



ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАНУ»

Звіт
за перший рік навчання на аспірантурі
2021-2022

аспірантки Чернякової Маргарити Юріївни
спеціальність 102 «Хімія»

Науковий керівник:
заст. ген. дир. НТК ІМК НАНУ, к.х.н., с.д.
К. М. Беліков

Глибокоевтектичні розчинники як екстракційні системи для вирішення хіміко-аналітичних задач

Мета:

розвиток методології застосування екстракційних систем на основі DES для вирішення проблем визначення мікрокількостей аналітів різної природи в умовах складних матричних впливів.

Задачі:

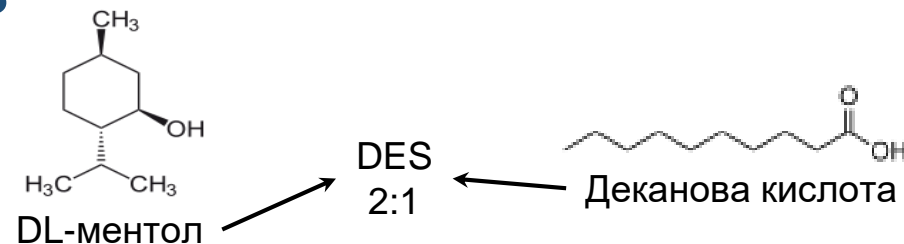
- провести літературний пошук та вивчити відомі дані про властивості DES та їх застосування для вилучення елементів з водних розчинів;
- отримати евтектичні суміші з різним мольним співвідношенням компонентів;
- визначити температури плавлення евтектичних сумішей;
- побудувати діаграми стану бінарних евтектичних сумішей та порівняти їх з кривими плавлення в ідеальному випадку;
- оцінити енергією міжмолекулярної взаємодії компонентів за допомогою напівемпіричних квантово-хімічних розрахунків та визначити її взаємозв'язок з пониженням температури плавлення.

Відомі глибокоевтектичні розчинники для вилучення Cd, Pb, Hg, As

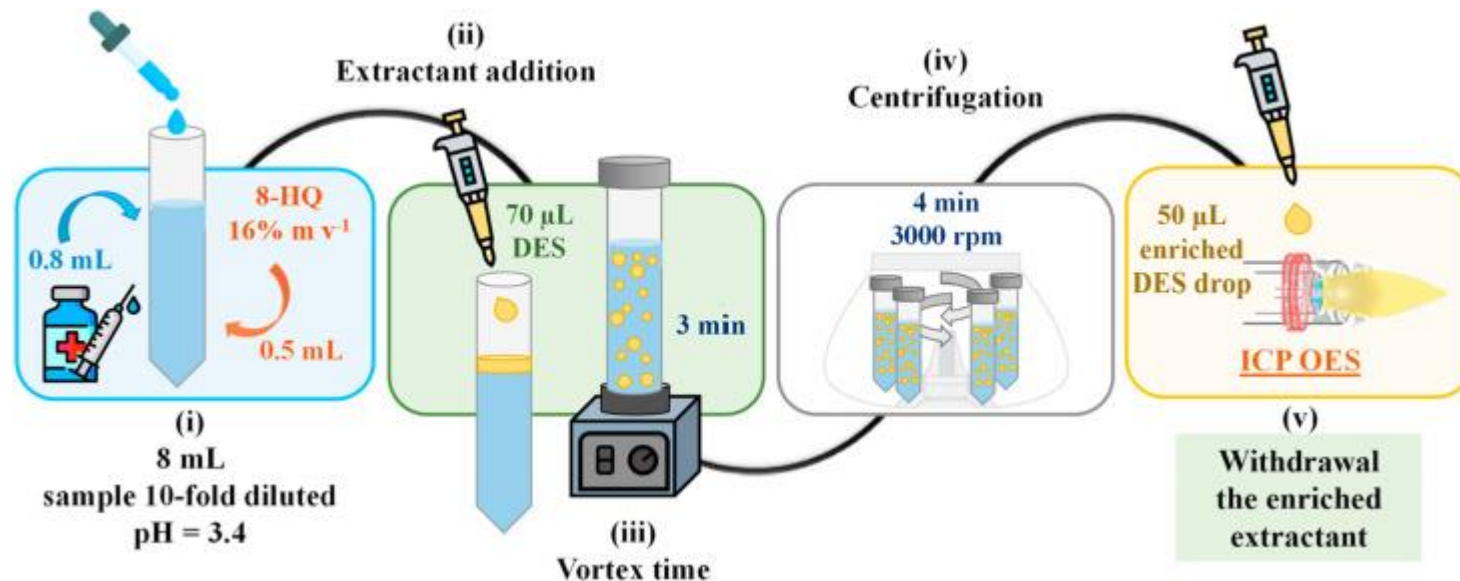
3

Cd, Pb, Hg, As

холін хлорид – сечовина (1:2);
 холіну хлорид - етиленгліколь (1:2);
 холін хлорид - щавлева кислота (1:2);
 холін хлорид – фенол (1:3);
 холін хлорид - фенол (1:4);
 мигдальна кислота - гліколева кислота (1:2);
 метилтрифенілфосфоній бромід – гліцерин (1:3);
 1-октил-3-метилімідазолію хлорид - 1-ундеканол (1:2);
 1-децил-3-метилімідазолію хлорид - 1-ундеканол (1:2);
 DL-ментол - деканова кислота (2:1)



Мікроекстракція елементних домішок Cd, Co, Hg, Ni, Pb, V з лікарських препаратів (ібупрофен, парацетамол, декскетопрофен)



F. C. Pinheiro, M. Á. Aguirre, J. A. Nóbrega, N. González-Gallardo, D. J. Ramón, and A. Canals, "Dispersive liquid-liquid microextraction based on deep eutectic solvent for elemental impurities determination in oral and parenteral drugs by inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Analytica Chimica Acta*, vol. 1185, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.aca.2021.339052.

Отримання евтектичних сумішей

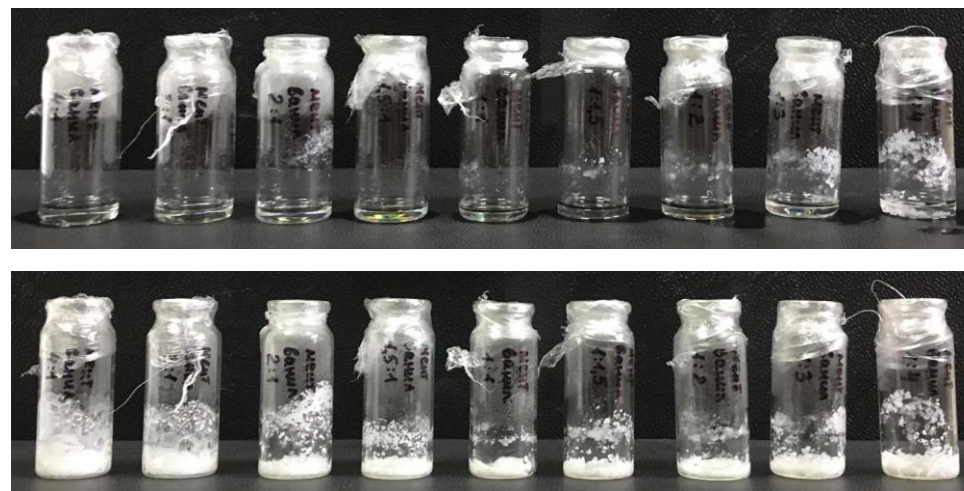
4

Метод нагрівання і перемішування



Вимоги:

- рідкий стан при кімнатній температурі або близькій до неї;
- гідрофобність;
- відносно низька в'язкість.



Суміші ментол – ванілін у різних мольних співвідношеннях:

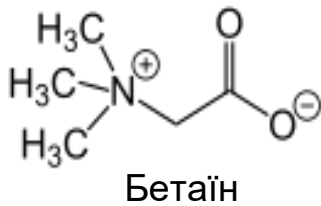
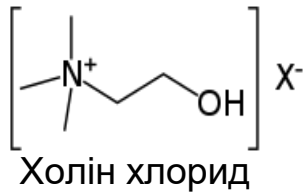
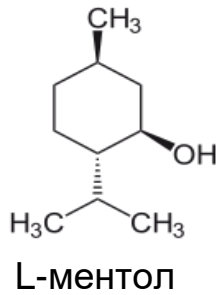
1 - після нагрівання на водяній бані

2 - після охолодження до кімнатної температури

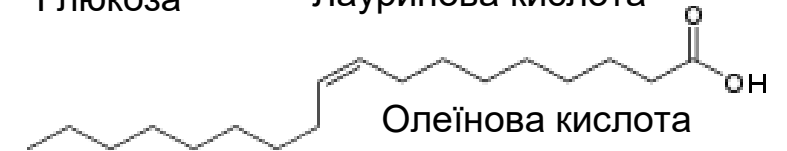
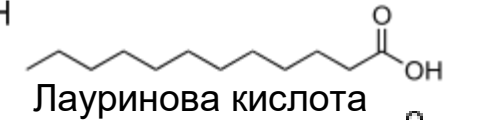
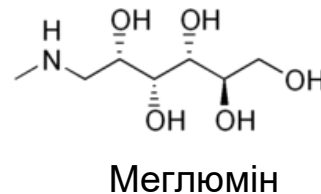
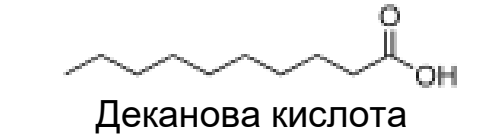
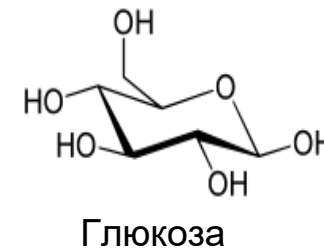
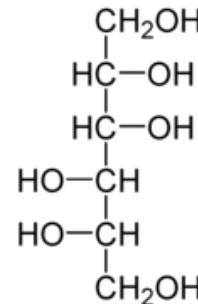
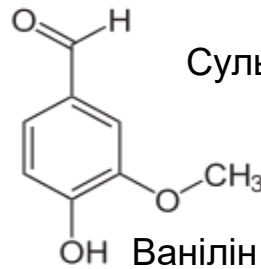
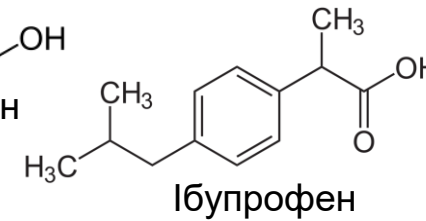
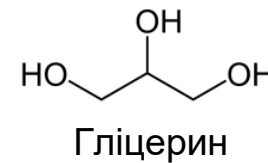
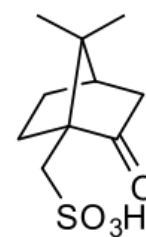
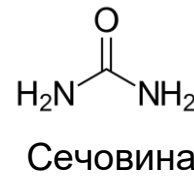
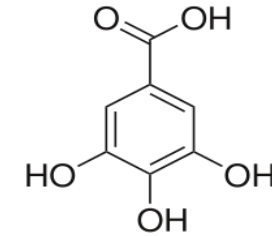
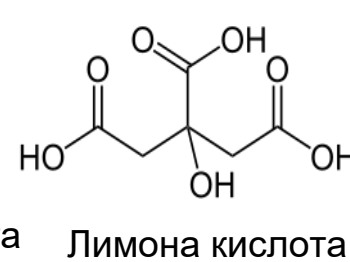
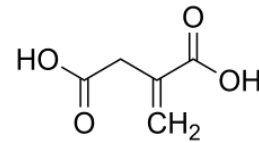
Отримання евтектичних сумішей

5

Акцептори водневого зв'язку



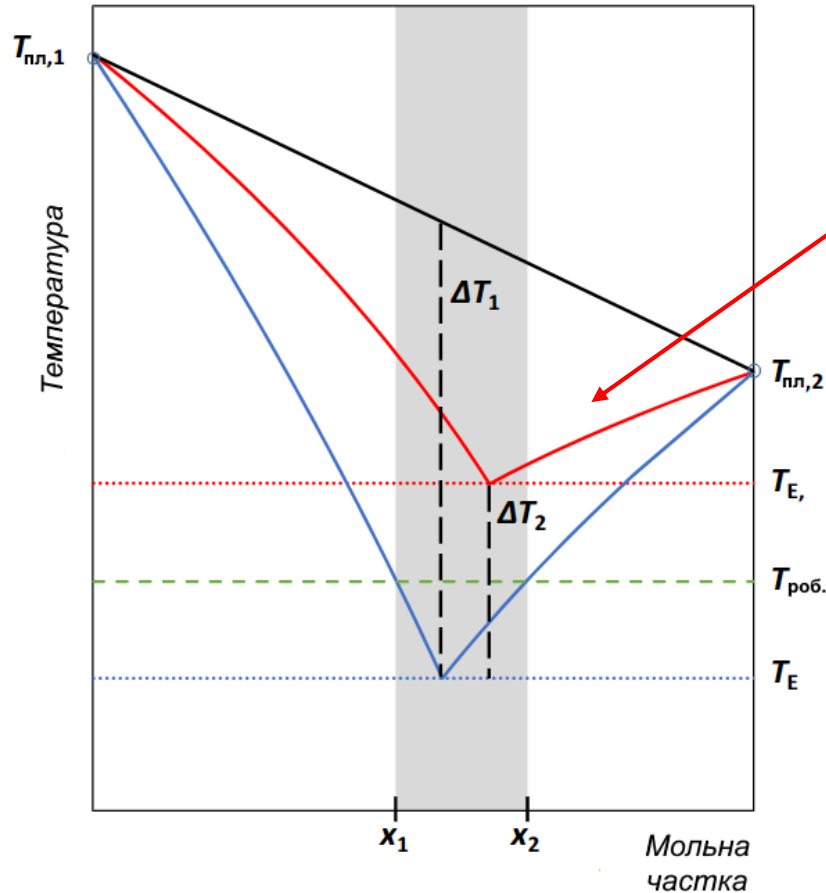
Донори водневого зв'язку



Досліджувані евтектичні суміші

Суміш	Фізичний стан (візуально)	Розчинність у воді (візуально)
Холін хлорид - сечовина	Однорідна прозора рідина при кімнатній температурі (відомо з літератури)	Розчиняється
Ментол – деканова кислота	Однорідна прозора рідина при кімнатній температурі (відомо з літератури)	Не змішується
Ментол – ібупрофен	Однорідна прозора рідина при нагріванні (відомо з літератури)	Не змішується
Ментол – ванілін	Однорідна прозора рідина при нагріванні, затвердіває при кімнатній температурі	Не змішується, краплини затвердівають на поверхні
Ванілін – лідокаїн	Однорідна прозора в'язка рідина при нагріванні, затвердіває при кімнатній температурі	Розчиняється, при кімнатній температурі випадають кристали

Рівновага «рідка – тверда фаза»



$$\ln(x_i \gamma_i) = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C_{\text{пл.}}^p}{R} \left(\frac{T_{\text{пл.}}}{T} - \ln \frac{T_{\text{пл.}}}{T} - 1 \right)$$

\downarrow
 $\gamma_i = 1$

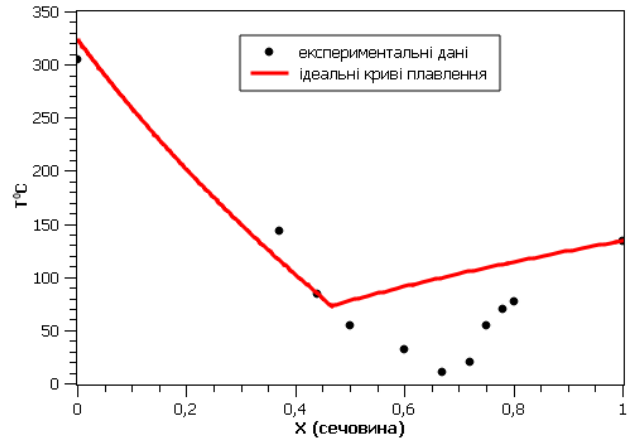
\downarrow
 0

- x_i – мольна частка речовини в рідкій фазі;
- γ_i – коефіцієнт активності при x_i ;
- $\Delta H_{\text{пл.}}$ - ентальпія плавлення чистої речовини;
- R – універсальна газова константа;
- $T_{\text{пл.}}$ - температура плавлення чистої речовини;
- T – абсолютна температура;
- $\Delta C_{\text{пл.}}^p$ – різниця молярних теплоємностей речовини в рідкій і твердій фазах.

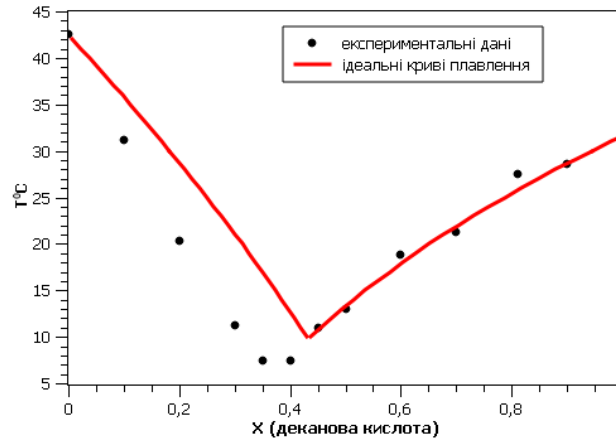
M. A. R. Martins, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, "Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures," *J Solution Chem*, vol. 48, no. 7, pp. 962–982, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10953-018-0793-1.

Діаграми стану досліджуваних сумішей

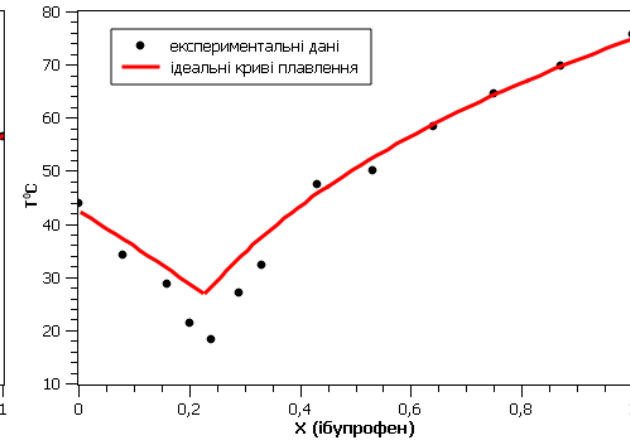
Холін хлорид - сечовина



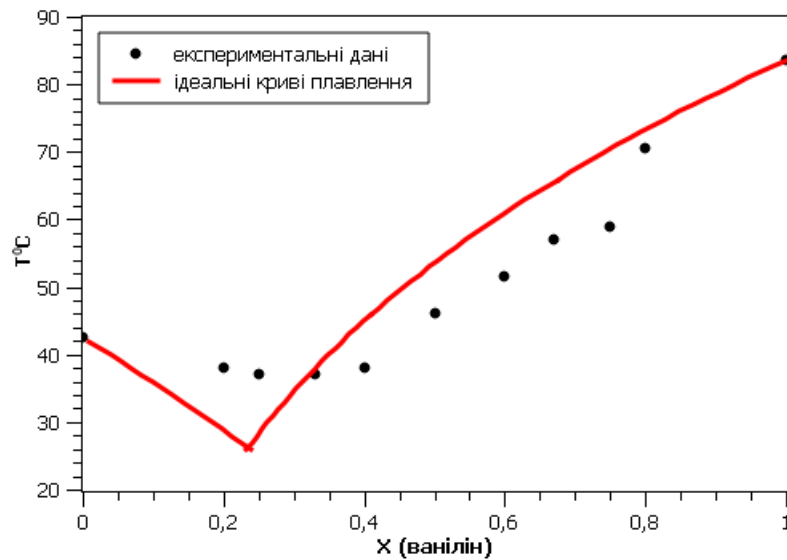
Ментол - деканова кислота



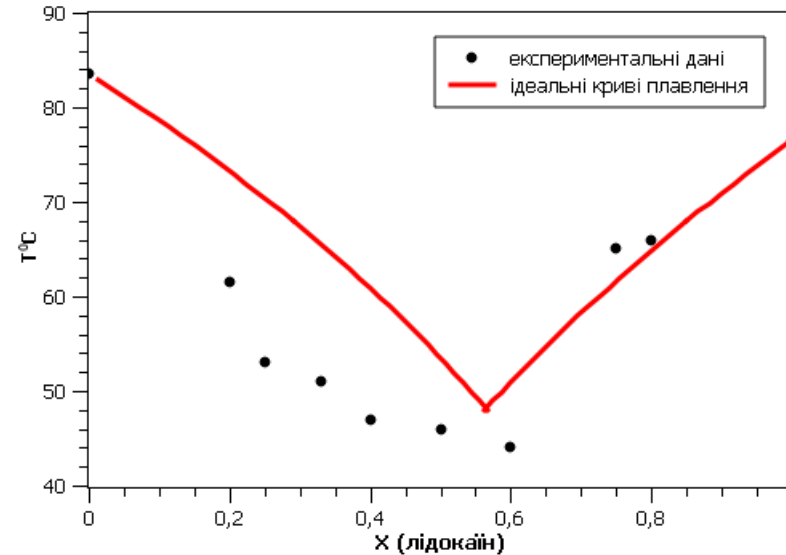
Ментол - ібупрофен



Ментол - ванілін



Ванілін - лідокаїн



$T_{пл}$ виміряна за допомогою melting point SMP10 (Stuart)

Розрахунок енергії міжмолекулярних взаємодій

Умови розрахунків у програмі HyperChem v.8.0:

- напівемпіричний квантово-хімічний метод PM3;
- загальний заряд системи 0;
- обмежений метод Хартрі – Фока (RHF);
- у вакуумі.

Параметри оптимізації геометрії:

- алгоритм сполучених градієнтів Полака – Рібьєра;
- середньоквадратичний градієнт 0,01 (ккал/моль А);
- кількість циклів 100 - 5000.

Параметри молекулярної динаміки:

- час нагрівання системи від початкової температури 100 К до температури симуляції 400 К – 0,1 пс;
- час симуляції – 0,3 пс;
- час охолодження до кінцевої температури 290 К – 0,1 пс;
- температурний інтервал – 10 К;
- інтервал часу – 0,001 пс.

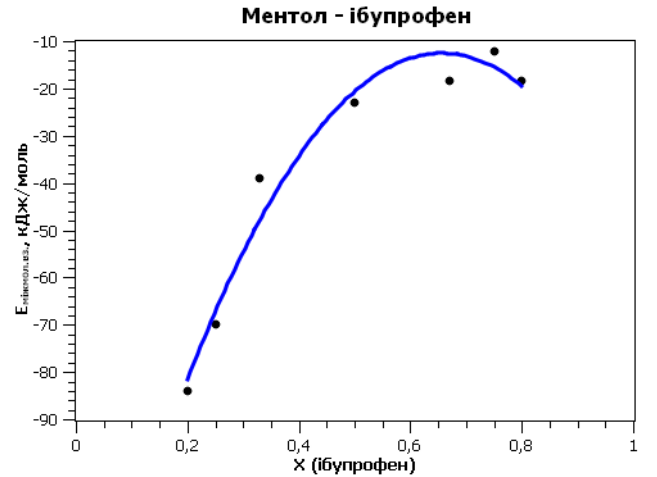
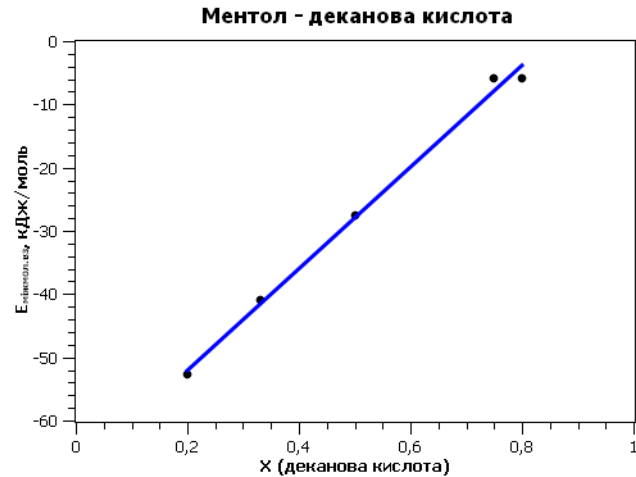
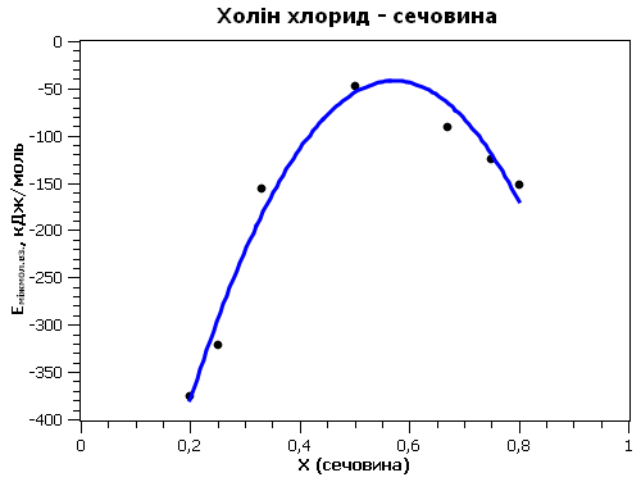
$$E_{\text{міжмол.вз.}} = \Delta E_{\text{total}} = E_{1+2} - (nE_1 + mE_2)$$

E_{1+2} – повна енергія системи з двох компонентів;
 E_1 – повна енергія молекули компонента 1;
 n – кількість молекул компонента 1 у системі;
 E_2 – повна енергія молекули компонента 2;
 m – кількість молекул компонента 2 у системі.

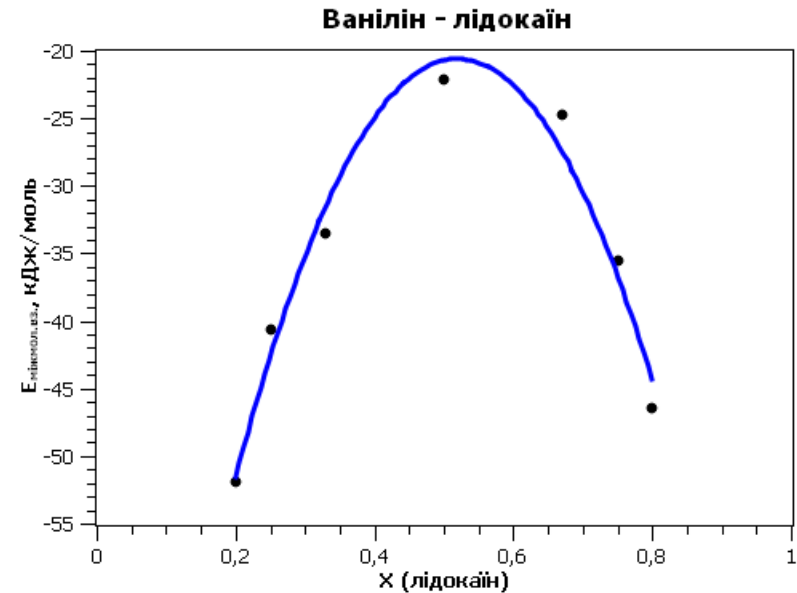
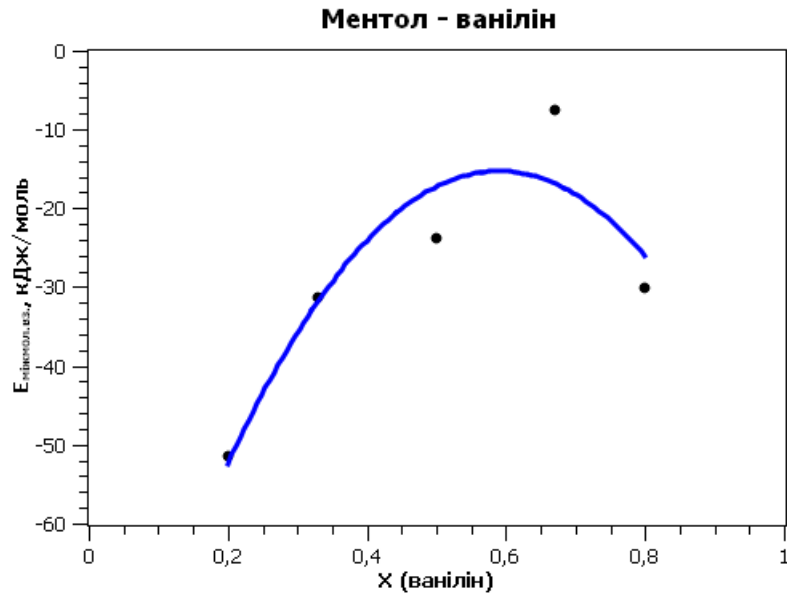
Енергія міжмолекулярних взаємодій систем

10

Відомі DES



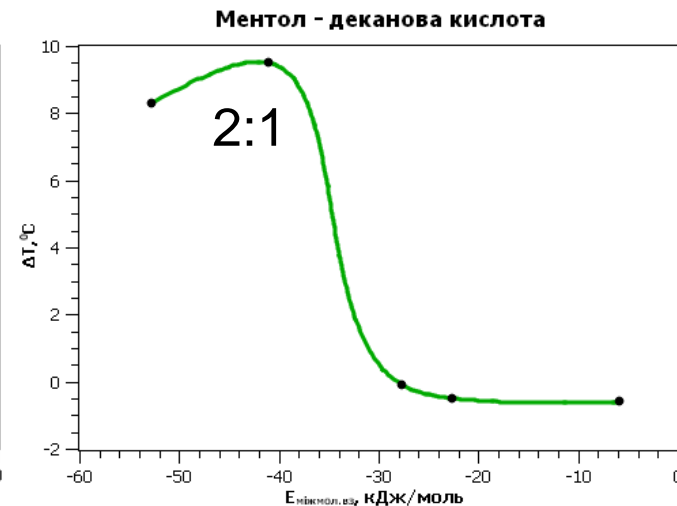
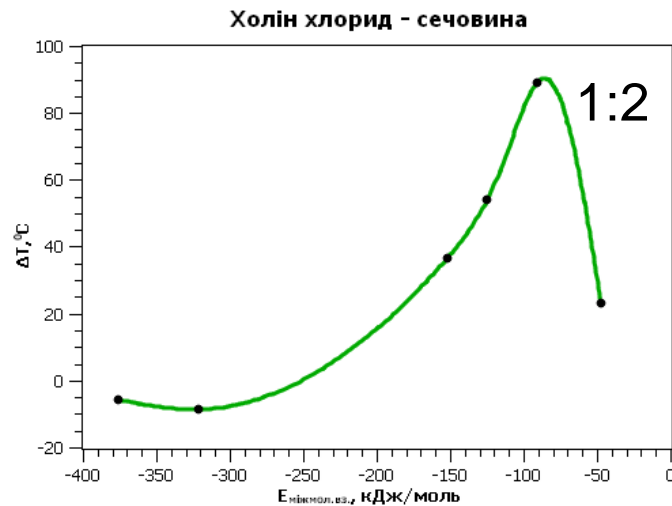
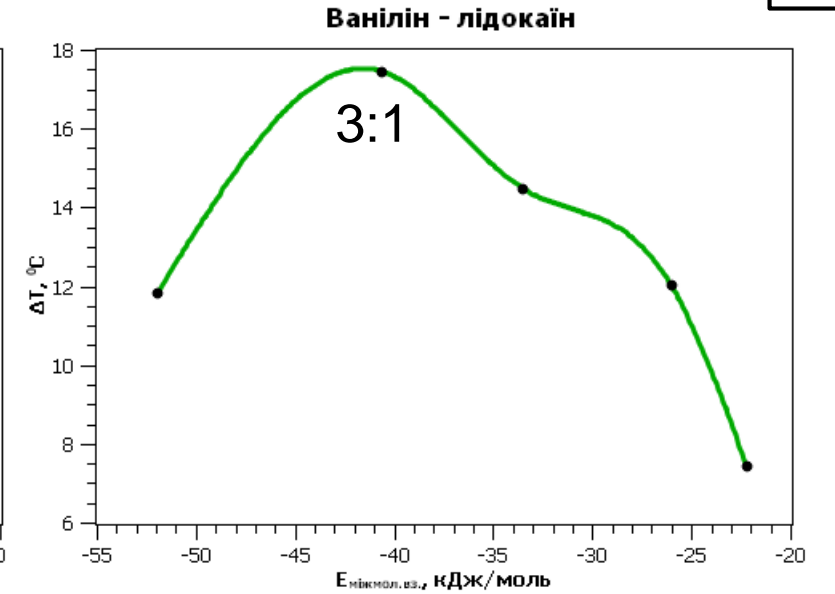
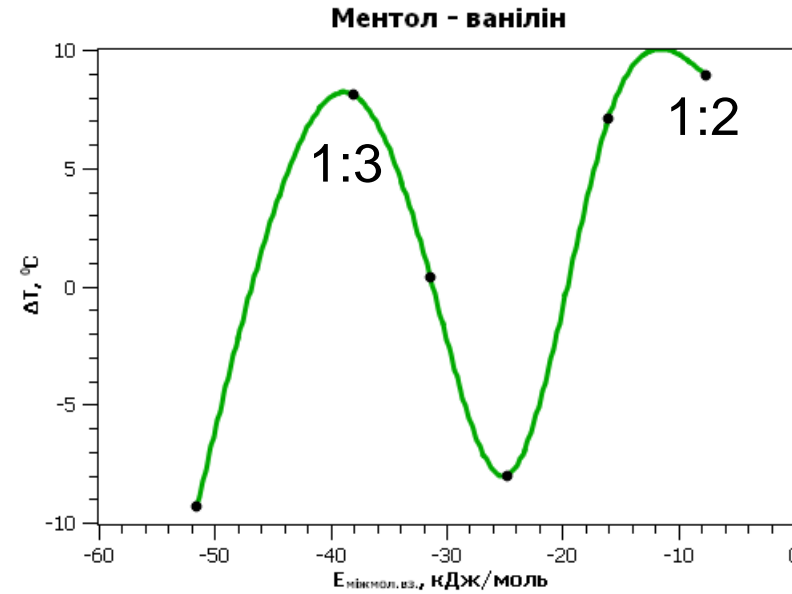
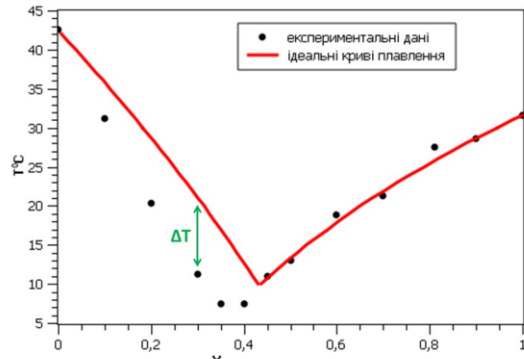
Досліджувані
евтектичні
системи



Кореляція між ΔT і енергією взаємодії між компонентами

11

$$\Delta T = T_{\text{ідеал.}} - T_{\text{експ.}}$$



Виконання плану робіт на 1 рік

12

Освітня складова:

Філософія



Англійська мова



Наукова складова:

Аналіз літературних даних



Вибір систем для дослідження



Визначення фізико-хімічних властивостей DES

60 %

Участь у конференції



Публікації та конференції

- Sofronov D., Blank T., Khimchenko S., Lebedynskiy A., Mateychenko P., Varchenko V., Cherniakova M., Ruckic M., Zurowski W. *Study on the sorption properties of $(NH_4)_2TiOF_4$ particles*. Chemical Engineering Journal. 2022. V. 447. 137559. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137559>
- Київська конференція з аналітичної хімії: сучасні тенденції-2022, КНУ ім. Т.Шевченка, Київ, Україна, 26–28 жовтня 2022 р.