

В. І. ВОРОБІЙОВА

доктор технічних наук, доцент,
завідувач кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0001-7479-9140

М. І. СКИБА

доктор технічних наук, доцент,
професор кафедри екології та технології неорганічних речовин
ДВНЗ «Український державний університет науки і технологій»
ORCID: 0000-0003-4634-280X

А. С. МОЩЕНКО

аспірантка кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0002-6933-4573

ДОБІР КОМПОНЕНТІВ ДЛЯ СИНТЕЗУ НОВИХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ОСНОВІ КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

У роботі представлено дослідження процесу добору компонентів для синтезу нових низькотемпературних евтектичних розчинників на основі квантово-хімічного моделювання. Основна увага приділена використанню напівемпіричних методів та теорії функціональної густини для оцінки реакційної здатності та передбачення міжмолекулярної взаємодії потенційних компонентів. Визначено ключові квантово-хімічні параметри, такі як енергії ВЗМО та НВМО, електронегативність, жорсткість і м'якість молекул ряду органічних кислот, що дозволяє оптимізувати процес вибору складових для синтезу новітніх розчинників. Серед досліджуваних органічних кислот малеїнова кислота виявляє найвищу реакційну здатність завдяки низькому енергетичному зазору (-10.3230 eV), високій електронегативності (5,8732 eV) та м'якості (0,1937eV) молекули. Це робить її ефективним кандидатом для використання в реакціях, де потрібна висока електрофільність. Аскорбінова кислота має найбільшу схильність до окисно-відновних реакцій завдяки найнижчому потенціалу іонізації. Винна та яблунева кислоти, навпаки, демонструють вищу стійкість та меншу реакційну здатність через високі значення жорсткості й електронегативності. НЕР-1 (Холін Хлорид-Левулінова кислота) має найнижчу хімічну м'якість (0,1865 eV) і порівняно високу електрофільність (1,4024), що вказує на його при формуванні НЕР прогнозно можна очікувати високу реакційну здатність між сполуками. Всі НЕР мають помірні значення електрофільності (близько 1,4), що є сприятливим для збереження їхньої стабільності. Найнижчі значення хімічної м'якості мають НЕР-4 (0,1764 eV) та НЕР-5 (0,1774 eV), що вказує на їх високу стійкість. Результати дослідження можуть бути корисними для розробки нових, більш ефективних розчинників для хімічної промисловості, зокрема технології отримання біополімерних матеріалів різного призначення.

Ключові слова: стабільність, молекулярна структура, молекули, нековалентні взаємодії, розчинники, суміші, аналіз поверхні.

V. I. VOROBYOVA

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0001-7479-9140

M. I. SKIBA

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
Professor at the Department of Ecology and Technology of Inorganic Substances
Ukrainian State University of Science and Technology
ORCID: 0000-0003-4634-280X

A. S. MOSHENKO

Postgraduate Student at the Department of Physical Chemistry
National Technical University of Ukraine
“Ihor Sikorskyi Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0002-6933-4573

SELECTION OF COMPONENTS FOR THE SYNTHESIS OF NEW LOW-TEMPERATURE EUTECTIC SOLVENTS BASED ON QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION

The paper presents a study of the selection process of components for the synthesis of new low-temperature eutectic solvents based on quantum chemical modeling. Emphasis is placed on the use of semi-empirical methods and density functional theory to assess reactivity and predict intermolecular interaction of potential components. The key quantum-chemical parameters, such as the energies of HOMO and LUMO, electronegativity, hardness and softness of molecules of a number of organic acids, have been determined, which allows to optimize the process of selecting components for the synthesis of the latest solvents. Among the studied organic acids, maleic acid shows the highest reactivity due to the low energy gap (-10.3230 eV), high electronegativity (5.8732 eV) and softness (0.1937 eV) of the molecule. This makes it an effective candidate for use in reactions where high electrophilicity is required. Ascorbic acid has the greatest tendency to redox reactions due to the lowest ionization potential. Tartaric and malic acids, on the contrary, show higher stability and lower reactivity due to high values of hardness and electronegativity. HER-1 (Choline Chloride-Levulinic acid) has the lowest chemical softness (0.1865 eV) and relatively high electrophilicity (1.4024), which indicates that high reactivity between compounds can be expected during the formation of HER. All HERs have moderate values of electrophilicity (about 1.4), which is favorable for maintaining their stability. The lowest values of chemical softness have HER-4 (0.1764 eV) and HER-5 (0.1774 eV), which indicates their high stability. The results of the research may be useful for the development of new, more effective solvents for the chemical industry, in particular, technologies for obtaining biopolymer materials for various purposes.

Key words: Stability, Molecular Structure, Molecules, Noncovalent Interactions, Solvents, Mixtures, surface analysis.

Постановка проблеми

Вивчення неводних розчинів має велике значення у формуванні багатьох розділів загальної теорії розчинів. В останні роки різко зросло і практичне значення неводних розчинів як середовища для різноманітних синтезів [1, с. 4] та електрохімічних процесів [с. 2], екстракції природних органічних сполук [3, с. 4], синтезу полімерних матеріалів, а також аналітичних визначень і хроматографічному розділенні органічних сполук. Більш оптимальні умови протікання синтезу в неводних розчинах порівняно з водними можуть бути обумовлені кращою розчинністю вихідних компонентів, підвищенням їх реакційної здатності, відсутністю реакції сольволізу і небажаних або, навпаки, наявністю бажаних таутомерних форм. Нарешті, розчинник сам може брати участь у реакції, що призводить до утворення необхідних сполук. У цьому причина підвищеного інтересу до створення нових неводних розчинів, а саме до низькотемпературних евтектичних розчинників [4, с. 1-10]. Відображенням цього інтересу є зростання кількості публікацій, присвячених неводним розчинам та їх практичному застосуванню в різних сферах промисловості, зокрема хімічній технології отримання полімерних матеріалів та покриттів [5, с. 1-3], у фармацевтичній галузі [6-7, с. 1-5] та інших виробничих процесах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР) є класом іонних рідин, які формуються шляхом змішування двох або більше компонентів, що здатні до утворення евтектичної суміші, і мають температуру плавлення нижчу за кожний з компонентів окремо [1, с. 1-5]. Вони мають численні переваги, такі як низька вартість, простота синтезу, біорозкладність, низька токсичність і екологічна безпечність [2, с. 1-12]. Існуючі в даний час методи дослідження неводних подвійних систем практично зводяться до вивчення залежності властивостей системи від молярного співвідношення компонентів, тобто входять до кола методів, які об'єднуються у фізико-хімічний аналіз. Сучасний фізико-хімічний аналіз рідких систем має у своєму розпорядженні великий арсенал методів, за допомогою яких фіксуються як факт взаємодії, так і склад утворених у системі НЕР сполук [7, с. 5-7]. При дослідженні неводних розчинів, а саме НЕР, всі завдання можна звести до постановки та вирішення чотирьох основних задач. Перше – це встановлення факту хімічного взаємодії між компонентами системи. Друге це визначення складу типів зв'язку, що утворюється в системі (водневий тип взаємодії, донорно-акцепторна взаємодія, іонна взаємодія). Далі вже визначення основних властивостей систем та можливість їх практичного використання. Дійсно всі дослідження – експериментальні і теоретичні переслідують основну мету а саме встановити факт взаємодії і визначення складу утворюється в подвійній системі НЕР з'єднання. При утворенні НЕР одна речовина діє як донор, а інша – як акцептор водневого зв'язку [4]. Ефективність формування НЕР залежить від просторової (молекулярної та електронної) структури донорної сполуки, а також від певних індексів реакційної здатності (ІРЗ). Експериментальний підбір компонентів для синтезу НЕР є тривалим і не завжди економічно виправданим. Однак, використовуючи теоретичні квантово-хімічні розрахунки, можна прогнозувати здатність

сполук до утворення зв'язків і виявляти потенційні центри міжмолекулярної взаємодії як у межах одного гомологічного ряду, так і між різними класами органічних сполук. Науковою спільнотою підсумовано, що основним при створенні нових НЕР є визначення реакційної здатності сполук, що можна спрогнозувати за допомогою квантово-хімічних розрахунків, які оцінюють електронні та енергетичні характеристики молекул. Тому перед синтезом нових НЕР доцільно оцінити та вибрати найбільш реакційно здатні сполуки, які можуть виконувати роль донорів у формуванні НЕР при використанні одного з типів акцептора. Крім того, останнім часом для створення нових НЕР все частіше використовуються напівемпіричні методи на основі теорії функціонала густини [7]. Зокрема, досліджуються енергетичні параметри E ВЗМО донора і E НВМО акцептора для прогнозування ефективності формування НЕР. Завдяки обчислювальним методам квантової хімії, у низці публікацій було представлено дані щодо електронної будови молекул, які виконують роль донорів водневого зв'язку у НЕР на основі холін хлориду. Однак систематизованих даних, щодо кореляційних залежностей для представників таких класів як карбонові кислоти, поліоли залишаються недослідженими.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи було, спираючись на квантово-хімічні розрахунки, здійснити підбір компонентів для синтезу екологічно безпечних іонних рідин III типу з подальшим їх застосуванням у хімічних технологіях. Необхідно визначити квантово-хімічні характеристики компонентів та самої евтектичної системи, використовуючи параметри енергії ВЗМО (EВЗМО) та НВМО (ЕНВМО), електронегативності (χ), індексу електрофільності (ω), хімічної жорсткості (η) та м'якості (S).

Викладення основного матеріалу дослідження

Методика експериментальних досліджень

Прогнозування реакційної здатності ряду органічних сполук було здійснено в програмному середовищі HyperChem на основі напівемпіричних методів оптимізації та моделювання молекул. Оптимізація молекул органічних сполук виконувалася з використанням напівемпіричного методу, зокрема розширеного методу РМ3. У програмі HyperChem застосовувались силові поля, такі як ММ+ (на основі ММ2). Індеси реакційної здатності визначалися на основі енергетичних та структурних параметрів молекул, отриманих в результаті квантово-хімічних розрахунків. Були встановлені локальні та реактивні параметри реакційної здатності органічних сполук відповідно за формулами, що наведені у табл. 1. Оцінку адсорбційної активності проводили, враховуючи індеси реакційної здатності, такі як електронна густина на граничних орбіталях (E ВЗМО і E НВМО), енергетичний зазор між молекулярними орбіталями, абсолютна електронегативність, жорсткість та м'якість молекул, що базуються на теорії функціональної щільності.

Таблиця 1

Квантово-хімічні дескриптори та розрахункові параметри реакційної здатності органічних сполук для формування НЕР

E ВЗМО	Вища зайнята молекулярна орбіталь
E НВМО	Нижча вакантна молекулярна орбіталь
$I = - (E \text{ ВЗМО})$	Потенціал іонізації
$A = - (E \text{ НВМО})$	Спорідненість до електрону
$\Delta E = E(\text{ВЗМО}) - E(\text{НВМО})$	Енергетичний зазор молекулярних орбіталей
$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(I + A)$	Абсолютна електронегативність
$\eta = \frac{1}{2}(I - A)$	Жорсткість молекули
$S = \frac{1}{2}\eta$	М'якість
$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)}$	Індекс електрофільності
$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{\Phi - \chi_{\text{мол}}}{2\eta_{\text{мол}}}$	Перенос заряду

Тобто у роботі проведена порівняла оцінка як сполук донорів між собою, таї і параметри взаємодії при формуванні НЕР, коли холін хлорид виступає акцептором електронів, а ряд розглянутих сполук – донором. Параметри, які були визначені вище, є найбільш важливими параметрами, розглянутими в наукових дослідженнях [1-6] при доборі складових для синтезу іонних рідин.

Отримані експериментальні результати

На рис. 1 представлено оптимізовані структури молекул сполук, а саме розміщення E ВЗМО та E НВМО. У таблиці 2 представлені складові для формування НЕР. У таблиці 3 представлено енергетичні параметри п'яти органічних кислот, де порівнюються енергії ВЗМО (вищої зайнятої молекулярної орбіталі), НВМО (нижчої вільної молекулярної орбіталі), а також енергетичні зазори між ними (ΔE). Левулінова кислота має енергетичний зазор $\Delta E = -11.4170$ eV, що свідчить про її відносно високу стабільність і меншу реактивність у порівнянні з аскорбіновою і малеїновою кислотами. Аскорбінова кислота демонструє менший енергетичний зазор $\Delta E = -10.77182$ eV, що вказує на її більшу реакційну здатність, особливо в порівнянні з винною і яблуною кислотами. Малеїнова кислота має $\Delta E = -10.3230$ eV, що робить її найбільш реакційно здатною серед усіх досліджених сполук. Яблунова кислота має найвищий енергетичний зазор $\Delta E = -11.95866$ eV, що робить її найбільш стабільною і найменш реактивною серед представлених кислот.

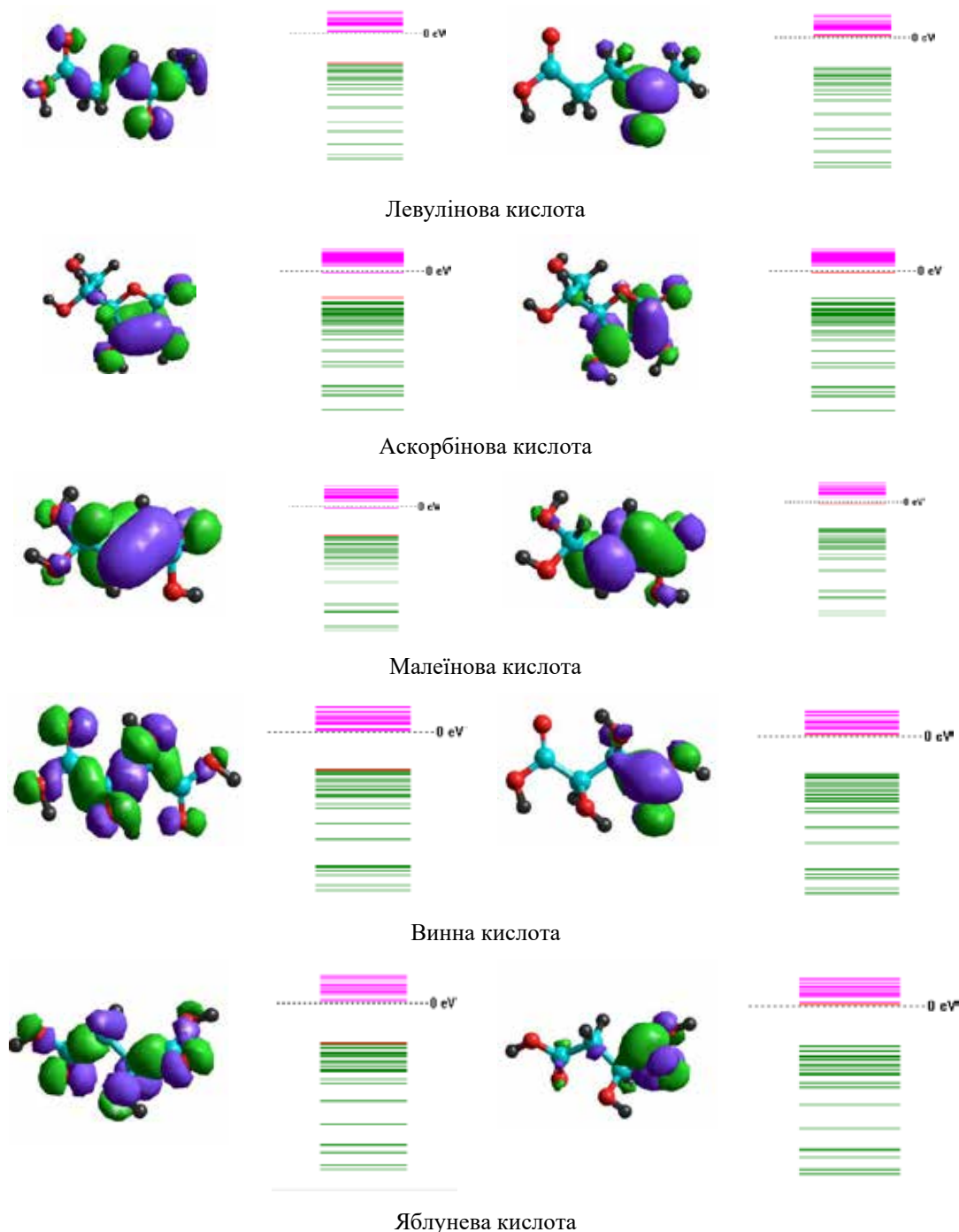
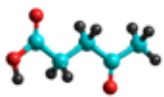
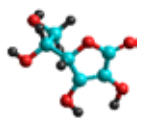
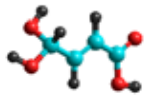
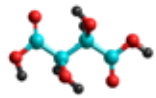
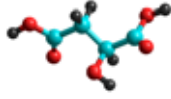


Рис. 1. Оптимізовані структури молекул сполук, розміщення E ВЗМО та E НВМО

Таким чином, малеїнова кислота демонструє найбільшу реакційну здатність через найменший енергетичний зазор, тоді як яблунова та винна кислоти є найбільш стабільними з найбільшими значеннями ΔE .

Таблиця 2

Системи НЕР на основі холін хлориду

Скорочення	Акцептор водневого зв'язку	Донор водневого зв'язку	Структурна формула
НЕР-1	Холін Хлорид	Левулінова кислота	
НЕР-2		Аскорбінова кислота	
НЕР-3		Малеїнова кислота	
НЕР-4		Винна кислота	
НЕР-5		Яблунова кислота	

Цей невеликий енергетичний зазор свідчить про легшу передачу електронів. Винна кислота з енергетичним зазором $\Delta E = -11.89644$ еВ є найменш реакційно здатною, що свідчить про її вищу стабільність.

Таблиця 3

Енергетичні параметри молекул

Сполуки	$E_{\text{взмо.}}(\text{eV})$	$E_{\text{нвмо.}}(\text{eV})$	$\Delta E = \text{HOMO-LUMO}$
Левулінова кислота	-10.97065	0.44636	-11.4170
Аскорбінова кислота	-9.9233	0.8485	-10.77182
Малеїнова кислота	-11.0348	-0.7116	-10.3230
Винна кислота	-11.5813	0.3151	-11.89644
Яблунова кислота	-11.5223	0.43636	-11.95866

У таблиці 4 представлено індекси реакційної здатності для п'яти органічних кислот: левулінової, аскорбінової, малеїнової, винної та яблунової. Найнижчий потенціал іонізації має аскорбінова кислота (9.9233), що свідчить про її легшу втрату електронів і більшу реакційну здатність у порівнянні з іншими кислотами. Найвищий потенціал іонізації має винна кислота (11.581), що вказує на її високу стійкість до втрати електронів.

Таблиця 4

Індекси реакційної здатності молекул

Сполуки	Потенціал іонізації	Ядерної подібності до електронів	Електро-ненативність χ	Жорсткість η	М'якість σ	Індекс електрофільності ω	Індекс електрофільності ϵ
Левулінова кислота	10.971	-0.4464	5.2623	5.7087	0.1751	1.3155	0.7601
Аскорбінова кислота	9.9233	-0.8485	4.5374	5.3859	0.1856	1.1343	0.8815
Малеїнова кислота	11.034	0.7116	5.8732	5.1615	0.1937	1.4683	0.6810
Винна кислота	11.581	-0.3151	5.6331	5.9482	0.1681	1.4082	0.71008
Яблунова кислота	11.5223	-0.4363	5.54296	5.97933	0.1672	1.38574	0.721635

Малеїнова кислота має найвищий позитивний показник (0.7116), що свідчить про її відносно вищу схильність до залучення електронів. Інші кислоти мають негативні значення, зокрема, аскорбінова (-0.8485) і яблунова

(-0.4363), що вказує на їхню схильність до втрати електронів. Найвища електронегативність спостерігається у малеїнової кислоти (5.8732), що означає її більшу здатність притягувати електрони. Найнижча електронегативність у аскорбінової кислоти (4.5374), що свідчить про її меншу здатність до залучення електронів. Левулінова кислота має найвищу жорсткість (5.7087), що вказує на її стійкість до зміни електронної структури. Найменш жорсткою є малеїнова кислота (5.1615), що свідчить про її більшу гнучкість у реакціях. Найм'якшою є малеїнова кислота (0.1937), що вказує на її високу реакційну здатність. Найжорсткіша – винна кислота (0.1681), що свідчить про її низьку реактивність. Найвищий індекс електрофільності має малеїнова кислота (1.4683), що робить її найефективнішим електрофілом.

Найменший індекс у аскорбінової кислоти (1.1343), що робить її найслабшим електрофілом серед досліджуваних сполук. Найвищий показник спостерігається у аскорбінової кислоти (0.8815), що може вказувати на її схильність до певних типів реакцій. Найнижче значення у малеїнової кислоти (0.6810), що вказує на її меншу схильність до електрофільних реакцій. Отже, малеїнова кислота демонструє найбільшу реакційну здатність завдяки високій електронегативності, м'якості та індексу електрофільності. Аскорбінова кислота має найнижчий потенціал іонізації, що робить її більш схильною до окисно-відновних реакцій, але водночас має меншу електронегативність і жорсткість. Винна і яблунова кислоти характеризуються вищою стійкістю та меншою реактивністю через їхні високі значення потенціалу іонізації та жорсткості. При дослідженні параметрів при формуванні вже самих НЕР (табл. 5), НЕР-1 має найнижчу хімічну м'якість (0.1865 eV) і порівняно високу електрофільність (1.4024), що вказує на його високу реакційну здатність між сполуками при формуванні НЕР. НЕР-4 (холін хлорид з винною кислотою) має найвищу електронегативність (5.9151 eV) і найменшу м'якість (0.1764 eV), що вказує що в НЕР сполуки менш реакційно здатні між собою. НЕР-5 (з яблуною кислотою) демонструє найвищі значення для ΔE (11.7712 eV), що вказує на його стійкість і меншу здатність до реакцій у порівнянні з іншими НЕР. Всі НЕР мають помірні значення електрофільності (близько 1.4), що є сприятливим для збереження їхньої стабільності.

Таблиця 5

Квантово-хімічні параметри НЕР

Скорочення	Акцептор водневого зв'язку	Донор водневого зв'язку	$\Delta E = \text{ВЗМО} - \text{НВМО}$	χ , eV	η , eV	σ , eV	ω
НЕР-1	Холін Хлорид	Левулінова кислота	10.722	5.609	5.3610	0.1865	1.4024
НЕР-2		Аскорбінова кислота	9.6744	5.086	4.8372	0.2067	1.2715
НЕР-3		Малеїнова кислота	10.785	5.641	5.3929	0.1854	1.4104
НЕР-4		Винна кислота	11.332	5.9151	5.6662	0.1764	1.4787
НЕР-5		Яблунова кислота	11.7712	5.885	5.636	0.1774	1.4714

Висновки

Встановлено, що за параметром E ВЗМО реакційна здатність донорів електронів для формування НЕР зменшується у напрямку: аскорбінова кислота (-9.9233 eV) < малеїнова кислота (-11.0348 eV) < левулінова кислота (-10.97065 eV) < яблунова кислота (-11.5223 eV) < винна кислота (-11.5813 eV). Серед досліджуваних органічних кислот малеїнова кислота виявляє найвищу реакційну здатність завдяки низькому енергетичному зазору, високій електронегативності та м'якості молекули. Це робить її ефективним кандидатом для використання в реакціях, де потрібна висока електрофільність. Аскорбінова кислота має найбільшу схильність до окисно-відновних реакцій завдяки найнижчому потенціалу іонізації. Винна та яблунова кислоти, навпаки, демонструють вищу стійкість та меншу реакційну здатність через високі значення жорсткості й електронегативності. На основі теоретичних квантово-хімічних розрахунків отримано параметри (електронегативність (χ , eV), хімічна жорсткість (η , eV) та м'якість (σ , eV), електрофільність (ω)) для прогнозування властивостей різних НЕР на основі холін хлориду та кислот, що важливо при виборі відповідного розчину для певних застосувань, таких як полімерні біопокриття або інші технологічні процеси, де потрібні специфічні властивості, такі як стабільність, реакційна здатність чи сумісність з іншими матеріалами. Найбільші значення ΔE мають НЕР-5 (11.7712 eV) та НЕР-4 (11.332 eV), що свідчить про їх високу стійкість. Для стійкості НЕР ключовими параметрами є високі значення ΔE , електронегативність, хімічна твердість і низька хімічна м'якість. Згідно з розрахунками, найбільш стійкими НЕР є НЕР-4 (винна кислота) та НЕР-5 (яблунова кислота), оскільки вони мають найвищі значення цих параметрів, що вказує на їхню високу хімічну та термічну стабільність.

Фінансування. Дослідження виконані в рамках науково-технічної роботи, що фінансуються за рахунок зовнішнього інструменту допомоги Європейського Союзу для виконання зобов'язань України у Рамковій програмі Європейського Союзу з наукових досліджень та інновацій "Горизонт 2020" «Створення нової технології виробництва біосировинних покриттів з використанням іонних рідин».

Список використаної літератури

1. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, no. 1, pp. 70-71.
2. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 21, pp. 11060-11082.
3. Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 21, pp. 7108-7146.
4. Hayyan, A., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2016). Superoxide ion in deep eutectic solvents: enhanced reactivity and strong hydrogen bond network. *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 3, pp. 1624-1649.
5. Hammond, O. S., Bowron, D. T., & Edler, K. J. (2016). Liquid structure of the choline chloride–urea deep eutectic solvent. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 33, pp. 9911-9914.
6. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2013). Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): a new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 11, pp. 3074-3085.
7. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., & Zhang, X. (2012). Physical properties of deep eutectic solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 57, no. 11, pp. 2873-2884.