

Вестник Московского университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Основан в ноябре 1946 г.

Серия 2

ХИМИЯ

ТОМ 53

№ 2 • 2012 • МАРТ–АПРЕЛЬ

Издательство Московского университета

Выходит один раз в два месяца

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Толмачев А.М., Кучеров А.В., Хондарь Г.О.</i> Молекулярные наноструктуры жидких диолов . . .	75
<i>Лорд Э.Э., Банару А.М.</i> Число порождающих элементов пространственной группы кристалла	81
<i>Сорокин И.Д., Мельникова О.Л., Пергушов В.И., Тюрин Д.А., Фельдман В.И., Мельников М.Я.</i> Фотопревращения катион-радикалов метилзамещенных оксиранов во фреоновых матрицах при 77 К	92
<i>Шапалова Е.Н., Ананьева И.А., Елфимова Я.А., Гринева Л.А., Мажуга А.Г., Шпигун О.А.</i> Разделение азотсодержащих соединений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на силикагеле, модифицированном наночастицами золота, стабилизированными хитозаном	108
<i>Осколок К.В., Моногарова О.В., Девяткина Е.Д.</i> Прямое рентгенофлуоресцентное определение ртути на пенополиуретановом сорбенте	115
<i>Головина А.Я., Сергиев П.В., Донцова О.А.</i> Методы определения модифицированных нуклеотидов в рибосомной РНК	119
<i>Сергеева О.В., Бураковский Д.Е., Сергиев П.В., Зацетин Т.С., Томкувиене М., Климасаускас С., Донцова О.А.</i> Использование рРНК-метилтрансфераз для сайт-специфического введения флуоресцентной метки	126
История химии	
<i>Кузнецов А.С., Богатова Т.В., Ужинов Б.М.</i> История развития лазеров на органических соединениях: I. Открытие лазеров на органических соединениях	133

CONTENTS

<i>Tolmachev A.M., Kuchеров A.V., Khondar G.O.</i> Molecular Nanostructures of Liquid Diols	75
<i>Lord E.A., Banaru A.M.</i> The Number of Generators of a Crystallographic Space Group	81
<i>Sorokin I.D., Melnikova O.L., Pergushov V.I., Tyurin D.A., Feldman V.I., Melnikov M.Ya.</i> Photoconversions of Methyloxiranes Radical Cations in Freonic Matrices at 77 K	92
<i>Shapovalova E.N., Ananieva I.A., Elfimova Y.A., Grineva L.A., Majouga A.G., Shpigun O.A.</i> Hplc Separation of Nitrogen-Containing Compounds on Silica Gel Modified with Gold Nanoparticles Stabilized by Chitosan	108
<i>Oskolok K.V., Monogarova O.V., Devyatkina E.D.</i> Direct X-Ray Fluorescence Determination of Mercury on Polyurethane Foam Sorbents	115
<i>Golovina A.Y., Sergiev P.V., Dontsova O.A.</i> Methods for Modified Nucleotide Identification in Ribosomal RNA	119
<i>Sergeeva O.V., Burakovsky D.Ye., Sergiev P.V., Zatsepin T.S., Tomkuvienė M., Klimasauskas S., Dontsova O.A.</i> Methyltransferase as the Method of Fluorescent Label Site-Specific Induction	126
<i>History of chemistry</i>	
<i>Kuznetsov A.S., Bogatova T.V., Uzhinov B.M.</i> The History of Dye Lasers Development. I. The Invention of Dye Lasers	133

УДК 541.183

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ЖИДКИХ ДИОЛОВ

А.М. Толмачев, А.В. Кучеров, Г.О. Хондарь

(кафедра физической химии; e-mail: amtolmach@yandex.ru)

Разработанный ранее метод расчета концентраций молекулярных наноструктур в жидких и адсорбированных флюидах, основанный на сочетании молекулярной динамики и теории графов, применен для расчета зависимостей от температуры концентраций ассоциатов в таких веществах, как жидкий этандиол, 1,2-, 1,3-пропандиол и 2,5-гександиол.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диолы, молекулярные наноструктуры.

В развитие предложенного ранее метода количественного определения концентраций и топологии молекулярных наноструктур жидких и адсорбированных флюидов, основанного на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов [1] в настоящей работе проведено исследование зависимостей концентраций ассоциатов диолов от температуры. В [1] мы рассмотрели применение этого метода к адсорбированному и жидкому этанолу. Было показано, что этанол представляет собой смесь молекулярных комплексов разной степени ассоциированности. Кроме того, многократные попытки определения структуры жидкой воды [2] привели к пониманию того, что вода представляет собой трехмерную сетчатую структуру молекул, соединенных водородными связями. Количественное подтверждение этого вывода недавно получено в [3]. Нас заинтересовали структуры, которые образуются веществами, промежуточными по своим свойствам между водой и спиртами. В качестве таких веществ для численного эксперимента были взяты этандиол, 1,2- и 1,3-пропандиол, а также 2,5-гександиол.

Полученные результаты и их обсуждение

Для молекулярно-динамических расчетов использовали программный пакет Тинкер [4]. Подробное описание техники расчетов приведено в [1]. В качестве атом-атомного потенциала был выбран OPLS-AA [5].

Выбор этого потенциала обусловлен тем, что коэффициенты самодиффузии и плотности жидких флюидов, полученные нами [6] при молекулярно-динамических расчетах равновесий жидкость–пар близки к экспериментальным [7, 8]. Использование других потенциалов (ММ3, Амбер) приводит к заметно худшим результатам.

Кроме того, в работе [9] было показано, что энергетические профили взаимодействия молекул

пропена, бензола и метанола с углеродной поверхностью (короненом), рассчитанные методом квантовой химии (DFT-PBE0/6-311G) и молекулярной динамики с потенциалом OPLS-AA, практически совпадают. Хорошее совпадение экспериментальных значений дифференциальной теплоты адсорбции бензола, этанола, пропана и бутана с рассчитанными методом молекулярной динамики с использованием потенциала OPLS-AA отмечено в работе [10]. Приведенные данные показывают, что атом-атомный потенциал OPLS-AA удовлетворительно описывает взаимодействия в жидких и адсорбированных флюидах. Поскольку данная работа посвящена определению структурных характеристик флюидов, особенно важна близость экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов самодиффузии, которые очевидно зависят от концентраций и характеристик молекулярных наноструктур в жидкостях.

Объектами для изучения структур были выбраны жидкие фазы диолов. Жидкую фазу моделировали кубической ячейкой с длиной ребра ~3 нм, на которую были наложены периодические граничные условия (ПГУ). Ячейка трансляционно заполнялась молекулами, число которых было близко к максимально возможному, после чего точной корректировкой длины ребра ячейки достигалась плотность жидкости при заданной температуре, соответствующая экспериментальной.

Для всех веществ были рассчитаны траектории длиной 1000 пс с шагом расчета 1 фс и фиксацией координат атомов каждые тысячу шагов. Для каждого из соединений расчеты проводили при трех значениях температуры: близкой к температуре замерзания, близкой к температуре кипения и промежуточной между ними.

Для определения времени достижения равновесных состояний исследованных систем были построены зависимости полной энергии каждой системы от