

УДК 541.183

## РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ ДЛЯ АДСОРБЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЛОСКОЙ ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2001 г. А. М. Долгонос

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

Поступила в редакцию 10.12.99 г.

Метод описания адсорбции неполярных молекул на однородном адсорбенте, предложенный ранее, применен для априорного расчета характеристик адсорбции широкого круга молекул, включающего циклические и непредельные углеводороды. Найдены связи параметров адсорбции со структурой молекул и тремя характеристиками однородного адсорбента (ван-дер-ваальсовым размером атомов поверхности и двумя значениями энергии взаимодействия с поверхностью для  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов), позволяющие с хорошей точностью для широкого диапазона температур рассчитывать энергию адсорбции и константу Генри. Теоретические зависимости константы Генри от температуры для ряда сложных полициклических и непредельных углеводородов сопоставлены с экспериментальными данными.

В молекулярно-статистических расчетах характеристик адсорбции [1, 2] используется приближение аддитивных атом-атомных потенциалов (ААП). Принцип аддитивности ААП подразумевает пренебрежение величиной энергии, обеспечивающей жесткость связи между атомами молекулы. Отбрасываемые величины имеют тот же порядок, что и определяемые в результате расчета энергии адсорбции, поэтому возможности методов, основанных на предположении об аддитивности ААП при описании физической адсорбции сильно ограничены. Например, такие методы не позволяют проводить априорные расчеты, основанные только на данных о свойствах молекул, полученных независимыми методами. Многочисленные параметры, закладываемые в расчеты, являются подгоночными коэффициентами, и не имеют строгого физического смысла. Тем не менее, ввиду большой потребности, существующей в хроматографии и в химии в целом, в применении теоретических знаний по адсорбции для идентификации сложных или похожих друг на друга веществ, подобные методы применяются для интерполяции экспериментальных данных.

Наш подход к описанию физической адсорбции, рассмотренный в [3–7], является попыткой расширить возможности молекулярно-статистических методов расчета характеристик адсорбции с целью осуществления априорных расчетов произвольных молекул с использованием малого числа параметров, имеющих четкий физический смысл таких характеристик молекул, как массы атомов, числа простых или кратных связей, наличие делокализованных  $\pi$ -электронов, ранг и форма циклов и т.п. Этот метод базируется на пред-

ставлении о молекуле как о едином объекте, имеющем форму и структуру, причем вклады структурных элементов в единый ван-дер-ваальсов потенциал жесткой молекулы суммируются по закону, отличному от аддитивного. В описываемом методе рассматриваются взаимодействия адсорбированной молекулы с однородным адсорбентом в области *температур, достаточно высоких* для того, чтобы период адсорбции молекулы был значительно меньше времени установления наиболее вероятного расположения молекулы относительно поверхности адсорбента. Обычно диапазон таких температур широк и включает в себя область, наиболее часто используемую в адсорбции.

*Энергетические* соотношения адсорбции мы выводим из двух положений:

– из известного постулата, примененного Брунауэром, Эмметтом и Теллером (БЭТ) в их модели [8]: объект, заслоненный адсорбированной молекулой, не взаимодействует с адсорбентом;

– из эмпирически найденного закона учета вкладов структурных элементов в единый ван-дер-ваальсов потенциал жесткой молекулы [4].

Из постулата БЭТ следует, в частности, пропорциональность потенциальной энергии адсорбции величине молекулярной площадки адсорбированной однородным адсорбентом молекулы [4]. Эта связь, в свою очередь, приводит к выводу, важному для учета влияния на адсорбцию *формы* молекулы [5]: плотность вероятности контакта с плоским адсорбентом одинакова для любого участка выпуклой поверхности адсорбированной молекулы. Для краткости назовем это положение постулатом формы. Его смысл становится понят-

ным из следующего мысленного “эксперимента”. Представим себе, что в отсутствие внешнего поля на липкую плоскую поверхность случайным образом бросают одинаковые твердые эллипсоиды, которые прилипают к поверхности в том случае, если величина энергии адгезии (пропорциональная площади контакта) превышает кинетическую энергию. Аналогом сформулированного выше постулата формы будет очевидное утверждение о том, что частота встречи той или иной пространственной ориентации прилипшего эллипсоида пропорциональна площади его контакта с поверхностью.

Так как молекулы адсорбата влетают в зону взаимодействия с адсорбентом под случайными углами, то условие высоких температур позволяет рассматривать зависимость потенциальной энергии адсорбции молекулы от углов как неявную – через среднее расстояние адсорбированной молекулы от поверхности адсорбента, т.е. рассматривать молекулу как простой (неделимый) объект с единичными характеристиками, что сильно упрощает выражение для константы Генри. На этом основании в работе [3] получены выражения для константы Генри  $K_{1i}$  и среднего расстояния от поверхности адсорбента  $\rho_i$  адсорбированной молекулы  $i$  через ее молекулярную площадку  $w_i$ . Вводится определение *обобщенного заряда молекулы*  $Q_i$  через величину минимума потенциальной энергии молекулы при адсорбции  $U_i$ :

$$U_i = Q_i U_0, \quad (1)$$

где  $U_0$  – потенциальная энергия адсорбированного объекта с единичным обобщенным зарядом. Выбрана стандартная система “атом углерода ( $sp^3$ ), адсорбированный на графите”. Обобщенный заряд такого атома принимается равным единице. Для энергии равновесного взаимодействия атома  $C(sp^3)$  с поверхностью графита найдено:  $U_0/R = -877$  К.

В работе [4] найдена связь величины  $w_i$  с  $Q_i$ :

$$Q_i = a w_i, \quad (2)$$

где константа  $a$  имеет смысл обратной площади адсорбированного атома  $C(sp^3)$  ( $a = 10.5 \text{ нм}^{-2}$  [3]). С учетом связи (2) выражения для константы Генри и равновесного расстояния, выведенные в [3], имеют вид

$$K_{1i} = A \rho_i \exp X_i / X_i^{1/2}, \quad (3)$$

$$X_i = -Q_i (U_0 / RT + 1/2), \quad (4)$$

$$\rho_i = 1/2 + Q_i^{1/2} / F_i d a^{1/2}, \quad (5)$$

где  $A = d(2\pi/mn)^{1/2}$ ,  $d$  – постоянная адсорбента, характеризующая ван-дер-ваальсовы размеры его атомов (для графита  $d = 0.336$  нм – расстояние между соседними атомными плоскостями [1]);  $m$  и  $n$  – показатели степеней потенциала Леннарда-

Джонса ( $mn = 72$ ),  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,

$$F_i = \cos \theta_i / P_i, \quad (6)$$

$$P_i = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi p_i(\xi) d\xi, \quad (7)$$

$\theta_i$  – равновесный угол между *главным сечением молекулы* и поверхностью адсорбента (главное сечение – это определенное при  $T \rightarrow 0$  и проходящее через центр масс молекулы сечение молекулы плоскостью, параллельной плоскости адсорбента),  $\xi$  – угол поворота молекулы в ее главной плоскости,  $p_i(\xi)$  – функция, характеризующая асимметрию и полярность молекулы таким образом, что для неполярной молекулы с круговой симметрией в ее главной плоскости  $P_i = 1$ . Методы расчета величин  $Q_i$  и  $F_i$  развиты в работах [4] и [5] и кратко приведены ниже.

### РАСЧЕТ ОБОБЩЕННОГО ЗАРЯДА МОЛЕКУЛЫ

Подобно жестким механическим системам, аддитивной характеристикой элементов которых является объем, для жестких молекул и их элементов также существует “объем” в расширительном смысле: как степенная функция площади  $w$ . Так как согласно (2) обобщенный заряд пропорционален площади адсорбента, приходящейся на данный изолированный атом или молекулу, то связь между характеристиками жесткой молекулы и ее атомов имеет следующую форму:

$$Q_i = \left( \sum_{j=1}^{N_i} Q_j^b \right)^{1/b}, \quad (8)$$

где  $Q_j$  – обобщенный заряд атома  $j$  в молекуле  $i$ , состоящей из  $N_i$  атомов;  $b = 4/3$  [4]. Если “объем” атома (молекулы) определить как

$$V_i = 4Q_i^{4/3}, \quad (9)$$

то из данных по молекулярным площадкам или ван-дер-ваальсовым радиусам легко найти, что величина  $V_i$  есть сумма “объемов” валентных электронов атома, причем “объем”  $\sigma$ -электрона равен 1, а “объем”  $\pi$ -электрона равен 1.41. Из уравнения (8) следует, что “объем” жесткой молекулы равен сумме “объемов” ее атомов:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N_i} V_j. \quad (10)$$

Для обобщенного заряда жесткой молекулы из (8) и (9) получим

$$Q_i = (V_i/4)^{3/4}.$$

Каждая ковалентная связь образована двумя валентными электронами:  $\sigma$ -связь –  $\sigma$ -электронами с суммарным “объемом”, равным 2,  $\pi$ -связь –  $\pi$ -электронами с суммарным “объемом” 2.82. Если все валентные электроны атомов участвуют в связях молекулы<sup>1</sup>, то, согласно формуле (10), имеем

$$V_i = 2(n_\sigma + 4.1n_\pi) = 2n_1 + 4.82n_2 + 7.64n_3, \quad (12)$$

где  $n_\sigma$ ,  $n_\pi$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – соответственно числа  $\sigma$ -,  $\pi$ -связей и составленных из них простых, двойных и тройных связей в молекуле.

Из выражения (12), согласно постулату БЭТ, необходимо исключить связи удаленных (заслоненных) атомов, которые вследствие короткодействующего характера ван-дер-ваальсовых сил не влияют на адсорбцию. Наиболее простой случай – с удаленными СН-связями. Небольшие по размерам атомы водорода легко заслоняются атомами углерода. При этом выполняется условие: расстояние атома водорода от адсорбента больше ван-дер-ваальсова диаметра атома углерода:  $r_H > 0.34$  нм. Возможны различные варианты выполнения этого неравенства в жестких молекулах, наиболее типичные приведены в [4]. Гораздо реже заслоняются СС-связи, так как, чтобы быть заслоненным более близким атомом углерода, рассматриваемый атом должен отстоять от поверхности адсорбента не менее, чем на три ван-дер-ваальсовых радиуса атома углерода:  $r_C > 0.51$  нм.

Рассмотренные выше жесткие молекулы представляют собой частный случай адсорбатов. Более общим является случай *нежестких молекул*. Нежесткими назовем молекулы, имеющие, по меньшей мере, одну нежесткую связь. Части молекулы, соединенные между собой нежесткими связями, но не содержащие таковых, будем называть *жесткими фрагментами*. Взаимодействия жестких фрагментов с адсорбентом можно считать взаимно независимыми, поэтому *потенциальная энергия молекулы равна сумме потенциальных энергий всех ее жестких фрагментов*. В соответствии с (1), аналогичный вывод следует и для обобщенных зарядов.

Колебательно-вращательная энергия молекулы  $W_i$  определяется как разность:

$$W_i = X_i RT - U_i = Q_i RT/2. \quad (13)$$

Условием для нарушения жесткости связи адсорбированной молекулы является *превышение колебательно-вращательной энергии* фрагмента, внутри которого рассматривается связь, *величи-*

<sup>1</sup> Это условие характерно не для всех молекул. Для галогенпроизводных углеводородов, к примеру, оно нарушается: хотя часть валентных электронов галогенов в связях молекулы не участвует, при расчете обобщенного заряда их “объем” должен быть учтен.

*ны барьера вращения* ( $W_0$ ) по этой связи. Этому условию соответствует простое неравенство:

$$Q_i > 2W_0/RT. \quad (14)$$

Отметим, что колебательно-вращательная энергия адсорбированной молекулы пропорциональна температуре, поэтому любое представление молекулы в виде набора фрагментов имеет отношение только к определенному диапазону температур, в зависимости от ширины и расположения которого можно судить о характерности данного представления. В работе [4] предложен один из возможных алгоритмов расчета фрагментного строения нежесткой молекулы.

Другой случай “свободы” элементов молекулы связан с *делокализованными  $\pi$ -электронами* (ДПЭ), достаточно подвижными, чтобы не быть включенными в жесткий фрагмент, содержащий порождающие их атомы. Критерием делокализованного состояния  $\pi$ -электронов является возможность существования резонансных структур, отличающихся от исходной положением  $\pi$ -связей; поэтому поведение ДПЭ характеризуется обменом. Обменные и электростатические взаимодействия между ДПЭ делают их движение достаточно коррелированным, чтобы рассматривать *единый для молекулы  $\pi$ -электронный “жесткий фрагмент”*.

Обмен двух электронов друг с другом возможен только в том случае, если они имеют энергетически тождественные состояния с различными (*пара-состояние*) или с одинаковыми спинами (*орто-состояние*). При этом их координатные функции в первом случае симметричны, а во втором – антисимметричны. Электроны в *орто-состоянии* имеют нулевую вероятность сблизиться, в частности, попасть на ось симметрии. В молекуле наиболее вероятные области локализации электронов (и пути их переноса) соответствуют ковалентным связям. Следовательно, в большинстве случаев (когда ось симметрии пересекает связи молекулы) к ДПЭ можно отнести только электроны в *пара-состоянии*. Не всякие  $\pi$ -электроны делокализованы. Если атомы с  $\pi$ -электронами лежат на оси симметрии, то обмен электронами не приводит к резонансным структурам, и их вклад в число ДПЭ нулевой.

Маршрут, проведенный по связям, от атома с делокализованными  $\pi$ -электронами до оси симметрии не может включать в себя более половины длины простой связи, однако, такой маршрут может содержать любое количество  $\pi$ -связей. Наконец, связи между электронами в группе ДПЭ, рассматриваемой как жесткий фрагмент, должны быть жесткими, в частности, вероятность взаимного сближения любой их пары должна быть равна нулю. Это означает, что все электроны, входящие в группу ДПЭ, имеют одинаковые спины. Следовательно, число ДПЭ в группе

ровно вдвое меньше числа обмениваемых  $\pi$ -электронов. Итак, если ось симметрии молекулы пересекает ее связи, то 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 нулю и содержит не более 1/2 простой связи.

Адсорбированная молекула представляет собой структуру, элементами которой являются жесткие фрагменты и группа ДПЭ. Поведение каждого жесткого фрагмента обусловлено только его собственными адсорбционными свойствами<sup>2</sup>. Полный обобщенный заряд молекулы представляет собой сумму обобщенных зарядов фрагментов и делокализованных электронов. Используя формулы (9)–(11), выразим обобщенный заряд для адсорбата общего типа – нежесткой молекулы с ДПЭ:

$$Q_i = 0.354 \sum_k V_k^{3/4} + 0.458 \left( \sum_k \pi_{dk} \right)^{3/4} \quad (15)$$

где  $k$  – индекс жесткого фрагмента, по которому производится суммирование,  $\sum \pi_{dk}$  – число ДПЭ в молекуле, образующих жесткую группу. Электронный “объем” жесткого фрагмента определяется по формуле (12), модифицированной с учетом сделанных комментариев (индекс  $k$  опущен):

$$V = 2(n_1 - n_{11}) + 4.82(n_2 - n_{12}) + 7.64(n_3 - n_{13}) - 1.41\pi_d, \quad (16)$$

где  $\pi_d$  – число ДПЭ фрагмента, входящих в жесткую группу, индекс  $l$  относится к числу исключенных связей (параметры относятся только к данному фрагменту).

#### РАСЧЕТ СТЕРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ

Для неполярных молекул  $P_i = 1$  [5]. Подставим это значение в формулу (6):

$$F_i = \cos \theta_i. \quad (17)$$

Главное сечение молекулы-эллипсоида (с осями  $a \leq b \leq c$ ) ограничено эллипсом с осями  $b$  и  $c$ , и в произвольный момент времени наклонено к поверхности адсорбента под углом  $\theta$ . Найдем  $\cos \theta_i$ , интегрируя значение  $|\cos \theta|$  по поверхности эллипсоида ( $S_e$ ) (отсутствие весового множителя – результат применения постулата формы, сфор-

<sup>2</sup> В адсорбции существуют стерические эффекты, отражающие связанность жестких фрагментов между собой. Так, в работе [5] отмечено, что нежесткая связь является участком молекулы с минимальной поступательной энергией вследствие того, что часть кинетической энергии здесь тратится на внутреннее вращение. Это означает, что нежесткая связь расположена ближе к адсорбенту, чем такая же жесткая связь.

мулированного в начале работы). Искомый интеграл равен удвоенному значению площади главного сечения ( $\Phi$ ), поэтому

$$F_i = \cos \theta_i = S_e^{-1} \int \cos \theta dS = \frac{2\Phi}{S_e}.$$

Выражение (18) имеет отношение не только к эллипсоиду, но и к любому телу, выпуклая часть поверхности которого ( $S_e$ ) может быть представлена на участках эллипсоидов (при этом из площади главного сечения должна быть исключена площадь проекции на него участков вогнутой поверхности тела).

*Жесткая ломаная молекула.* Часто молекулу можно представить в виде линейной цепи из одинаковых звеньев с фиксированными углами: валентными и внутренними вращениями. Последние получают при рассмотрении возможных конформаций молекулы для достаточно низких температур, при которых барьеры внутреннего вращения не преодолеваются. Различные конформации распределены по бoльцмановскому закону. Все наиболее часто повторяющиеся (т.е. “разрешенные”) конформации можно представить как элементы одной фигуры, получающейся из произвольной конформации путем “разрешенных” поворотов вокруг каждой из связей (так называемое заторможенное вращение), при закреплении молекулы по одной из связей (например, первой). Тело, ограниченное поверхностью, на которой лежат концевые связи конформеров (назовем его телом молекулы), – тот объект, который отражает распределение и стерический фактор конформаций жесткой ломаной молекулы. Пусть  $O$  – начальный сегмент цепи, общий для всех конформаций молекулы. Концевой сегмент некоторого конформера образует угол  $\theta$  с сегментом  $O$ . Известно свойство мультипликативности для среднего косинуса этого угла [9]:

$$\langle \cos \theta \rangle = \exp(-s/L),$$

где  $s$  – длина цепи от конца сегмента  $O$  (для которого косинус тождественно равен 1);  $L$  – персистентная длина цепи – средняя длина недеформируемого элемента молекулы. Величина  $s$  пропорциональна числу сегментов цепи без единицы, т.е. числу изломов молекулы:  $z = s/L_0$  ( $L_0$  – длина сегмента). Как отмечалось при выводе уравнения (18), величина  $F_i$  с учетом усреднения по углу  $\xi$  и постулата формы равна среднему значению  $|\cos \theta|$ , где  $\theta$  – угол между элементом поверхности (т.е. концевым сегментом соответствующего конформера) и главным сечением тела молекулы (в плоскости которого лежит первый сегмент), следовательно,

$$F_i = \exp(-z_i/k),$$

где  $z_i$  – число изломов жесткой ломаной молекулы,  $k = \text{const}$ .

Из (19) следует, что если для достаточно больших частей А и В жесткой ломаной молекулы АВ известны их индивидуальные характеристики  $F_a$  и  $F_b$ , то, учитывая исключение двух изломов при разбиении молекулы по числу звеньев, получим

$$F_{ab} = F_a F_b \exp(-2/k). \quad (20)$$

Из формулы (20), в частности, следует, что стерический фактор разветвленной молекулы с длинными линейными цепями равен стерическому фактору линейного изомера. Постоянная  $k$  для алканов была определена в работе [5]:  $k = 4/\ln 2 = 5.77$ , т.е. вместо (19) запишем

$$F_i = 2^{-z_i/4}. \quad (21)$$

Число изломов для *циклических* молекул равно числу их сегментов ( $l_c$ ), однако набор конформаций циклической молекулы эквивалентен набору конформаций линейной молекулы с вдвое меньшим числом изломов [9]:  $z_c = l_c/2$ . Произвольный сегмент цикла отличается от произвольного сегмента линейной ломаной тем, что в представлении цикла эквивалентной линейной молекулой первый всегда является концевым сегментом, т.е. лежащим на поверхности тела молекулы. Если молекула не имеет конформаций, для которых данный сегмент контактирует с адсорбентом, то такой сегмент принадлежит внутренней части поверхности молекулы, и поэтому, как уже отмечалось выше, не влияет на величину стерического фактора молекулы. Следовательно, число  $l_c$  включает только те сегменты циклической молекулы, которые касаются адсорбента. Согласно (20), если ациклическая часть молекулы содержит  $z_L$  изломов, а число изломов в ее циклах –  $l_c$ , то может быть найдено  $z_i = z_L + l_c/2 + 2$ .

Другое следствие модели жесткой ломаной относится к двойным и тройным связям молекулы. Представив их формально как двухзвенные циклы, касающиеся адсорбента единственным сегментом –  $\sigma$ -связью, получим *общую формулу* для эффективного числа изломов молекулы, включающей циклы и кратные связи:

$$z_i = z_L - \frac{n_{2L} + n_{3L}}{2} + \frac{1}{2} \left( l_c - \frac{n_{2c} + n_{3c}}{2} \right) + 2, \quad (22)$$

где  $n_{2L}$  и  $n_{3L}$  – число двойных и тройных связей в линейной части молекулы;  $n_{2c}$  и  $n_{3c}$  – число двойных и тройных связей (касающихся адсорбента) в ее циклах. Подстановка полученного выражения в формулу (21) позволяет найти стерический фактор любой молекулы углеводорода, представляемой жесткой ломаной. Модель жестких ломаных молекул неэффективна в двух случаях: в случае коротких молекул (или фрагментов), длина кото-

рых меньше персистентной длины, и в случае нежестких молекул, для которых величина персистентной длины является переменной. Оба эти случая выводятся из первых принципов [5, 6].

*Короткая молекула.* Короткой молекулой назовем такую молекулу, для произвольной пары атомов которой отсутствует корреляция между фазами столкновений с адсорбентом. Постулат формы в случае коротких молекул приводит к динамическому подобию адсорбции малых частиц [5]: среднее расстояние частицы от поверхности адсорбента зависит от характеристик только этой частицы. Иными словами, уравнение (3) справедливо не только для всей молекулы, но и для ее частей (атомов  $j$ ):

$$\rho_j = 1/2 + w_j^{1/2}/F_j d. \quad (5')$$

Координата центра масс молекулы  $i$  определяется выражением

$$\rho_i = \sum \mu_j \rho_j, \quad (23)$$

где  $\mu_j$  – отношение массы атома к массе молекулы. Подставив выражения (5'), (12) и (24) в уравнение (5), найдем

$$F_i = \left( \sum Q_j^{4/3} \right)^{3/8} / \sum \frac{\mu_j Q_j^{1/2}}{F_j} \quad (24)$$

Рассмотрение масс элементов молекулы отражает динамическую сторону адсорбции. Большой вклад в выражение (24) массивных атомов оправдывает рассмотрение в модели жесткой ломаной только остова молекулы, состоящего из массивных атомов.

Функция (24) возрастает с ростом числа атомов, а соотношение (17) ее ограничивает: для жесткой молекулы  $F_i \leq 1$ . В результате принцип динамического подобия для элементов достаточно крупных молекул нарушается. Причина его нарушения – в отставании роста числа неколебательных степеней свободы жесткой молекулы от роста числа ее атомов (соответственно: 3, 5, 6, 6... для 1, 2, 3, 4, ... атомов), что приводит к взаимозависимости соударений атомов с адсорбентом. Рассматривая корреляции движения атомов жесткой молекулы, приходим к описанной выше модели жесткой ломаной.

*Нежесткая молекула.* Для нежестких молекул с учетом уравнения для обобщенного заряда нежесткой молекулы:  $Q_{is} = \sum Q_j$  (здесь  $j$  – индекс жестких фрагментов), выведено выражение для связи стерического фактора молекулы ( $F_{is}$ ) со стерическими факторами ее фрагментов [5]:

$$F_{is} = \left( \sum Q_j \right)^{1/2} / \sum \frac{\mu_j Q_j^{1/2}}{F_j}. \quad (25)$$

**Таблица 1.** Характеристики некоторых коротких молекул углеводородов, используемые при вычислении константы Генри

Молекула	$N_C$	$N_H$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$Q_i$	$F_i$
Этилен	2	4	4	1	0	2.397	0.911
Пропен	3	6	7	1	0	3.196	0.841
Ацетилен	2	2	2	0	1	2.231	0.918
Циклопропан	3	6	9	0	0	3.090	0.951

Обозначения:  $N_C$  и  $N_H$  – число атомов С и Н;  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  – число простых, двойных и тройных связей соответственно;  $Q_i$  и  $F_i$  – рассчитанные значения обобщенного заряда и стерического фактора.

Отличительная особенность стерического фактора нежестких молекул в том, что в общем случае он не может быть охарактеризован косинусом какого-либо одного угла. В связи с этим верхняя граница для указанной величины уже равна не 1, а согласно (25) – квадратному корню из числа фрагментов.

Точка нарушения жесткости молекулы, соответствующая максимуму колебательно-вращательной энергии, располагается преимущественно в непосредственной близости от адсорбента (короче, нежесткой связью молекула *прикрепляется* к адсорбенту, см. сноску 2). Для того, чтобы это было возможно, фрагменты нежесткого конформера, соединяющиеся в данной точке, должны быть плоскими ( $F = 1$  [5]). Благодаря сильному выигрышу в обобщенном заряде для нежесткого конформера по сравнению с жестким, в целом адсорбированное состояние нежесткой молекулы *вблизи температуры нарушения жесткости связи* характеризуется плоскими конформациями ее фрагментов.

**Таблица 2.** Характеристики жестких молекул непредельных и циклических углеводородов, используемые для определения константы Генри

Молекула	$N_C$	$N_H$	$n_1$	$n_2$	$n_y$	$n_d$	$n_k$	$n_{ДПЭ}$	$Q_i$	$r_i$
транс-Бутен-2	4	8	10	1	0	0	0	1	4.222	0.771
Бутадиен-1,3	4	6	7	2	0	0	0	2	4.218	0.841
Гексен-1	6	12	16	1	0	0	0	0	5.286	0.545
Циклогексан	6	12	18	0	2	6	0	0	4.757	0.595
Адамантан	10	16	28	0	7	6	0	0	5.833	0.297
Циклогексен	6	10	15	1	2	5	1	1	4.924	0.569
Циклогексадиен-1,3	6	8	12	2	2	5	2	2	4.939	0.595
	6	8	12	2	1	5	1	2	5.170	0.621
Бензол	6	6	9	3	0	6	3	3	5.377	0.677

Обозначения:  $n_y$ ,  $n_d$  и  $n_k$  – число связей удаленных, всего в циклах и кратных соответственно;  $n_{ДПЭ}$  – число ДПЭ. Для циклогексадиена-1,3 приведены значения в случае, когда адсорбента не касается простая связь (первая строка) и двойная (вторая строка).

## ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

Для всех примеров использовали следующую последовательность расчетов: определение обобщенного заряда по формулам (15), (16) и стерического фактора молекулы по формулам: (18) – в общем случае жестких тел с известной геометрией, (21), (22) – для модели жестких ломаных, (24) – для коротких молекул и (25) – для нежестких молекул, – а затем вычисление по формулам (3)–(5) константы Генри. Данные для расчетов и результаты расчетов (значения обобщенного заряда, стерического фактора, зависимости константы Генри  $K$  от температуры) представлены в табл. 1–4 и на рисунках, большая часть которых дана в работе [6]. Здесь с целью экономии места представлены графики только для наиболее сложных молекул (бициклов и т.п.). На рисунках расчетные графики (сплошные линии) сопоставлены с экспериментальными значениями (точки), полученными А.В. Киселевым с сотр. и любезно предоставленными автору Н.Н. Авгуль и Н.В. Калашниковой в виде подробных таблиц (эти данные можно найти в [1, 10–12]).

**Короткие молекулы.** Расчет базируется только на знании чисел атомов и характера связей. В табл. 1 представлены данные для непредельных и циклических коротких молекул: циклопропана [5], этилена, ацетилен и пропилен.

**Жесткие ломаные.** К циклическим молекулам насыщенных углеводородов в табл. 2 относятся циклогексан и адамантан (рис. 1). В наиболее вероятной конформации “кресло” циклогексан касается плоскости адсорбента каждым из шести сегментов цикла, а заслоненными оказываются всегда два атома водорода. Молекула адамантана имеет семь удаленных СН-связей, состоит из циклов и касается адсорбента шестью сегментами. Если учесть, что ван-дер-ваальсово притяжение четырех углеродных атомов “надстройки” способствует более силь-



ному прижатию нижних атомов к поверхности адсорбента, то становится возможным касание этой поверхности и для трех вертикальных сегментов молекулы (касание трехзамещенными атомами,  $n_{ц} = 9, F_i = 0.386$ ). Очевидно, что такая возможность проявляется лишь для достаточно низких температур. На рис. 1 все экспериментальные точки укладываются между теоретическими кривыми, рассчитанными для шести сегментов, касающихся адсорбента, (верхняя кривая) и для девяти сегментов (нижняя кривая). В полном соответствии с приведенными рассуждениями, при низких температурах точки лежат ближе к нижней кривой, а при более высоких – ближе к верхней кривой.

Расчет характеристик многих молекул *непредельных* углеводородов аналогичен процедуре для предельных углеводородов. Это касается молекул гексена-1; другие же молекулы, представленные в табл. 2, имеют ось симметрии (не проходящую, как в этилене и ацетилене, по  $\pi$ -связи). Это свойство отражается в наличии делокализованных  $\pi$ -электронов. Согласно сформулированному выше правилу, *транс*-бутен-2 имеет 1 ДПЭ, бутадиен-1,3 – 2 ДПЭ, циклогексен – 1 ДПЭ, циклогексадиен-1,3 – 2 ДПЭ, бензол – 3 ДПЭ. Молекулы циклогексена и циклогексадиена вследствие своей непланарности дополнительно характеризуются удаленными связями (с заслоненными атомами водорода) и СС-связями, не касающимися адсорбента. В зависимости от того, какая связь в рассматриваемом случае не касается адсорбента (простая или двойная), имеем разные наборы

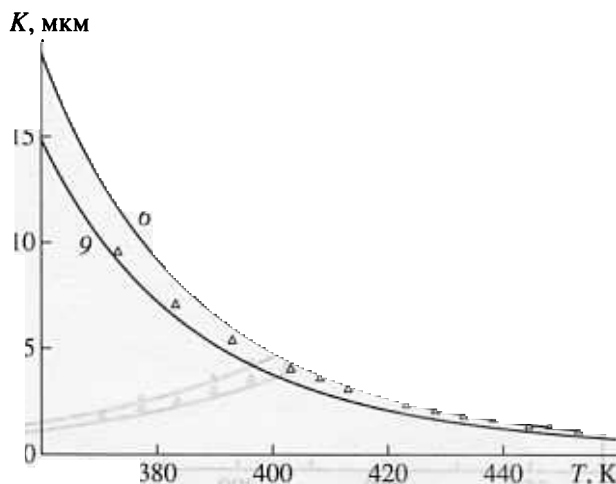


Рис. 1. Адамантан. Сравнение рассчитанной зависимости константы Генри (кривые) от температуры с экспериментальными данными (точки). Цифры у кривых соответствуют числам сегментов, учитываемых в расчете.

исходных данных для расчета. Если для циклогексена второй вариант является редким, то для циклогексадиена с двумя двойными связями частота второго варианта сопоставима с частотой первого варианта [6]. Отметим результат, полученный для бензола, согласующийся с общими представлениями о форме его молекулы: значение стерического фактора, определенное из мо-

Таблица 3. Характеристики молекул бициклических (жестких ломаных) углеводородов I–VI, используемые для вычисления константы Генри

Молекула	$N_C$	$N_H$	$n_1$	$n_2$	$n_y$	$n_{ц}$	$n_n$	$Q_i$	$F_i$
	8	14	23	0	5	4	0	5.196	0.354
	8	14	23	0	4	6	0	5.411	0.420
	8	14	23	0	5	6,4	0	5.196	0.426, 0.354
	8	12	20	1	5	4	1	5.069	0.369
	8	12	20	1	4	5	1	5.286	0.403
	8	12	20	3	5	0,2	0	6.090	0.324, 0.273

Таблица 4. Характеристики нежестких молекул ароматических углеводородов, используемые для определения констант Генри

Молекула	фрагмент 1			фрагмент 2								$Q_i$	$F_i$
	$N_C$	$N_H$	$n_{\Sigma}$	$N_C$	$N_H$	$n_1$	$n_2$	$n_{ц}$	$n_k$	$n_{ДПЭ}$			
Толуол	1	3	3.5	6	5	8.5	3	6	3	1	6.521	0.982	
Этилбензол	1	3	3.5	7	7	11.5	3	6	3	0	6.878	0.823	
Бифенил				6	5	8.5	3	6	3	1	9.852	1.14	

Обозначения:  $n_{\Sigma}$  – общее число связей; остальные обозначения см. табл. 2.

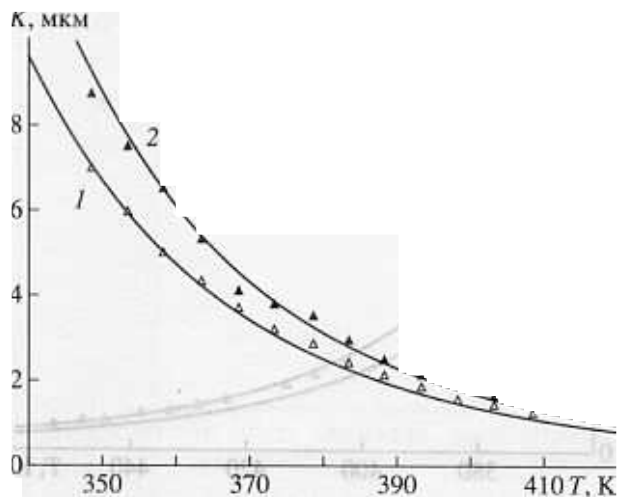


Рис. 2. Эндо- (I) и экзо-(2)2-метилбицикло[2,2,1]гептаны. Сравнение рассчитанных зависимостей констант Генри от температуры с экспериментальными (точки).

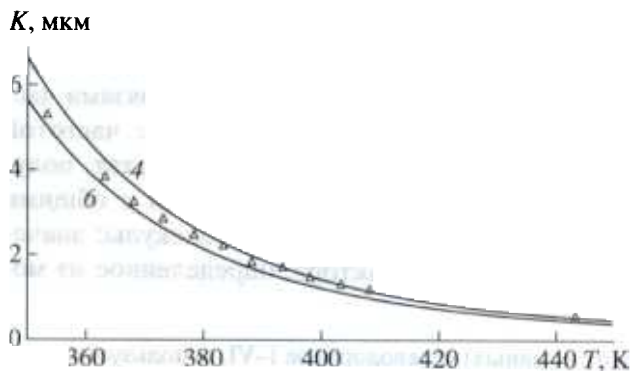


Рис. 3. 1-Метилбицикло[2,2,1]гептан; обозначения см. рис. 1.

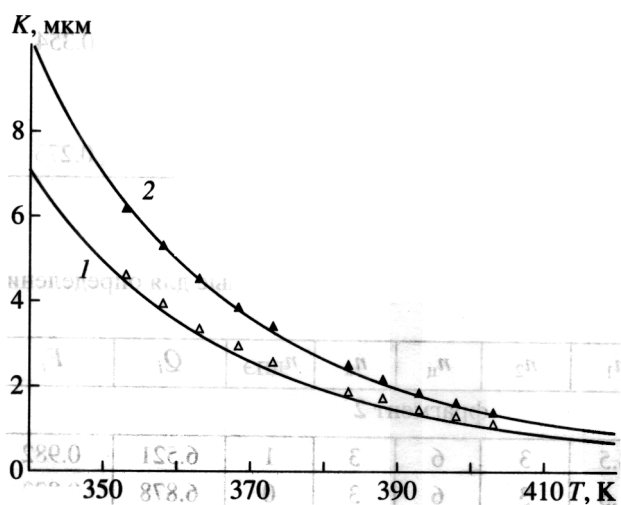
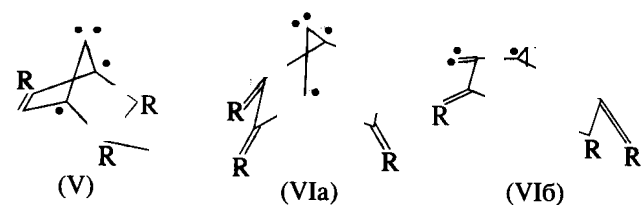
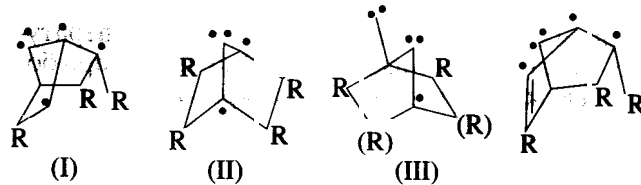


Рис. 4. Эндо- и экзо-5-метилбицикло[2,2,1]гептены-2; обозначения см. рис. 2.

дели жестких ломаных (0.677), близко к величине  $2/\pi$  для тонкого тора, найденной по формуле (18).

**Бициклы.** В табл. 3 представлены данные и результаты расчетов для ряда замещенных насыщенных и ненасыщенных бициклогептанов: *эндо*- (I) и *экзо*(II)-2-метилбицикло[2, 2, 1] гептанов (рис. 2), 1-метилбицикло[2, 2, 1] гептана(III) (рис. 3), *эндо*(IV)- и *экзо*(V)-5-метилбицикло[2,2,1]гептенов-2 (рис. 4) и для *эндо*-триметиленбицикло[2, 2, 1]гептана (VI) (рис. 5)



Здесь  $R$  – точка периодического контакта. При определении характеристик адсорбированных молекул рассматривали их наиболее устойчивые положения на плоскости. Так, в случае *экзо*-2-метилбицикло[2,2,1]гептана наиболее устойчивое положение молекулы характеризуется четырьмя точками опоры (обозначенными буквой  $R$ ) и четырьмя удаленными  $\text{CH}$ -связями “перемычки” бицикла. Напротив, молекула *эндо*-2-метилбицикло[2,2,1]гептана, содержащая метил, направленный “под молекулу”, должна располагаться “на боку”, что ведет к увеличению числа удаленных  $\text{CH}$ -связей (до пяти) и уменьшению числа точек контакта бицикла с адсорбентом, а следовательно, – числа сегментов (от 6 до 4), касающихся адсорбента.

Аналогичная ситуация и с парой молекул *эндо*- и *экзо*-5-метилбицикло[2,2,1]гептенов-2. Отличие (при вычислении стерического фактора) лишь в числе точек опоры вследствие искажений, вносимых двойной связью в форму бицикла. Многовариантность контакта молекулы с адсорбентом проявляется в случае молекулы 1-метилбицикло[2,2,1]гептана: метильная группа является рычагом, стремящимся оторвать от поверхности противоположащие точки опоры. В этой связи число сегментов, касающихся адсорбента, становится переменным – 6 и 4. Оба случая расчета представлены на рис. 3. Экспериментальные точки, все попадающие в интервал между кривыми, при низких температурах лучше соответствуют более устойчивому положению (нижняя кривая), а при более высоких температурах – покачивающейся молекуле (верхняя кривая). Существуют два устойчивых положения адсорбированной молеку-



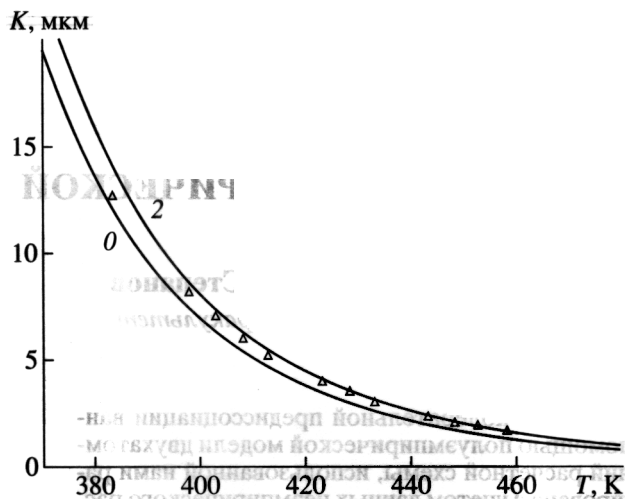


Рис. 5. Эндо-триметиленбицикло[2,2,1]гептан(VI); обозначения см. рис. 1.

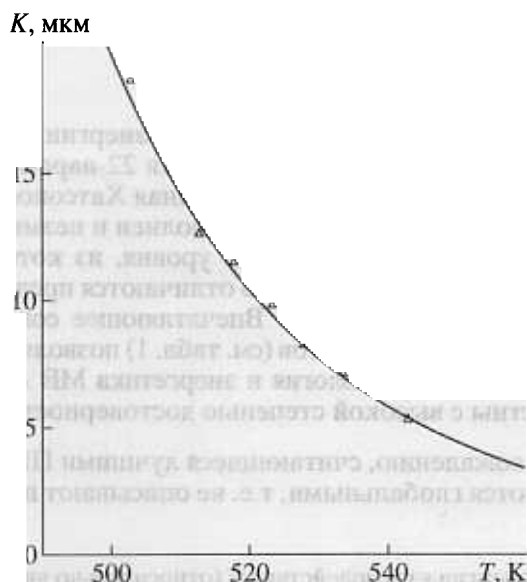


Рис. 6. Бифенил. Сравнение рассчитанной зависимости константы Генри от температуры (кривая) с экспериментальными данными (точки).

лы эндо-триметиленбицикло[2,2,1]гептана, указанные на рис. 5: либо молекула опирается на три метиленовые группы, либо точками опоры являются два диаметральных метилена и атом бицикла. В обоих случаях число удаленных связей равно 5, однако, лишь во втором случае сегменты цикла (два) касаются адсорбента. Экспериментальные точки при низких температурах ближе к кривой, описывающей первый случай, а при более высоких температурах – к кривой, описывающей второй случай.

**Нежесткие молекулы.** Расчет характеристик нежестких молекул дополняется процедурой представления молекул наборами жестких фраг-

ментов. Здесь главную роль играют величины барьеров вращения искомым молекулярных фрагментов по связям между ними. Опираясь на известные справочные данные, мы использовали следующие значения и оценки (кДж/моль):  $(W_0)(\text{Me-Ph}) = 8.5$ ,  $W_0(\text{Et-Ph}) > W_0(\text{Me-Bz}) \sim 9$ ,  $W_0(\text{Ph-Ph}) \leq 15$  (здесь приняты обозначения: Me, Et, Ph, Bz – соответственно метил, этил, фенил, бензил). Рассмотренные в табл. 4 молекулы толуола, этилбензола и бифенила (рис. 6) завершают ряд приведенных здесь молекул углеводородов. Ось симметрии в молекуле толуола проходит через атомы  $C(sp^2)$ , что соответствует 1 ДПЭ. Молекула этилбензола несимметрична (0 ДПЭ), а ось симметрии бифенила делит его (нежесткую) простую связь, что соответствует двум ДПЭ. Отметим, что в расчете адсорбции бифенила отсутствуют подгоночные параметры типа “внутренних углов вращения” [2].

В заключение отметим, что удовлетворительная точность, демонстрируемая в априорных расчетах, позволяет различить не только различные конформации (как в случаях пространственных изомеров или нежестких молекул), но даже установить геометрию и режим касания адсорбирующей молекулой плоского адсорбента.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32771).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Буряк А.К. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2000. 48 с.
3. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 1994. Т. 338. № 6. С. 760.
4. Долгоносов А.М. // Там же. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
5. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
6. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
7. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1281.
8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
9. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
10. Kalashnikova E.V., Shcherbakova K.D., Zaman-skaya J.S. // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 495.
11. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Shcherbakova K.D., Petrova R.S. // Ibid. 1972. V. 5. P. 278.
12. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Shcherbakova K.D. // Ibid. 1974. V. 7. P. 22.