СОЛЬВАТАЦИЯ ЭТАНОЛА, ФЕНОЛА И *О*-МЕТОКСИФЕНОЛА В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ НОРМАЛЬНЫХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

©2020 г. Е.С. Алексеев, Т.В. Богдан*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*chemist2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г. Прошла рецензирование 04.12.2019 г. Принята к публикации 04.12.2019 г.

Методом классической молекулярной динамики проведено моделирование структуры водных растворов этанола, фенола и о-метоксифенола (гваякола) при концентрации растворенного вещества 2 мас. % в NVT-ансамбле при плотностях 0,997 и 0,133 г/см³, отвечающих нормальным (298 К; 0,1 МПа) и сверхкритическим (СК) (673 К; 23,0 МПа) условиям. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии отдельных компонентов в растворах, функции радиального распределения для расстояний между атомами кислорода молекул воды, расстояний между атомами кислорода гидроксильных групп и расстояний между центрами масс молекул фенолов. Проведен анализ кластеризации растворенных молекул. Полученные данные указывают на неоднородность растворов, в которых могут существовать кластеры разного состава и структуры. Установлено, что при нормальных условиях происходит кластеризация до семи молекул этанола и фенолов, в СК-условиях обнаружены димеры. Сопоставлены структурные особенности растворов в нормальных и СК-условиях. Показано различие формирования гидратных оболочек этанола по сравнению с фенолами. При нормальных условиях вокруг молекул этанола образуются стабильные оболочки из молекул воды. Для фенолов сольватные оболочки оказываются нестабильными, выражена тенденция к образованию кластеров.

Ключевые слова: молекулярная динамика, моделирование, сольватация, разбавленные водные растворы, нормальные условия, сверхкритические условия, растворы вода—этанол, растворы вода—гваякол, растворы вода—фенол, лигнин, коэффициент самодиффузии, кластеризация.

введение

Лигнин — нерегулярный природный полимер, мономерные звенья которого содержат фенольный фрагмент с гидрокси-, метокси- и пропильными группами. Эти звенья объединены между собой связями различных типов с образованием эфирных, бифенильных и гетероциклических фрагментов. Лигносодержащие материалы являются самым распространенным природным возобновляемым ресурсом: по некоторым оценкам ежегодно растительный мир продуцирует около 170 млн т лигноцеллюлозного сырья [1]. Благодаря доступности и обилию функциональных групп лигнин может служить сырьем для получения разнообразных химических веществ: фенолов, спиртов, эфиров, кислот, углеводородов, а также новых композитных материалов. Однако высокая химическая устойчивость лигнина не позволяет использовать его в полной мере, и в настоящее время используется только 2 % всего технического лигнина [2].

«Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 15. № 1. 2020

Один из перспективных способов переработки лигнина — его деполимеризация в сверхкритической воде (СКВ). Однако выявление закономерностей химической трансформации лигнина затрудняется нерегулярной структурой природного полимера и сильной зависимостью состава продуктов реакции от типа используемого сырья [3]. Поскольку в сверхкритических (СК) условиях прямые структурные исследования затруднены, в настоящее время активно используется компьютерное моделирование, которое дает возможность увидеть структурные и динамические особенности реакционной среды на молекулярном уровне.

Для выявления зависимости путей реакции от состава лигносодержащего сырья на начальном этапе представляется необходимым детально изучить поведение в нормальных и СК-условиях водных растворов малых молекул, содержащих функциональные фрагменты природного лигнина. Поскольку мономерные звенья лигнина содержат гидроксильные группы, связанные как с ароматическим кольцом, так и с алифатическими фрагментами, в настоящей работе были исследованы водные растворы модельных фрагментов лигнина — этанола (1), фенола (2) и *о*-метоксифенола (гваякола) (3) при нормальных и СК-условиях:



Молекулы этанола и фенола являются моделями для изучения взаимодействия алифатических групп и ароматических фрагментов лигнина с молекулами воды, соответственно, а поведение молекул гваякола показывает роль заместителей при бензольном кольце в сольватации ароматической молекулы. В настоящей работе мы выбрали концентрацию спирта и фенолов, равную 2 мас. %, — как в экспериментальных работах [4, 5], где изучались пути химической трансформации аналогичных соединений в СКВ.

В последние годы к выбранным нами объектам исследования сохраняется повышенный теоретический и практический интерес в связи с изучением закономерностей взаимодействия органических соединений с водой в СК-условиях [6] с акцентом на получение газообразных продуктов, а также в связи с использованием этанола и фенола в качестве сорастворителей при проведении реакций органических веществ в СКВ [3]. Наше внимание было сконцентрировано на сопоставлении динамических и структурных характеристик растворов соединений 1—3 при переходе от нормальных к СК-условиям.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Выполнено классическое молекулярно-динамическое моделирование структуры водных растворов, содержащих 2 мас. % органического компонента (этанола, фенола и гваякола) в NVT-ансамбле при плотностях 0,997 г/см³ и 0,133 г/см³, отвечающих нормальным (298 К; 0,1 МПа) и сверхкритическим (673 К; 23,0 МПа) условиям. В моделировании использовали программный пакет GROMACS [7], потенциал OPLS-AA [8] для этанола и фенолов и модель TIP4P [9] для воды. Невалентные взаимодействия описывались в виде парных членов, включающих потенциал «6—12» (Леннарда—Джонса) и кулоновский потенциал. Для описания

Таблица 1

			Course				
Параметр	Система						
	этанол—вода		фенол—вода		гваякол—вода		
Мольная доля спирта или фенола	0,008 0,004		04	0,003			
Количество молекул в расчетной ячейке: воды/спирта (фенола)/общее	9920/80	9920/80/10000 9960/40/		/10000	9970/30/10000		
Температура, К	298	673	298	673	298	673	
Давление, МПа	0,1	23,0	0,1	23,0	0,1	23,0	
Ребро ячейки, нм	6,72	13,13	6,77	13,15	6,73	13,16	

Параметры расчетных систем (все концентрации соответствуют 2 мас. %)

перекрестных членов использовали модифицированное правило Бертло—Лоренца, определяющее параметры потенциала Леннарда—Джонса (σ и ε) между различными силовыми центрами (*i*, *j*) как среднее геометрическое:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj})^{1/2}; \ \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj})^{1/2}$$

Общее количество молекул в расчетной ячейке составило 10 000. При одинаковой массовой доле этанола и фенолов в растворах, их мольные концентрации отличались (табл. 1).

Первоначально строились ячейки низкой плотности со случайным расположением молекул растворенного вещества, далее в ячейку добавлялись молекулы воды. На следующем этапе плотность ячеек приводилась к заданному значению путем изменения объема кубической ячейки. Ввиду низкой концентрации растворенного вещества, при моделировании мы использовали значения плотности для воды: при 298 К и 0,1 МПа — 0,997 г/см³ и при 673 К и 23,0 МПа — расчетное значение 0,133 г/см³ [10]. Энергию модельных систем минимизировали методом скорейшего спуска с начальным шагом 0,01 нм с помощью программного пакета GROMACS. Минимизация энергии проводилась до тех пор, пока значение силы, действующей на один атом, превышало 10 кДж/(моль нм). Для интегрирования уравнений движения использовали алгоритм leap-frog с шагом интегрирования 0,001 пс. Для поддержания постоянной температуры использовали термостат Нозе— Гувера. Для вычисления кулоновских взаимодействий использовали алгоритм РМЕ (Particle—Mesh Ewald) с радиусом отсечения 10 Å. Радиус отсечения ван-дерваальсовых взаимодействий был также 10 А. Система была термостатирована в течение 10 нс, далее для анализа в течение 10 нс производили запись молекулярно-динамических траекторий с записью координат и скоростей каждые 0,5 пс. Анализ траекторий проводили с помощью программного пакета GROMACS [7].

Функции радиального распределения (ФРР) расстояний между отдельными атомами рассчитывали по формуле:

$$g(r) = rac{\left\langle \sum_{i,j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle}{4\pi \rho r^2} \Delta r,$$

где r_{ij} — расстояние между атомами; ρ — числовая плотность молекул в интервале расстояний Δr .

«Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 15. № 1. 2020

Таким образом построены ФРР расстояний между атомами кислорода для воды, между атомами кислорода гидроксильных групп изучаемых веществ 1-3, что дает сведения о водородных связях, а также для расстояний между центрами бензольных колец в фенолах 2 и 3.

Коэффициенты самодиффузии *D* для индивидуальных веществ были определены, исходя из среднеквадратичных смещений центров масс молекул, по аппроксимации:

$$D = \lim \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{N} \left[r_i(t) - r_i(0) \right]^2 \right\rangle$$

где $r_i(0)$ — координаты центра масс молекулы в начальный момент времени; $r_i(t)$ — координаты центра масс молекулы в момент времени t; N — число молекул.

Усредненные по раствору величины коэффициентов самодиффузии рассчитывались как среднее арифметическое для частиц всех типов с учетом их мольной доли в растворе:

$$D_{\rm cp} = (D_{\rm B} \cdot N_{\rm B} + D_{\rm PB} \cdot N_{\rm PB}) / (N_{\rm B} + N_{\rm PB}),$$

где $D_{\rm B}$ и $D_{\rm PB}$ — коэффициенты самодиффузии воды и растворенного вещества, соответственно; $N_{\rm B}$ и $N_{\rm PB}$ — число молекул воды и растворенного вещества, в системе, соответственно.

Для исследования процессов кластеризации молекул растворенных веществ была использована программа выделения кластеров, реализованная в пакете GROMACS. Программа позволяет объединять молекулы в кластер, если расстояние между двумя произвольными атомами двух молекул меньше заданного радиуса отсечения. Таким способом были получены сведения о количестве и размере кластеров в ходе моделирования. Для выделения кластера мы использовали в качестве геометрического критерия расстояние между неводородными атомами, равное 0,35 нм, которое, с одной стороны, учитывает взаимодействие между двумя атомами, а с другой — ограничивает возможные конфигурации кластеров только непосредственными контактами между молекулами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ФРР для расстояний кислород—кислород в воде при нормальных и сверхкритических условиях. Состояние воды в системах зависит только от внешних условий (температуры и давления) и не зависит от природы растворенного компонента. При нормальных условиях на ФРР есть три максимума, которые отражают наличие тетраэдрической упорядоченности в структуре воды. По сравнению с нормальными, в сверхкритических условиях (23,0 МПа, 673 К) первый максимум существенно расширен, минимум между первым и вторым максимумом отсутствует, от второго максимума осталось «плечо», прилегающее к первому максимуму, а третий пик «размывается». Такой вид ФРР для СКусловий показывает наличие неоднородностей в мгновенной структуре водного флюида в данной области фазовой диаграммы. Авторы некоторых экспериментальных работ наблюдают подобные неоднородности и рассматривают их как свидетельство существования во флюиде жидкоподобных и газоподобных областей [11]. Имеются, однако, и совершенно иные подходы к интерпретации экспериментальных данных о ФРР для воды в СК-состоянии (см., например, [12]).

На рис. 2 показаны ФРР О—О для гидроксильной группы молекул веществ **1—3** на разных шагах моделирования. Максимумы ФРР в области 0,3 нм отража-

106



Рис. 1. Функции радиального распределения для расстояний кислород—кислород молекул воды при нормальных (*a*) и сверхкритических (*б*) условиях

ют образование водородных связей между молекулами этанола и фенолов. Отсутствие максимумов при 0,3 нм — на отдельных шагах траектории — указывает на то, что водородные связи между молекулами растворенного вещества являются неустойчивыми.

Усредненная по времени ФРР для расстояний О—О гидроксильных групп (рис. 2, цв. вкладка) для нормальных условий имеет широкий максимум в области 0,3— 0,7 нм, что отвечает существованию кластеров, в которых молекулы растворенного вещества связаны водородными связями как непосредственно друг с другом, так и через атомы кислорода молекул воды. В СК условиях на отдельных шагах траектории также появляется первый максимум на расстоянии 0,35 нм, что свидетельствует о возникновении короткоживущих водородных связей между гидроксильными группами органических молекул, т. е. о том, что в системе присутствуют молекулы растворенных веществ, не сольватированые молекулами воды, но взаимодействующие между собой.

При СК условиях на усредненной ФРР для расстояний О—О гидроксильных групп максимум практически отсутствует, что свидетельствует о неустойчивости водородных связей в условиях повышенных температуры и давления. Следует отметить, что для гваякола, по сравнению с этанолом и фенолом, на отдельных шагах траектории как для нормальных, так и для СК условий, более выражена склонность к агломерации молекул посредством образования водородных связей.

Поскольку кластеризация молекул веществ **2**—**3** также может осуществляться благодаря специфическим контактам бензольных колец [13], мы рассчитали ФРР для центров масс их молекул (рис. 3, цв.вкладка). Широкий максимум при 0,5—0,7 нм на усредненной функции для нормальных условий (рис. 3*a*) отвечает кластеризации молекул при разной их взаимной ориентации. Сдвиг максимума к 0,5 нм указывает на то, что молекулы фенолов находятся в первой координационной сфере друг друга. Данные рис. 3 *б*, *г* показывают динамику кластеризации: максимум при 0,5 нм со временем пропадает и вновь образуется. При переходе в СК условия первый максимум уширяется до 1 нм, однако на отдельных шагах траектории пик при 0,5 нм существует, что указывает на наличие короткоживущих кластеров.

На каждом из рис. 1-3 приведены данные для отдельных шагов траекторий. В табл. 2 показаны расчетные коэффициенты самодиффузии (D) для каждого из компонентов растворов, а также усредненные по раствору величины, которые практически совпадают для всех систем в одинаковых условиях, поскольку при

«Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». Том 15. № 1. 2020

Таблица 2

Kaabbuuuaum aayamubbuuuu	Растворенный компонент							
коэффициент самодиффузии	этанол	фенол	гваякол					
$ ρ = 0,997 \text{ г/см}^3 (298 \text{ K}; 0,1 \text{ M}\Pi a) $								
Растворенное вещество	1,87±0,23	1,26±0,18 0,97±0,12						
Вода	2,91±0,03	2,96±0,03	$2,95 \pm 0,01$					
Среднее значение по раствору	$2,\!88 \!\pm\! 0,\!03$	2,93±0,02 2,91±0,0						
ρ = 0,133 г/см ³ (673 К; 23,0 МПа)								
Растворенное вещество	113,00±22,00	$51,00 \pm 14,00$	50,00±2,00					
Вода	$162,00 \pm 1,00$	$162,00 \pm 2,00$	163,00±4,00					
Среднее значение по раствору	161,00±1,00	$160,00 \pm 2,00$	$161,00 \pm 4,00$					

Коэффициенты самодиффузии для молекул растворенного компонента, воды и усредненные по раствору

низкой концентрации растворенного вещества основной вклад в D_{cp} вносят молекулы воды. В нормальных условиях значения D для этанола в 1,5—2 раза выше, чем для фенола и гваякола. При переходе от нормальных к СК условиям происходит увеличение значений D для всех молекул: воды — в 55 раз, этанола — в 60 раз, фенола и гваякола — в 40—50. Однако, если в СК-условиях значения D для фенола и гваякола в 3 раза меньше, чем для молекул воды, то для этанола разница только в 1,4 раза. Таким образом, в СК-области молекулы этанола движутся со скоростями, наиболее близкими к скорости движения молекул воды.

Обращает на себя внимание существенно более значительное относительное отклонение от средних значений коэффициентов самодиффузии *D* для молекул растворенного вещества по сравнению с водой. Это может объясняться неодно-родностью структуры растворов и сверхкритических флюидов: например, образованием кластеров, состоящих из молекул растворенного вещества, и водно-органических кластеров. Коэффициент самодиффузии этанола наиболее близок к значениям для воды, что может объясняться как относительной близостью размеров и масс молекул воды и этанола (по сравнению с фенолами), так и включением молекул этанола в состав водных кластеров как в нормальных, так и в СК-условиях, а также более высокой устойчивостью водно-этанольных кластеров. Существование таких структур, в которых молекулы спирта замещают молекулы воды, подтверждается экспериментально [14].

Низкие значения D для фенола и гваякола, по сравнению с этанолом, можно объяснить их меньшей подвижностью ввиду различий в размерах молекул. Полученные нами средние значения D для фенола и гваякола отличаются на 20 %, но погрешность также составляет величину порядка 20 %. Разброс значений коэффициентов диффузии молекул фенолов отражает существование разных структурных единиц в растворах, движущихся с разными скоростями. В работах [15, 16] образование водно-фенольных кластеров было показано экспериментально, а в работе [17] авторы теоретически исследовали строение водных, фенольных и водно-фенольных кластеров. Было показано, что устойчивость водно-фенольных кластеров близка к устойчивости водных кластеров, но устойчивость фенольных кластеров при этом выше. Экспериментально коэффициенты диффузии фенола в водных растворах в условиях повышенных температур и давления (до 673 К и 30 МПа) определяли с помощью метода дисперсионного тейлоровского разделения [18]. Авторы отмечают, что при переходе в СК-область и вблизи нее, коэффициент диффузии фенола в воде резко увеличивается. Авторы провели моделирование при расчетной плотности флюида 0,300 г/см³ (давлении 30,0 МПа и 673 К). С учетом стандартных отклонений в определении значений коэффициента самодиффузии (см. табл. 2) наши данные находятся в согласии с результатами работы [18], хотя средние значения отличаются в 1,5 раза. Следует также принять во внимание, что в нашей работе моделирование проведено при более низкой плотности 0,133 г/см³, отвечающей экспериментальному давлению 23,0 МПа.

В работе [19] авторы рассматривали сольватную оболочку вокруг молекул фенола в воде при нормальных условиях. Были получены функции пространственного распределения для атомов кислорода и водорода воды вокруг молекулы фенола. Они показали, что при нормальных условиях молекулы воды образуют водородные связи с ОН-группой фенола и, кроме того, возникают водородные связи между атомом водорода молекулы воды и π-системой бензольного кольца. Экспериментальные данные также указывают на существование водородных связей между π -системой бензольного кольца молекулы фенола, как акцептора протона, и молекулой воды, как донора протона [20]. Водородные связи между ОНгруппой молекулы фенола и молекулами воды до 363 К теоретически исследовали в работе [21], где было показано, что фенол обычно выступает донором протона. Согласно расчетным данным, водородные связи исчезают при приближении к критической точке. В нашей работе получено, что при 673 К коэффициенты диффузии для молекул воды в 3 раза больше, чем для молекул фенолов, и на основании этого мы также можем сделать вывод, что гидратные оболочки фенолов в СК условиях неустойчивы.

Несмотря на то, что при концентрации 2 мас. % молекулы растворенного вещества существуют преимущественно в виде мономерных единиц, наши данные указывают на их кластеризацию (см. рис. 2 и 3). На более высокую устойчивость фенольных кластеров по сравнению с водными указывают данные теоретической работы [17], в которой методом функционала плотности исследовались структура и стабильность фенольных, водных и водно-фенольных кластеров. Расчет показал, что межмолекулярное взаимодействие в кластерах фенола немного сильнее, чем в кластерах воды. При этом стабильность водно-фенольных кластеров близка к стабильности кластеров воды.

Авторы работ [18, 19, 21] проводили расчет модельной системы, состоящей из 1 молекулы фенола и 503 молекул воды, что в принципе не позволяло получить данные об образовании кластеров из молекул растворенного вещества. Наши расчетные системы из 10 000 молекул позволяют получить данные об их кластеризации. Число молекул в кластере, усредненное за все время счета, для этанола и фенола составляет 1,40 при нормальных условиях и 1,03 — в сверхкритических. Но на отдельных шагах траектории при нормальных условиях размер кластера достигал шести—семи молекул для этанола и пяти—шести для фенола, а в СКобласти, при преобладании одиночных молекул, существуют димеры. Наиболее выраженной оказалась кластеризация в случае гваякола: при нормальных условиях молекул и увеличение размера кластера (рис. 4, цв.вкладка). В СК условиях для гваякола обнаружен кластер из двух молекул, время жизни которого составило

3 нс (рис. 5, цв.вкладка). В растворах фенола и этанола тенденция к укрупнению кластеров с увеличением времени счета не выражена. В литературе также описывается кластеризация молекул — модельных мономеров лигнина — в разбавленных растворах. В частности, в водных растворах тетрагидрофурана (ТГФ), который рассматривают как мономерное звено лигнина или простейший продукт его химической трансформации, методом молекулярного светорассеяния были обнаружены «нанокапли» с высоким содержанием ТГФ [21]. Как уже отмечалось выше, в расчетной работе [17] было показано, что фенольные кластеры более устойчивы, чем водные, что способствует образованию кластеров из молекул фенолов в условиях водного окружения даже при сильном разбавлении. Кластеризацией молекул фенолов можно объяснить экспериментальные факты преимущественного образования продуктов их конденсации и пиролиза при переходе в СК условия [4]. В ряде работ (см., например, [23]) показано, что существует концентрационный предел степени превращения фенолов в газообразные продукты (H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆): начиная с определенной концентрации фенолов их выход не увеличивается, а в некоторых случаях даже уменьшается и начинают образовываться продукты конденсации. Соответственно, для успешной газификации следует вести процесс в области концентраций, при которых фенолы существуют преимущественно в виде мономеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено классическое молекулярно-динамическое моделирование структуры водных растворов, содержащих 2 мас. % этанола, фенола и гваякола в NVT-ансамбле при плотностях 0,997 г/см³ и 0,133 г/см³, отвечающих нормальным (298 К; 0,1 МПа) и сверхкритическим (673 К; 23,0 МПа) условиям, соответственно. Рассчитаны функции радиального распределения для расстояний между атомами кислорода молекул воды, для расстояний между гидроксильными группами растворенных молекул, для расстояний между центрами масс молекул фенола и гваякола. Определены коэффициенты самодиффузии, проведен анализ агломерации молекул этанола и фенолов в нормальных и сверхкритических условиях. Полученные данные указывают на неоднородный состав растворов. Молекулы растворенного вещества находятся как в виде мономеров, так и объединяются в кластеры. Получено, что в нормальных условиях происходит образование кластеров, включающих до семи молекул, в сверхкритических условиях обнаружены димеры. Для гваякола кластеризация молекул выражена сильнее по сравнению с этанолом и фенолом. Выявленные структурные особенности растворов этанола и фенолов в СК условиях сопоставлены между собой и с данными для чистой воды, а также с экспериментальными данными о превращениях фенолов в сверхкритической воде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-29-06072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Corma A., Iborra S., Velty A. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2411.
- 2. Lasa H., Salaices E., Mazumder J., Lucky R. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. P. 5404.
- 3. Wang X., Zhou J., Li H., Sun G. // Adv. Materials Res. 2013. Vol. 821-822. P. 1126.
- 4. Богдан В.И., Кондратюк А.В., Коклин А.Е., Лунин В.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2016. Т. 11. № 4. С. 80.

- Кондратюк А.В., Кустов А.Л., Лунин В.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. // Тезисы VIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации». 14—19 сентября 2015 г. г. Зеленоградск, Калининградской обл. Калининград, 2015. С. 219.
- 6. *Федяева О.Н., Востриков А.А.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
- 7. Abraham M.J., Spoel D., Lindahl E. Hess B. GROMACS development team, GROMACS User Manual version 5.0.7. 2015.
- 8. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 11225.
- 9. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. No 2. P. 926.
- 10. Thermophysical Properties of Fluid Systems. http://webbook.nist.gov.chemistry.fluid
- 11. Smiechowski M., Schran C., Forbert H., Marx D. // Phys. Rev. Lett. 2016. Vol. 116. No 2. P. 027801.
- 12. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 5.
- 13. Зоркий П.М., Ланиина Л.В., Богдан Т.В. // Ж. Структур. Химии. 2008. Т. 49. № 3. С. 541.
- 14. Wakisaka A., Matsuura K. // J. Mol. Liq. 2006. Vol. 129. P. 25.
- 15. Mizuse K., Hamashima T., Fujii A. // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113. No 44. P. 12134.
- 16. Hamashima T., Mizuse K., Fujii A. // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. No 44. P. 620.
- 17. Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. No 5. P. 843.
- 18. Plugatyr A., Svishchev I.M. // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115. P. 2555.
- 19. Plugatyr A., Svishchev I.M. // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 024507.
- 20. Gierszal K.P., Davis J. et al. // Phys. Chem. Lett. 2011. Vol. 2. P. 2930.
- 21. Zhang N., Ruan X., Song Y., Li Z., He G. // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 221. P. 942.
- 22. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Lyakhov G.A., et al. // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145. P. 184501.
- Changsuwana P., Paksunga N., Inoue Sh., Inouel T., Rfwai Yo., Noguchi T., Tanigawa H., Matsumura Yu. // J. Supercritical Fluids. 2018. Vol. 142. P. 32.

SOLVATION OF ETHANOL, PHENOL AND O-METHOXYPHENOL IN DILUTED WATER SOLUTIONS IN NORMAL AND SUPERCRITICAL CONDITIONS

E.S. Alekseev, T.V. Bogdan

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

Using a classical molecular dynamics method structures of 2 wt. % water solutions of ethanol, phenol and *o*-methoxyphenol (guaiacol) were modeled in NVT-ensemble at densities 0.997 and 0.133 g cm⁻³ that corresponds to normal (298 K; 0.1 MPa) and supercritical (673 K; 23.0 MPa) conditions. Self-diffusion coefficients for individual components in solutions, radial distribution functions for oxygen atoms of water molecules, for oxygen atoms in hydroxy-groups and for centers of masses in phenol molecules are calculated. A possibility of molecule clusterization for diluted substances is analyzed. The data obtained indicate the heterogeneity of solutions in which clusters of different composition and structure can exist. It was found that under normal conditions clustering of up to seven ethanol and phenol molecules can occur, and dimer formation was detected under SC-conditions. The structural features of solutions under normal and SC-conditions were compared. The difference between the water shells of ethanol and phenols molecules was demonstrated. Under normal conditions, stable shells of water molecules form around ethanol molecules. For phenols, the solvate shells are unstable and a tendency to clusterization of organic molecules is pronounced.

K e y w o r d s: molecular dynamics, modeling, solvation, dilute aqueous solutions, normal conditions, supercritical conditions, water-ethanol solutions, water-guaiacol solutions, water-phenol solutions, lignin, self-diffusion coefficient, clustering.