

УДК 620.3: 66.061.34 + 543.9
DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/31>

Мощенко А.С.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Воробйова В.І.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЛИБОКО ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ОСНОВІ ХОЛІН ХЛОРИДУ

За останні роки у зв'язку з розвитком хімії розчинників, зокрема хімії неводних розчинів, багато новітніх розчинників знаходять широке застосування в хімічній технології та інженерії. Розробка нових «зелених» розчинників є одним із ключових предметів хімічної інженерії в реаліях ресурсозберігаючих технологій. У зв'язку із цим, іонні рідини (ІР) і глибокі евтектичні розчинники (ГЕР) привернули велику увагу як заміна технологічних органічних розчинників. Для створення нових розчинників необхідно вирішити одну з основних задач – прогнозування і обґрунтування вибору компонентів для їхнього синтезу, що надалі забезпечить їх ефективність використання, стабільність при зберіганні і екологічну безпеку. Проведено підбір сполук донорів для ГЕР на основі холін хлориду, синтез та здійснена їх характеристика, зокрема визначено їх густина, в'язкість, рН, а також вплив води на фізико-хімічні властивості. Встановлено, що ГЕР мають високу стабільність. У статті досліджено фізико-хімічні властивості ГЕР на основі холін хлориду з метою їх використання в різних сферах хімічних технологій. Результати досліджень демонструють, що комбінації холін хлориду як акцептора водневого зв'язку з різними донорами водневого зв'язку (лимонна, молочна, яблучна, гліколева кислота; гліцерин, етиленгліколь, гліцин, пролін та ін.) можуть бути ефективно використані для розробки стабільних та ефективних ГЕР, які можна використати в різних галузях хімічної технології та фармації. Варіація донора при синтезі ГЕР суттєво впливає на фізико-хімічні властивості отриманих розчинників. Показано, що рН ГЕР зменшується у порядку використаного донора: сахароза-сорбіт-етиленгліколь-гліцерин-гліцин-пролін-молочна кислота-яблучна-гліколева-лимонна. Найбільше збільшення рН у ГЕР з сахарозою – 7,12 при 20°C, при збільшенні температури до 60°C рН зменшується до 6,66. При введенні води спостерігається зменшення рН. Встановлено, що водневий зв'язок між компонентами сприяє зменшенню міжмолекулярного простору, що підвищує густина ГЕР. На густина ГЕР також може впливати молярне співвідношення акцепторів і донорів водневих зв'язків. Найбільша густина спостерігається у ГЕР на основі холін хлориду і D-сорбіту/сахарози. При збільшенні температури значення рН і густини зменшуються лінійно. Більш в'язкими є ГЕР на основі холін хлориду з проліном/гліцерином та лимонною кислотою. Кислоти з вищою молекулярною масою (лимонна кислота) утворюють щільнішу структуру, що збільшує її в'язкість. Зі збільшенням температури в'язкість зменшується експоненційно. Наявність води впливає на фізичні властивості ГЕР, змінюючи їх суміш з бінарної на потрійну та суттєво впливає на фізико-хімічні властивості зменшуючи густина, в'язкість та рН тим самим розширюючи функціональне застосування.

Ключові слова: глибокі евтектичні розчинники, фізико-хімічні властивості, холін хлорид, пролін, водневий зв'язок, молекулярна структура, розчинник.

Постановка проблеми. В даний час зелені технології є одним з ключових питань в хімії, оскільки вони спрямовані на збереження навколишнього середовища та зменшення можливого негативного впливу на здоров'я людини. «Зелена» хімічна технологія зменшує використання небезпечних середовищ, пропонуючи нові екологічно прийнятні методи розчинення шляхом контролю фізичних властивостей середовищ і розробки нових екологічно чистих розчинників. Останнім

часом, з метою розробки екологічно чистих розчинників, іонні рідини (ІР) привертають до себе все більше уваги, оскільки вони мають знижений тиск пари і можуть бути адаптовані щодо полярності та селективності для різного застосування. Іншим типом розчинника з фізичними властивостями та фазовою поведінкою, подібними до ІР, є глибокі евтектичні розчинники (ГЕР) [1]. Ці розчинники являють собою суміші сполук, які мають набагато нижчу температуру плавлення, ніж

будь-який з його окремих компонентів, головним чином через утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Деякі особливості ГЕР роблять їх більш перспективними перед ІР, оскільки їх легше синтезувати та вони мають нижчу варність. ГЕР можна розглядати як один із значущих зелених розчинників з унікальними фізичними властивостями. Фізичні властивості ГЕР, такі як густина, в'язкість, поверхневий натяг, провідність і т.д., визначають їх застосування. ГЕР мають характеристики, які зробили їх кращими перед традиційними розчинниками, такими як дешевизна, безпека, низька токсичність, нелеткість, термостабільність, негорючість, стійкість і здатність до біологічного розкладання [2, 3].

Фізико-хімічні характеристики ГЕР залежать від природи акцепторів і донорів водневих зв'язків, які утворюють евтектичні суміші. Тому їх фізико-хімічні характеристики можна регулювати, змінюючи їх молярне співвідношення та розмір аніонів [4]. Отже, фізико-хімічні властивості ГЕР відіграють великий вплив на галузь використання. Тому дослідження поведінки зміни фізико-хімічних властивостей ГЕР в залежності від їх складу є актуальним для правильного підбору складових та подальшого цільового використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для хімічної технології та інженерії НЕР III типу є найбільш використовуваними. Евтектика III типу, утворена з донорів хлориду холіну та донорів водневих зв'язків [5, 6]. Ці рідини прості в приготуванні, є біорозкладними і дешевими в приготуванні. Широкий діапазон доступних донорів водневих зв'язків означає, що цей клас НЕР особливо легко піддається адаптації. Варіювання компонентів ГЕР, які використовуються як донори водневого зв'язку, впливає на фізико-хімічні властивості.

Постановка завдання. Важливою особливістю ГЕР є їхня здатність змінювати свої фізико-хімічні властивості залежно від вибору компонентів та їхнього співвідношення, що забезпечує широкий потенціал для досліджень і технологічних розробок. Однак для ефективного використання ГЕР у конкретних процесах необхідно глибше розуміння залежності їхніх фізико-хімічних властивостей від природи та співвідношення складових компонентів.

Метою цієї роботи є встановлення і систематизація залежності фізико-хімічних властивостей глибоких евтектичних розчинників від донора водневого зв'язку.

Виклад основного матеріалу. Методика експериментальних досліджень. У таблиці 1 представлені компоненти досліджуваних ГЕР. Процес синтезу був наступний: складові зважували у молярному співвідношенні, яке наведене в таблиці 1, компоненти поміщають у ємність з мішалкою та кришкою та нагрівають на водяній бані з перемішуванням до отримання прозорої рідини. Після отримання рідкої суміші, охолоджували до кімнатної температури. Для визначення рН концентрація ГЕР складала 0,5 моль/л. Свіжо-приготовані розчини термостатували при температурі 20°C протягом 30 хв. Вимірювали при цій температурі, потім поступово нагрівали до 60°C і вимірювали рН за допомогою Mettler Toledo S220.

Густину ГЕР вимірювали при температурі, в діапазоні від 20°C до 60°C, з кроком 10) за допомогою денситометру Mettler Toledo DM40.

В'язкість ГЕР вимірювали за допомогою Anton Paar Rheolab Qc. Температуру контролювали за допомогою зовнішньої циркуляції води типу Techne-Tempette TE-8A.

Отримані експериментальні результати.

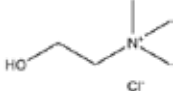
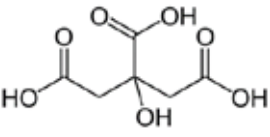
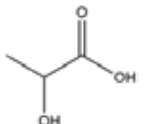
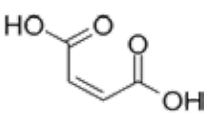
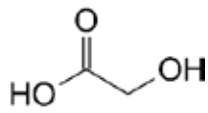
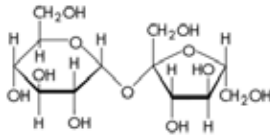
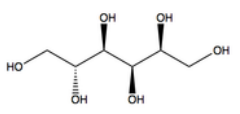
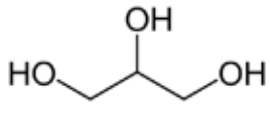
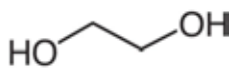
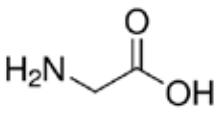
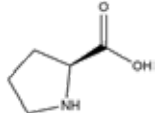
ГЕР були приготовані з використанням різних донорів водневих зв'язків з фіксованим акцептором водневих зв'язків – холін хлориду. Значення рН знижуються з ростом температури для всіх ГЕР. Графічна оцінка залежності рН від температури представлена рис. 1.

рН отриманих ПРГЕР вимірювали за допомогою Mettler Toledo S220. РН-метр відкалібрували із застосуванням стандартних буферів рН.

У відсутності води ГЕР, приготовані з використанням етиленгліколя і гліцерину продемонстрували високі значення рН. Ці значення рН, пояснюються тим, що хлоридний аніон (Cl^-), який може взаємодіяти з гідроксильними групами етиленгліколю/гліцерину. Ці взаємодії призводять до зміщення рівноваги протонів і збільшення концентрації H^+ у системі. ГЕР утворені органічними компонентами мають кисле середовище, оскільки органічні кислоти є джерелом протонів. рН залежить від типу кислоти, лимонна кислота є поліпротонною кислотою, тому її здатність знижувати рН сильніша. Гліколева кислота є невеликою молекулою, тому забезпечує більшу кількість протонів на одиницю ваги, тому є сильнішою, ніж яблучна. Молочна кислота має слабку кислотність через чаткову дисоціацію. Гліцин та пролін – амінокислоти, які є слабкими біполярними молекулами, в залежності від середовища може існувати в різних формах. З холін хлоридом гліцин утво-

Таблиця 1

Системи НЕР

Абри- віатура	Акцептор водневого зв'язку	Структурна формула	Донор водневого зв'язку	Структурна формула	Співвідно- шення сполук
ГЕР-1	Холін Хлорид		Лимонна кислота		1:2
ГЕР-2	Холін Хлорид		Молочна кислота		1:1
ГЕР-3	Холін Хлорид		Яблучна кислота		1:2
ГЕР-4	Холін Хлорид		Гліколева кислота		1:3
ГЕР-5	Холін Хлорид		Сахароза		1:2
ГЕР-6	Холін Хлорид		D-сорбіт		1:2
ГЕР-7	Холін хлорид		Гліцерин		1:2
ГЕР-8	Холін хлорид		Етиленгліколь		1:1
ГЕР-9	Холін хлорид		Гліцин		1:2
ГЕР-10	Холін хлорид		Пролін		1:2

рює водневі зв'язки і деякою мірою може дисоціювати, впливаючи на кислотність ГЕР. В ГЕР з D-сорбітом та сахарозою Cl^- є сильним акцептором водневих зв'язків, що стабілізує систему і сприяє пригніченню дисоціації H^+ із гідроксильних груп сорбіт, тому рН ГЕР є нейтрально-слабокисле. Навіть невелика кількість води посилює

дисоціацію кислот і знижує рН. Густина ГЕР переважно вища, ніж у води. Густина ГЕР залежить від молекулярної організації та упаковки молекул. Для досліджуваних ГЕР виміряна густина наведена на Рис. 2.

Взаємодія між хлорид-іонами (Cl^-) холінхлориду та гідроксильними групами сорбіту створює

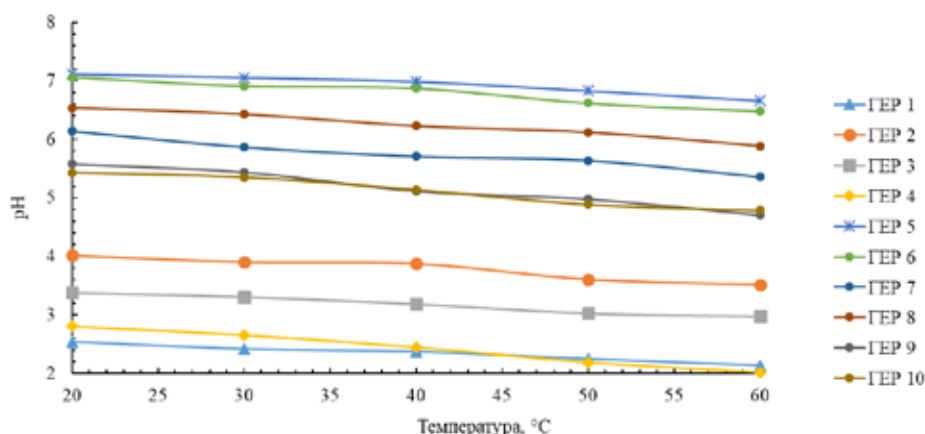


Рис. 1. Залежність рН ГЕР від температури

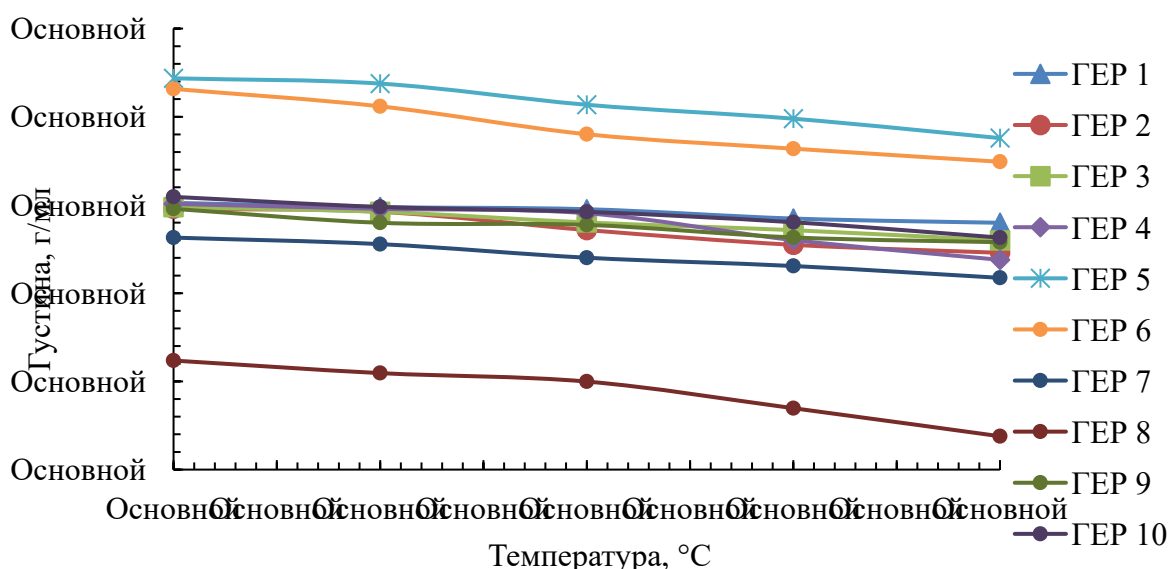


Рис. 2. Залежність густини ГЕР від температури

щільну тривимірну структуру. Водневі зв'язки між компонентами сприяють зменшенню міжмолекулярного простору, що підвищує густину ГЕР.

Взаємодія холін хлориду з сахарозою через водневі зв'язки та іон-дипольні взаємодії, які сприяють щільному упаковуванню молекул. Сахароза – полярна молекула з численними гідроксильними групами (-ОН), які здатні утворювати сильні водневі зв'язки, також утворює розгалужену структуру взаємодій із хлорид-іоном (Cl^-) і гідроксильними групами холінхлориду, підвищуючи густину ГЕР.

Лимонна кислота є поліпротонною з трьома карбоксильними групами (-COOH) і однією гідроксильною групою (-ОН), які виступають донорами водневих зв'язків, завдяки високій полярності, утворює багато водневих зв'язків, які сприяють високій густині.

Молочна кислота та яблучна кислота, як донор водневих зв'язків, взаємодіє з холінхлоридом, створюючи стабільну рідку фазу з високою густиною. У ГЕР часткова іонізація яблучної кислоти призводить до утворення малат-іонів, які беруть участь у взаємодіях із хлорид-іонами. Це додає іонно-дипольних взаємодій, які підвищують густину. Гліколевова кислота має характерну взаємодію близьку до яблучної кислоти, утворюючи гліколат-іони. В амінокислотах (пролін та гліцин) густина пояснюється відповідно до цукрів. З проведених досліджень, можна зробити наступні висновки, що чим більша кількість гідроксильних груп у системі, тим більше можливостей для компактного упакування молекул, що підвищує густину. Чим більше можливостей для водневих зв'язків, тим щільніше компоненти упаковуються, що підвищує густину. Чим більша кількість доно-

рів і акцепторів водневих зв'язків у системі, тим вища густина.

На густину ГЕР також може впливати молярне співвідношення акцепторів і донорів водневих зв'язків [7]. Крім того, густина ГЕР зменшується при температурі. Наприклад, щільність упаковки молекул зменшується зі збільшенням температури через збільшення іонного руху та вільного об'єму в рідкому ГЕР. Відповідно до теорії Хоула, теплова енергія може генерувати флуктуації локальної густини, що призводить до збільшення простору в рідкій системі ГЕР [8]. В'язкість є ще однією важливою фізичною властивістю ГЕР. Властивість транспортування пов'язана з в'язкістю ГЕР і вказує на їх провідність [9]. Більшість ГЕР були визнані в'язкою рідиною при кімнатній температурі, в'язкість досліджуваних ГЕР наведена на Рис. 3. Існування розгалуженої мережі водневих зв'язків з іншими взаємодіями, такими як ван-дер-ваальсові та електростатичні сили між донором і акцептором водневого зв'язку компонентів ГЕР призводить до високої в'язкості та нижчої іонної рухливості в малому об'ємі порожнечі в рідких ГЕР. На в'язкість ГЕР впливає хімічна природа молярне співвідношення акцепторів і донорів водневих зв'язків, температура, молярна маса та молярне співвідношення [10].

Молекули гліцину та проліну утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки між своїми функціональними групами. Велика кількість водневих зв'язків призводить до підвищення в'язкості через утворення щільної та впорядкованої мережі взаємодій. Іонізація гліцину підсилює електростатичні взаємодії та збільшує в'язкість системи. Для

проліну також важливу роль відіграє утворення цвітеріонів, які підсилюють електростатичні взаємодії.

Лимонна кислота створює ГЕР із найвищою в'язкістю серед цих кислот. Утворює щільну мережу водневих зв'язків, що значно збільшує в'язкість ГЕР. Молочна кислота забезпечує утворення менш щільної молекулярної мережі порівняно з лимонною кислотою. Гліколева кислота має, так як і молочна, одну карбоксильну і одну гідроксильну групу, але меншу молекулярну масу, ніж молочна кислота, тому в'язкість DES є нижчою. Яблучна створює більш щільну молекулярну структуру, ніж молочна і гліколева кислоти, але менш щільну, ніж лимонна кислота. Кислоти з вищою молекулярною масою (наприклад, лимонна) утворюють щільнішу структуру, що збільшує в'язкість. Легші кислоти, такі як гліколева, забезпечують нижчу в'язкість через меншу здатність до утворення складної молекулярної структури.

В'язкість ГЕР із сорбітом є нижчою, ніж із сахарозою. Утворює більше водневих зв'язків, ніж сорбіт, через наявність великої кількості функціональних груп. Сорбіт – лінійна молекула з шістьма гідроксильними групами, тому створює менш щільну молекулярну структуру, що знижує в'язкість. Сахароза – розгалужена молекула з більшою кількістю функціональних груп. Формує жорсткішу структуру, що збільшує в'язкість. Гліцерин має більшу кількість гідроксильних груп ніж у етиленгліколя, , також більшу молекулярну масу, тому ГЕР з гліцерином, буде мати більше значення в'язкості. Температура має значний вплив

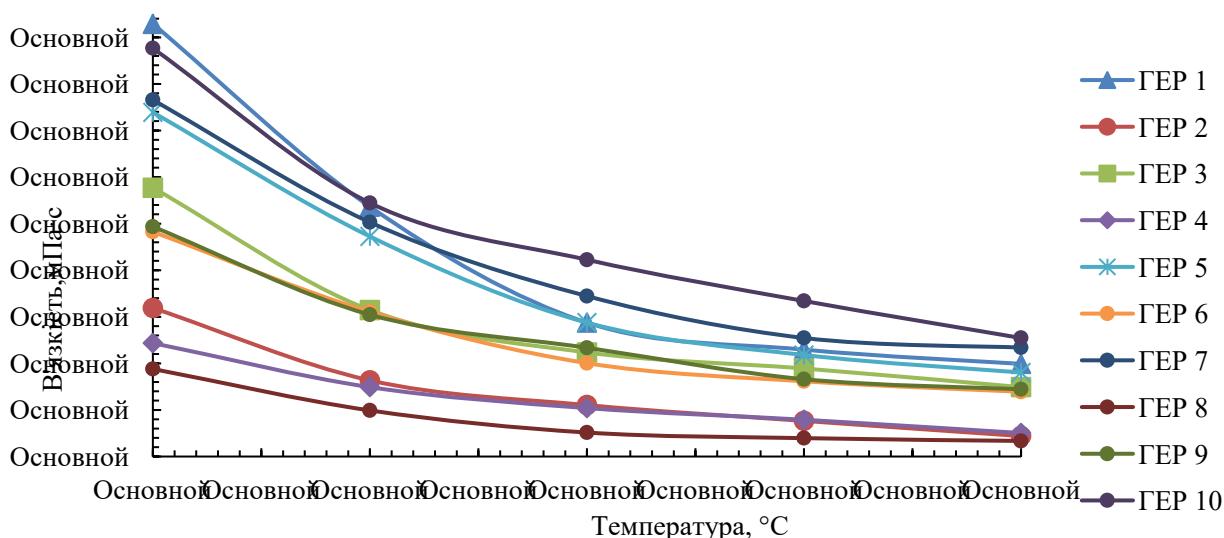


Рис. 3. Залежність в'язкості ГЕР від температури

на в'язкість ГЕР, руйнуючи мережу водневих зв'язків між донором і акцептором, що призводить до зниження в'язкості ГЕР із підвищенням температури. У зелених технологіях ГЕР з низькою в'язкістю є більш зацікавленими, і вони можуть бути розроблені з використанням малого розміру донорів і катіонів на основі теорії дірок [11]. Більшість ГЕР визнані гігроскопічними сумішами, і їх навряд чи можна повністю висушити. Подвійні властивості води як акцептора і донора водневих зв'язків слід враховувати під час поглинання та додавання води до глибоких евтектичних розчинників. Вода може взаємодіяти як з донорами, так і акцепторами зв'язків ГЕР, а потім руйнувати взаємодію водневих зв'язків між органічною сіллю та донором водневого зв'язку шляхом утворення багатоводневого зв'язку з донором водневого зв'язку [12]. Поглинальна здатність і швидкість поглинання молекул води з повітря збільшується за рахунок збільшення довжини ланцюга ГЕР карбонової кислоти [13].

Вміст води або додавання води до ГЕР впливає на їхні фізико-хімічні властивості та біосумісність. Збільшення вмісту води в сумішах ГЕР знижує їх точку плавлення, щільність і в'язкість шляхом розриву водневих зв'язків між кожним компонентом ГЕР і збільшення їх іонної рухливості. Після проведення випробовування визначивши фізико-хімічні властивості в діапазоні збільшення температури. Додатково проведено дослідження додавши до приготованих ГЕР,

у масовому співвідношенні 1:1 до вмісту холін хлориду. Було виявлено, що при додаванні води, значення густини в середньому зменшилися на 18,4 %, в'язкість зменшилась на 24,1 %, рН – на 12 %.

Висновки. Визначено фізико-хімічні властивості ГЕР на основі холін хлориду. Їх унікальні властивості обґрунтовують доцільність дослідження їхньої поведінки. ГЕР із D-сорбітолом та сахарозою, демонструють високий рН, тоді як інші ГЕР мають кисле середовище, оскільки органічні кислоти є джерелом протонів, а рН залежить від типу кислоти. Взаємодія між Cl^- і гідроксильними групами сорбіту створює щільну тривимірну структуру, а водневі зв'язки між компонентами зменшують міжмолекулярний простір і збільшують густину. Молярне співвідношення акцепторів і донорів також впливає на густину, яка максимальна для ГЕР із холін хлоридом і D-сорбітом/сахарозою. Зі зростанням температури густина й рН лінійно зменшуються. Найвища в'язкість спостерігається у ГЕР на основі холін хлориду з проліном, гліцерином або лимонною кислотою. Кислоти з більшою молекулярною масою, наприклад лимонна, формують щільніші структури, що підвищує в'язкість. Підвищення температури руйнує водневі зв'язки між донором і акцептором, спричиняючи експоненційне зниження в'язкості. Наявність води змінює властивості ГЕР, перетворюючи їх із бінарних на потрійні системи, що знижує густину, в'язкість і рН.

Список літератури:

1. El Abedin S. Zein, et al. Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials. *Green Chemistry*. 2007. № 9(6). С. 549–553.
2. Liu Y., Friesen J. B., McAlpine J. B., Lankin D. C., Chen S. N., Pauli G. F. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *Journal of Natural Products*. 2018. № 81. С. 679–690.
3. Mbous Y. P., Hayyan M., Hayyan A., Wong W. F., Hashim M. A., Looi C. Y. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering: Promises and challenges. *Biotechnology Advances*. 2017. № 35. С. 105–134.
4. Omar K. A., Sadeghi R. Novel deep eutectic solvents based on pyrogallol: synthesis and characterizations. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2021. № 66(5). С. 2088–2095.
5. Gereniu C. R. N., Saravana P. S., Chun B. S. Recovery of carrageenan from Solomon Islands red seaweed using ionic liquid-assisted subcritical water extraction. *Separation and Purification Technology*. 2018. № 196. С. 309–317.
6. Bakirtzi C., Triantafyllidou K., Makris D. P. Novel lactic acid-based natural deep eutectic solvents: Efficiency in the ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from common native Greek medicinal plants. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2016. № 3. С. 120–127.
7. García G., Aparicio S., Ullah R., Atilhan M. Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications. *Energy & Fuels*. 2015. № 29(4). С. 2616–2644.
8. Yadav A., Pandey S. Densities and viscosities of (choline chloride + urea) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range 293.15 K to 363.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2014. № 59(7). С. 2221–2229.

9. Sun T., Teja A. S. Density, viscosity, and thermal conductivity of aqueous ethylene, diethylene, and triethylene glycol mixtures between 290 K and 450 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2003. № 48(1). C. 198–202.
10. Zhang Q., Vigier K. D. O., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 2012. № 41(21). C. 7108–7146.
11. Abbott A. P., Capper G., Gray S. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. *ChemPhysChem*. 2006. № 7(4). C. 803–806.
12. Shah D., Mjalli F. S. Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. № 16(43). C. 23900–23907.
13. Chen Y., Yu D., Chen W., Fu L., Mu T. Water absorption by deep eutectic solvents. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. № 21(5). C. 2601–2610.

Moshchenko A.S., Vorobiova V.I. SKIBA RESEARCH OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DEEP-EUTETIC SOLVENTS BASED ON CHOLINE CHLORIDE

Development of new green solvents is one of the key subjects of environmental chemistry. Thus, ionic liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DERs) have attracted much attention as a replacement for current toxic organic solvents and are now used in many chemical processes. In order to characterize deep eutectic solvents, the interaction between molecules was investigated by physicochemical characteristics such as density, viscosity, pH, and the effect of water on physical properties. All tested DESs demonstrate clear hydrogen bonds between components.

Based on the results, DESs are potential green solvents at room temperature in various branches of chemistry. The article investigates the physicochemical properties of DERs based on choline chloride with the aim of their use in various fields of chemical technology. The work provides a comparative analysis of the physicochemical properties of DERs of type III in pure form and with the addition of water. The results of the studies demonstrate that combinations of choline chloride as a hydrogen bond acceptor with various hydrogen bond donors (citric, lactic, malic, glycolic acid; glycerol, ethylene glycol, glycine, proline, etc.) can be effectively used to develop stable and effective GERS that can be used in various branches of chemical technology and pharmacy. The variation of the donor in the synthesis of DES significantly affects the physicochemical properties of the obtained solvents. The pH of DES decreases in the order of the donor used: sucrose-sorbitol-ethylene glycol-glycerol-glycine-proline-lactic acid-malic-glycolic-citric. The greatest increase in pH in DESs with sucrose is 7.12 at 20°C, with an increase in temperature to 60°C the pH decreases to 6.66. A decrease in pH is observed when water is introduced. Hydrogen bonds between components contribute to the reduction of intermolecular space, which increases the density of DES. The density of DES can also be affected by the molar ratio of hydrogen bond acceptors and donors. The highest density is observed in DES based on choline chloride and D-sorbitol/sucrose. With increasing temperature, the pH and density values decrease linearly. The highest viscosity is observed in DES based on choline chloride with proline/glycerol and citric acid. Acids with a higher molecular weight (e.g. citric) form a denser structure, which increases the viscosity. With increasing temperature, the viscosity decreases exponentially. In addition, the presence of water, even in small amounts in DES, affects the physical properties of DES, changing their mixture from binary to ternary and significantly affects the physicochemical properties by reducing the density, viscosity and pH.

Key words: deep eutectic solvents, physicochemical properties, choline chloride, proline, hydrogen bonds, molecular structure, solvents.