молекулы,  $q_A$  – ОЗ адсорбента. Приравняем правые части (5) и (7) и разделим переменные  $T$  и  $q$ . Тогда

$$\Delta C_V \propto q. \quad (8)$$

Получили, что изменение теплоемкости молекулы при адсорбции пропорционально ее обобщенному заряду.

Опуская подробности дальнейшего вывода, с которыми читатель может ознакомиться, например, в работе [10], приведем выражение для теплоемкости:

$$\Delta C_V = \frac{R}{2} \sum_{j=1}^f \left( \frac{m_j V_j}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4}, \quad (9)$$

где  $m_j = \sum m_i$ ,  $V_j = \sum V_i$  – соответственно масса и электронный объем жесткого фрагмента с индексом  $j$ , индекс  $i$  нумерует его атомы;  $f$  – число жестких фрагментов, составляющих нежесткую молекулу. Из выражения (9) следует, что величина теплоемкости молекулы зависит от жесткости ее связей: максимальное значение соответствует нарушению жесткости по всем ее одинарным связям, не входящим в циклы, а минимальное – отсутствию нежестких связей.

Итак, согласно (1), (5) и (9), изменение полной энергии молекулы при изотермическом процессе адсорбции равно

$$\Delta E = \sum_{j=1}^f V_j^{3/4} \left[ U_{0A} + \frac{RT}{2} m_j^{3/4} / \left( \sum m_i V_i \right)^{3/4} \right], \quad (10)$$

где  $U_{0A}$  – сорбционный потенциал, или стандартная энергия адсорбента. Обратим внимание на отсутствие в выражении (10) явной зависимости от расстояния. Неявно эта зависимость вводится через правило подсчета электронов, участвующих в электронном объеме фрагмента (эффекты экранирования электронов см. [10, 12]). Из (10) следует, что для одинаковых конформаций, одинаково расположенных относительно адсорбента, энергия адсорбции нежесткой молекулы по абсолютной величине *больше* энергии адсорбции жесткой молекулы.

#### Нарушение жесткости адсорбата

При росте температуры значение внутренней энергии жесткого фрагмента становится достаточным для того, чтобы началось вращение по какой-либо связи внутри фрагмента. Тогда исходный фрагмент разбивается на два жестких фрагмента, соединенных нежесткой связью. Нарушение жесткости связи происходит, когда соответствующая часть внутренней энергии молекулы превышает барьер вращения по этой связи. Как было сказано выше, энергия адсорбции полученной нежесткой конформации превышает по модулю энергию адсорбции жесткой молекулы. Вследствие экспоненциальной зависимости константы Генри от энергии адсорбции, система “не-

жесткая молекула – адсорбент” становится доминирующей, что позволяет пренебречь учетом прочих (т.е. жестких) конформаций адсорбированных молекул.

Обусловленная адсорбцией внутренняя энергия первоначально жесткого фрагмента, к которому относится связь, равна  $W = T\Delta C_V$  (см. (5), (9)). При критической температуре, соответствующей равенству этой энергии барьеру вращения вокруг некоторой связи фрагмента, нарушение жесткости происходит только в том случае, когда рассматриваемая связь находится в зоне приложения максимальных сил, т.е. в зоне контакта молекулы с адсорбентом.

Итак, рассмотрение здесь случая приложения *всей* обусловленной адсорбцией внутренней энергии жесткого фрагмента именно к той его связи, которая становится нежесткой, соответствует, главным образом, такому взаимному расположению фрагмента и адсорбента, когда рассматриваемая *связь находится в зоне столкновения* молекулы с поверхностью адсорбента, что является следствием скачка энергии адсорбции (и в еще большей степени – константы Генри) при потере жесткости молекулы. Эти соображения являются своеобразным принципом Дарвина в адсорбции.

При нарушении жесткости связи приходящая на нее энергия должна превышать барьер вращения ( $W_b$ ). В этом случае для внутренней энергии фрагмента, обусловленной адсорбцией, имеем неравенство

$$W > W_b. \quad (11)$$

Следуя одному из возможных алгоритмов расчета фрагментного строения нежесткой молекулы, сначала в рассматриваемой молекуле находят связь с минимальным барьером вращения. Если для заданной температуры неравенство (11) выполняется, то молекула предполагается состоящей из двух фрагментов, связанных между собой нежесткой связью, по которой рассматривали барьер вращения. Рассматривается условие (11) в каждом из фрагментов по отдельности. Процесс дробления молекулы на фрагменты повторяют до тех пор, пока неравенство (11) не нарушится.

Ниже, для определенности, будет рассматриваться только один акт нарушения жесткости молекулы или фрагмента, т.е. *исходное состояние соответствует жесткой молекуле, а конечное – нежесткой молекуле, содержащей два жестких фрагмента*.

Условие (11) служит определением точки  $T_b$  нарушения жесткости:

$$T_b = W_b / \Delta C_V. \quad (12)$$

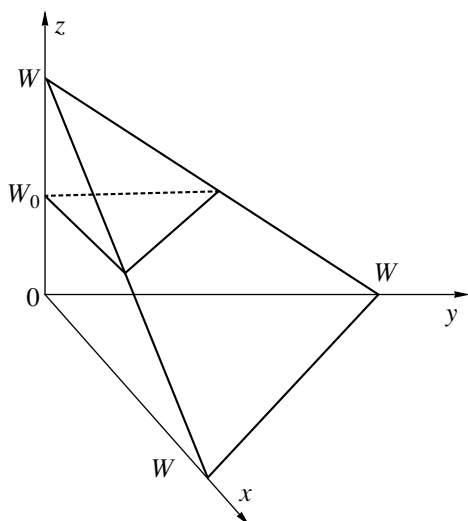


Рис. 1. К выводу формулы (17). По осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  конфигурационного пространства степеней свободы молекулы отложены значения колебательной энергии ( $W$ ).

Из формулы (2) следует, что при нарушении жесткости молекулы ОЗ растет. В этом случае для относительного приращения ОЗ найдем

$$\frac{\delta q}{q} \equiv \frac{q_1 + q_2 - (q_1^{4/3} + q_2^{4/3})^{3/4}}{(q_1^{4/3} + q_2^{4/3})^{3/4}} = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^{3/4} + \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right)^{3/4} - 1 > 0, \quad (13)$$

отсюда получим неравенство:

$$\delta q/q \leq 2^{1/4} - 1 = 0.19,$$

верхний предел которого относится к случаю образования одинаковых фрагментов.

#### Константа Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы

Константа Генри является функцией величин, характеризующих две стороны взаимодействия молекулы с адсорбентом: энергетические и конформационные. В нашем подходе такими величинами являются соответственно обобщенный заряд ( $q$ ) и стерический фактор ( $F$ ) [10, 13]:

$$K = \frac{A\rho(q, F)}{(X(q, T))^{1/2}} e^{X(q, T)}, \quad X = \frac{\Delta E}{RT}, \quad (14)$$

где  $\rho$  – равновесное расстояние между молекулой и адсорбентом в единицах диаметра атомов адсорбента,  $A$  – константа, связанная с размером атома адсорбента и формой потенциала поверхности (например, для графита ее величина близка к 0.1 нм). Оба аргумента изменяются при переходе

молекулы из жесткого в нежесткое состояние, однако прямо от температуры не зависят.

Если известны значения константы Генри для чистых состояний нежесткой и жесткой молекулы – соответственно  $K_{\text{rot}}$ ,  $K_{\text{rig}}$ , то реальную константу Генри найдем в результате усреднения:

$$K = K_{\text{rot}}\omega + K_{\text{rig}}(1 - \omega), \quad (15)$$

где  $\omega$  – доля нежестких молекул. В частности, в случае одной молекулы

$$\omega(T) = \theta(T - T_b), \quad (16)$$

где  $\theta(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$  – функция Хевисайда. Такое

микростатическое распределение, предполагающее разрывы на зависимости константы Генри от температуры, использовалось в наших предыдущих работах [10, 13], что, однако, противоречит опыту, исследующему макроскопические, групповые свойства молекул. Следует отметить, что в области Генри каждая молекула в рассматриваемой группе является изолированной от других молекул. Внутренняя энергия молекулы распределена по многим степеням свободы, вследствие чего свойства отдельных молекул претерпевают скачок с разной вероятностью. Происходит усреднение результирующей величины константы Генри и поэтому разрывов у функции не наблюдается.

Найти более точный вид распределения помогает рассмотрение следующей задачи:

*требуется найти долю молекул в ансамбле одинаковых жестких молекул, у которых энергия, приходящаяся на одну из внутренних степеней свободы, превышает некоторый заданный уровень.*

Рассмотрим конфигурационное пространство  $s$  внутренних степеней свободы жесткой молекулы, где энергия для каждой степени свободы откладывается на отдельной оси. Это пространство согласно закону равнораспределения изотропно: в среднем на каждую степень свободы (в жесткой молекуле нет вращательных свобод) приходится одно и то же количество энергии. На каждой оси отложено значение колебательной энергии всей молекулы. Тогда гиперплоскость, проведенная через указанные точки, будет геометрическим местом точек постоянной энергии, равной колебательной энергии молекулы ( $W$ ). Доля молекул, у которых преодолен некоторый уровень энергии ( $W_0$ ) по одной из осей ( $z$ ), пропорциональна площади участка поверхности постоянной энергии, отсекаемого гиперплоскостью  $W_z = W_0$  (рис. 1):

$$\omega(W_z \in (W_0, W)) = \theta^{s-1}, \quad (17)$$

где  $\theta = (W - W_0)/W = (T - T_0)/T$ ;  $W_z$  – энергия, приходящаяся на выбранную степень свободы;  $s = \text{const}$ .

Главным фактором сглаживания скачка константы Генри в точке нарушения жесткости является разное в каждом конкретном случае распределение колебательной энергии на связях молекулы. Выше мы показали, что при температурах, равных или несколько превышающих температуру нарушения жесткости какой-либо связи, взаимное расположение молекулы и адсорбента характеризуется попаданием указанной связи в зону действия максимальных сил, что приводит к концентрации на ней практически всей внутренней энергии молекулы, обусловленной адсорбцией.

Жесткая связь имеет степени свободы, относящиеся к трем типам колебаний: валентным, осуществляющимся вдоль связи (им всегда соответствует одна степень свободы), деформационным (изменение валентных углов, образуемых данной связью; от нуля до двух степеней свободы) и конформационным (изменение торсионного угла; одна степень свободы всегда, за исключением случая связи с концевым атомом, не имеющей торсионной жесткости), – так что энергия, приходящаяся на одну жесткую связь, распределяется по  $s = 2, 3$  или  $4$  степеням свободы. Согласно закону равномерного распределения, на каждую из степеней свободы связи приходится равная доля всей энергии. Отсюда следует выражение для энергии или для пропорциональной ей температуры, необходимой для перехода от конформационных колебаний к вращению по связи:

$$W_0 = W_b/s \rightarrow T_0 = T_b/s.$$

Итак, для рассматриваемого случая согласно (17) получим

$$\omega(T) = \theta^{s-1} = \left(1 - \frac{T_b}{sT}\right)^{s-1}, \quad s = 2, 3, 4, \quad (18)$$

где  $T_b$  определяется из (12). Значение показателя  $s - 1 = 1$  соответствует фрагменту, симметричному относительно оси, проходящей по нежесткой связи (примеры: этан, толуол). Значение показателя, равное 2, соответствует фрагменту с одной изогнутой проекцией (например, бутан: центральная связь, 1.3-бутадиен, стирол, этилбензол: связь с этилом, *n*-пропанол: связь с гидроксильной группой). Значение показателя 3 соответствует фрагменту общего типа (например, гексан: центральная связь; пропилциклогексен: связь с циклом; изопропилбензол). По смыслу, величина  $s - 1$  является размерностью пространства, необходимого для осуществления колебательных свобод вращающегося по связи фрагмента (кратко назовем ее “размерностью” фрагмента). Очевидно, что если размерность соединенных нежесткой связью фрагментов различна, то процесс нарушения

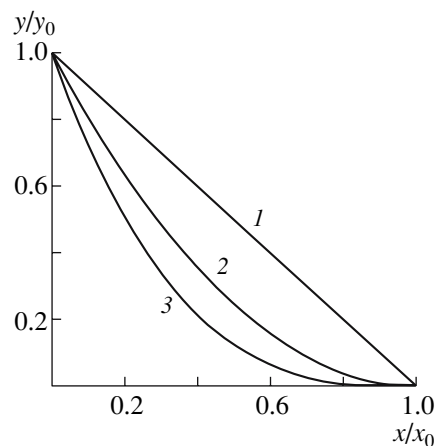


Рис. 2. График функции (19);  $s = 2$  (1), 3 (2), 4 (3).

жесткости, размерность связи будет характеризоваться размерностью меньшего фрагмента, а в случае одинаковых или почти одинаковых фрагментов – средним значением. Так, например, размерность связи метанола примерно равна среднему от размерностей гидроксила ( $=2$ ) и метила ( $=1$ ), что больше размерности связи для ацетальдегида ( $=1$ ), так как метил в ацетальдегиде намного легче карбонила с размерностью 2.

Если ввести функцию относительного отклонения константы Генри от значения для жесткой молекулы  $y = (K - K_{\text{rig}})/K_{\text{rig}}$ ,  $y_0 = (K_{\text{tot}} - K_{\text{rig}})/K_{\text{rig}}$ , а в качестве независимой переменной взять обратную температуру:  $x = 1/T$ ,  $x_0 = 1/T_0$ , то согласно (15) и (18) получим

$$\frac{y}{y_0} = \begin{cases} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{s-1}, & 0 < x \leq x_0 \\ 0, & x > x_0. \end{cases} \quad (19)$$

График полученной функции представлен на рис. 2.

Таким образом, из закона равномерного распределения следует, что переход молекулы из жесткого в нежесткое состояние происходит непрерывно, в интервале  $T \geq T_b/s$ , с разной интенсивностью в зависимости от числа колебательных степеней свободы  $s$ , приходящихся на рассматриваемую связь.

Ввиду сложного характера функций  $y$ ,  $y_0$  получение зависимостей типа (19) непосредственно из экспериментальных данных нереально, поэтому более целесообразным, на наш взгляд, является сравнение расчетных и экспериментальных данных в виде почти линейных зависимостей  $\ln K(1/T)$ .

*Определение точки нарушения жесткости молекулы и барьера вращения*

Состояние поверхности адсорбента, покрытой адсорбированными молекулами, меняется с изменением состояния самих молекул. Становясь нежесткими после превышения некоторой температуры ( $T_b$ ), молекулы скачком меняют состояние. Как следствие, их средняя энергия адсорбции растет по модулю, однако – растет плавно и не сильно. Такое изменение состояния адсорбированной фазы, вероятно, соответствует фазовому переходу второго рода [14]. Ввиду слабости эффекта, экспериментальное наблюдение его затруднено. Обнаружить его можно путем анализа экспериментальной зависимости константы Генри от температуры с помощью достаточно точной математической модели. Трудоемкие исследования коллег [15], получающих результаты предложенным в 1980-х годах Киселевым методом хроматографии [16], тем не менее, не могут привести к обнаружению указанного явления из-за применения как для жестких, так и нежестких молекул принципа аддитивности атом-атомных потенциалов.

Разрабатываемый нами неэмпирический подход к описанию адсорбции молекул на однородных адсорбентах имеет во многих случаях достаточно высокую точность, позволяющую различать даже адсорбцию структурных и пространственных изомеров. На его базе (с учетом изложенной здесь модели) возможно применение метода обратной задачи, заключающегося в поиске *физической величины* (здесь: величины барьера вращения) – параметра модели, для которого достигается максимальное соответствие теоретических и экспериментальных значений.

*Техника расчета.* Пространственная модель молекулы рассчитывается с помощью программного обеспечения ChemWindows (CambridgeSoft), опирающегося на известные программы MM2, MORAC-7, способные рассчитать строение и энергию образования молекулы в ряде случаев с достаточной для нас точностью. На этом этапе определяются устойчивые конформеры и оценивается их распределение в свободном состоянии. Файл с декартовыми координатами атомов молекулы поступает на вход нашей программы GEOMOL, к исходным данным которой также относятся: таблица соответствий межатомных расстояний и кратности связей, таблица характеристик атомов (масса, атомный номер, число электронов внешней оболочки, создающих связи и неподеленные пары), барьеры вращения по связям, оси симметрии ненасыщенных структур.

На первом этапе определяются устойчивые конфигурации взаимного расположения молекулы и адсорбента. Устойчивым считается трехточечное касание с попаданием в полученный треугольник проекции центра электронного облака

молекулы. Для каждой устойчивой конфигурации определяются площадь опоры и число экранированных электронов. Последнее есть число электронов связей, удаленных от поверхности адсорбента дальше радиуса экранирования – величины, зависящей от характеристик связей [10, 12]. Площадь опоры, отнесенная к сумме по всем конфигурациям, является весовым множителем при усреднении константы Генри.

На втором этапе производится расчет обобщенного заряда, температуры нарушения жесткости и стерического фактора для каждой устойчивой конфигурации “молекула – адсорбент”. Здесь же работает упомянутый выше алгоритм расчета фрагментного строения молекулы.

В результате работы программы GEOMOL создается файл, содержащий всю информацию, определяющую поведение молекулы при моделировании адсорбции.

Третий этап – расчет зависимости константы Генри от температуры – осуществляется с помощью нашей программы THENRY. Эта программа базируется на выражениях (10), (12), (14), (15), (18) настоящей работы и учитывает результаты расчета по программе GEOMOL разных конформеров данной молекулы. Для работы программы THENRY, кроме того, должны быть заданы параметры адсорбента: сорбционный потенциал и шероховатость поверхности (для графита – соответственно 2.5 кДж/моль и 0).

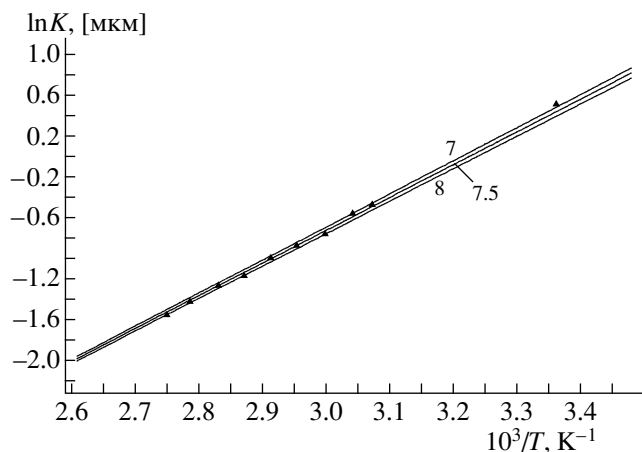
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существует обширный экспериментальный материал по исследованию температурной зависимости константы Генри органических веществ на графитированной термической саже (ГТС), наиболее адекватно отражающей свойства графита как адсорбента. В частности, надежный материал, основанный на экспериментальных данных по адсорбции на ГТС, полученных авторами книги [3] и их сотрудниками, приведен в конце книги. Эти данные мы использовали ниже для расчета барьеров вращения.

Применение метода обратной задачи проиллюстрировано на рис. 3–6. На рис. 3 представлена зависимость  $\ln K - 10^3/T$  для пропионового альдегида на ГТС. При расчете для связи с метилом ( $s - 1 = 1$ ) подставлялось значение барьера вращения 12.3 кДж/моль. Наглядно показано, что значения параметра, соответствующего барьеру вращения по связи с карбонилем ( $s - 1 = 2$ ), варьируют в достаточно узком интервале  $7.5 \pm 0.5$  кДж/моль. На рис. 4 представлена зависимость  $\ln K - 10^3/T$  для этилбензола на ГТС. Для барьера вращения по внутренней связи этила задавали 12.3 кДж/моль ( $s - 1 = 1$ ), а определяли барьер вращения по  $C(sp^2)-C(sp^3)$  связи ( $s - 1 = 2$ ). Неточность задания

Барьеры вращения, найденные из данных по зависимости константы Генри от температуры [3] методом обратной задачи

Молекула	Связь	Барьер вращения, кДж/моль	
		Расчет	Справочные данные [1, 17–19]
<i>n</i> -Алканы (алканы C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )			
<i>n</i> = 2	C–C	–	12.0–12.2
<i>n</i> = 3	C–C	>7.3	12.3–13.8
<i>n</i> = 5	⟨C–C⟩	13.5 ± 1	–
Уровневая модель внутреннего вращения (номер связи: <i>k</i> ≤ <i>m</i> ≡ <i>n</i> – <i>k</i> )	H <sub>2m+1</sub> C <sub>m</sub> –C <sub>k</sub> H <sub>2k+1</sub> :		
	<i>k</i> = 1; <i>s</i> = 2	12.2 ± 0.3	13.4 ( <i>n</i> -бутан)
	<i>k</i> = 2; <i>s</i> = 3	14.5 ± 0.4	15.1 ( <i>n</i> -бутан)
	<i>k</i> = 3; <i>s</i> = 4	20 ± 1	
<i>изо</i> -Алканы			
<i>n</i> = 4	C–C	>11	16.2
<i>n</i> = 5	<i>k</i> = 1; <i>s</i> = 2	>13.3	–
	<i>k</i> = 2; <i>s</i> = 3	16.0 ± 0.5	
Неопентан	C–C	>12	20.1
Алкены			
Пропилен	C( <i>sp</i> <sup>2</sup> )–C( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	>7.2	8.3
Бутен-1	C( <i>sp</i> <sup>2</sup> )–C( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	12.5 ± 0.5	3.34
Пентен-1	C( <i>sp</i> <sup>2</sup> )–C( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	12.5 ± 1	–
Арены			
Толуол	C( <i>sp</i> <sup>2</sup> )–C( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	3.5 ± 1	2.1 ± 2.1
Этилбензол	C( <i>sp</i> <sup>2</sup> )–C( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	3.5 ± 1	
Изопропилбензол	C( <i>sp</i> <sup>2</sup> )–C( <i>sp</i> <sup>3</sup> )	10.0 ± 0.5	
Эфиры			
Метилацетат	C–C	>12.3	4.9
Диэтиловый эфир	O–C	14.0 ± 0.5	10.4–13.0
	C–C	12.4 ± 0.3	
Альдегиды и кетоны			
Ацетальдегид	C–C		4.9
Пропиональдегид	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –CHO	7.5 ± 0.5	
Изобутиральдегид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH–CHO	10.5 ± 1	
Ацетон	C–C	5.3 ± 0.3	5.64
Ацетилацетон	⟨C–C⟩	5.3 ± 0.7	
Спирты			
Метанол	O–C		4.5
<i>n</i> -Пропанол	O–C	4.0 ± 0.5	>4.48
<i>n</i> -Бутанол-1	O–C	4.3 ± 0.5	
<i>изо</i> -Бутанол	O–C	5.0 ± 0.5	
<i>n</i> -Пентанол-1	O–C	7.0 ± 0.7	



**Рис. 3.** Зависимости  $\ln K - 10^3/T$  для пропионового альдегида на ГТС (линии – расчет, точки – эксперимент). Цифры у кривых – значения параметра, соответствующего барьеру вращения по связи, кДж/моль.

первой величины в 1 кДж/моль сказывалась лишь на втором знаке после запятой у искомой величины ( $3.5 \pm 1.0$  кДж/моль), что несущественно.

Для того чтобы показать минимальное значение барьера вращения, которое можно найти из имеющихся экспериментальных данных, на рис. 5 даны две теоретические кривые для неопентана: нижняя ветвь – для молекулы, не теряющей жесткость в диапазоне экспериментальных температур, а верхняя ветвь – для молекулы с барьером вращения по связи, равным 12 кДж/моль. К сожалению, экспериментальных данных, лежащих в интервале температур, содержащем точку нарушения жесткости (например, как показано на расчетной кривой для пропилена на рис. 6), найдено не было. Особенности экспериментальной зависимости  $\ln K(1/T)$  в интервале температур вблизи

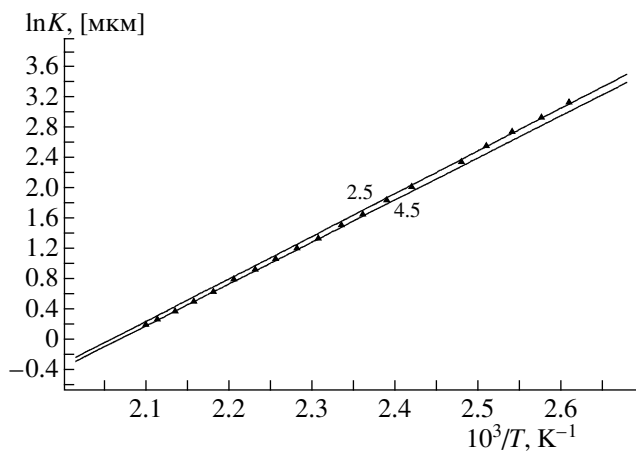
точки нарушения жесткости могли бы послужить прямым доказательством сделанных здесь выводов о двумерном фазовом переходе второго рода. По нашим оценкам, удобной молекулой для такого исследования на ГТС является ацетон (рис. 7) в интервале температур  $T = 353\text{--}390$  К.

В таблице приведены результаты расчета барьеров вращения по описанному здесь методу обратной задачи для связей молекул предельных, непредельных и окисленных углеводородов. В целях экономии места даны примеры лишь для немногих молекул, взятых из разных классов.

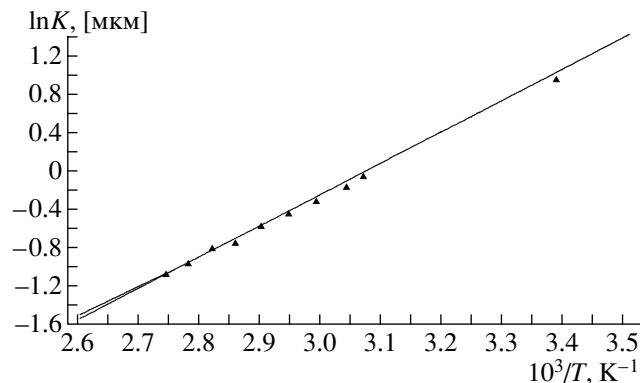
Прежде всего, можно заметить, что данные для алканов хорошо аппроксимируются набором постоянных значений (уровней) барьеров вращения по связям, различающимся расположением в молекуле. Для квазиоднородных цепочечных молекул, таких как *n*-алканы, легко оценить отношение барьеров вращения  $A_k$  по второй ( $k = 2$ ) и третьей (и более дальним от концов молекулы) связям ( $3 \leq k \leq n/2$ , где  $n$  – число атомов углерода в молекуле). Уместное при описании конформационных сил ван-дер-ваальсовой природы приближение близкодействия сводит взаимодействие молекулярных фрагментов к взаимодействию между ближайшими группами атомов. Согласно ему, выражения для торсионной энергии неконцевых связей одинаковы (обозначим потенциальный барьер как  $B_k$ ):  $B_2 \equiv B_k$ ,  $k \geq 3$ . Закон равномерного распределения энергии по  $s$  степеням свободы связывает барьер вращения с потенциальным барьером:  $A_k = sB_k$ . Отсюда

$$A_k = (4/3)A_2, \quad k \geq 3. \quad (20)$$

Из таблицы видно, что найденные из данных по адсорбции значения барьеров для вторых и более дальних связей *n*-алканов удовлетворяют соотношениям (20).

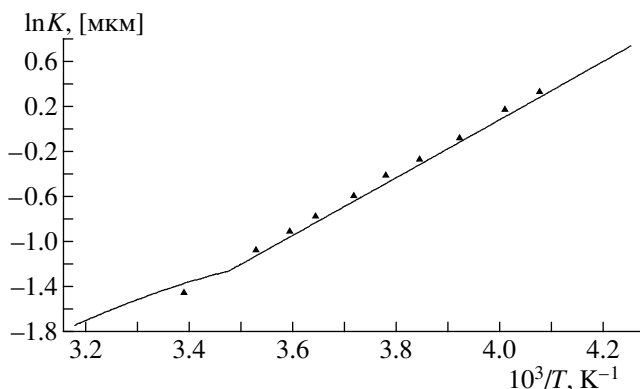


**Рис. 4.** Зависимости  $\ln K - 10^3/T$  для этилбензола на ГТС (линии – расчет, точки – эксперимент). Цифры у кривых – значения параметра, соответствующего барьеру вращения по  $C(sp^2)\text{--}C(sp^3)$ -связи, кДж/моль.

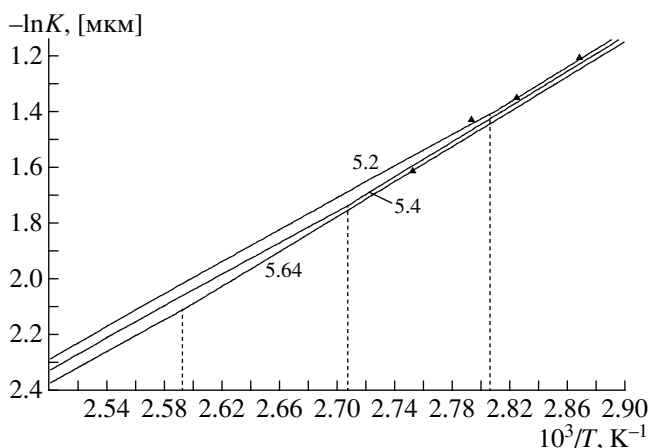


**Рис. 5.** Зависимости  $\ln K - 10^3/T$  для неопентана на ГТС (линии – расчет, точки – эксперимент). Нижняя ветвь соответствует жесткой молекуле. Верхняя ветвь получена для барьера вращения 12 кДж/моль.





**Рис. 6.** Экспериментальная зависимость  $\ln K - 10^3/T$  для пропилена на ГТС (точки). График не имеет излома, показанного на теоретической кривой, построенной для барьера вращения 7.2 кДж/моль, что указывает на недостаточность этой величины (справочная величина: 8.3 кДж/моль). Излом кривой (в направлении меньших значений аргумента) отвечает нарушению жесткости молекулы.



**Рис. 7.** Зависимости  $\ln K - 10^3/T$  для ацетона на ГТС (точки – эксперимент). Теоретические кривые построены при значениях барьера вращения: 5.2, 5.4 и 5.64 (справочная величина) кДж/моль. Показаны расчетные значения температуры нарушения жесткости молекулы (соответственно 356, 369 и 386 К).

Аналогично можно оценить отношение барьеров вращения для пропиональдегида (по связи с карбонилем,  $s = 3$ ) и ацетальдегида ( $s = 2$ ) как  $3/2$ :  $7.5 \approx (3/2)4.9$  (кДж/моль).

Серьезное расхождение (более чем в 2 раза) наш метод имеет с данными [17], полученными методом микроволновой спектроскопии, по метилацетату, барьеру вращения по С–С-связи.

Достаточная адекватность и простота использования программ GEOMOL и THENRY позволяют многократно увеличить список молекул. Удо-

влетворительная точность и согласие во многих случаях наших данных с данными [17–19], найденными другими методами, служит косвенным подтверждением выводов предлагаемого подхода о характере процесса нарушения жесткости адсорбированной молекулы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32476).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
2. Буряк А.К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 788.
3. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1982. 344 с.
5. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1813.
6. Долгоносов А.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1097.
7. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
8. Долгоносов А.М. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 997.
9. Dolgonosov A.M. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74, Suppl. 2. P. S324.
10. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. // 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 269.
11. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 1. 405 с.
12. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2216.
13. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
15. Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Буряк А.К., Татаурова О.Г. // 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 439.
16. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М.: Мир, 1976. 541 с.
18. Справочник химика. Т. 1. / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1971. 1014 с.
19. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.