УДК 66.06:544.1
DOI https://doi.org/10.32782/2663-5941/2026.1.1/32

Воробйова В.І.
https://orcid.org/0000-0001-7479-9140
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Позняк К.О.
https://orcid.org/0009-0006-5627-0626
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Скиба М.І.
https://orcid.org/0000-0003-4634-280X
Український державний університет науки і технологій

ДОБІР СКЛАДОВИХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ГІДРОФОБНИХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКІВ (V ТИПУ) НА ОСНОВІ КВАНТОВО-ХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

У роботі проведено квантово-хімічний аналіз реакційної здатності низки природних терпенових сполук та саліцилової кислоти з метою оцінки їх здатності виступати донорами водневого зв'язку при формуванні гідрофобних низькотемпературних евтектичних систем (ГНЕР). На основі розрахованих енергій граничних молекулярних орбіталей ($E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$) визначено ключові концептуальні параметри реакційної здатності, зокрема абсолютну електронегативність (χ), хімічну жорсткість (η), м'якість (S) та індекс електрофільності (ω). Показано, що саліцилова кислота характеризується найвищою електронегативністю (χ = 4,92 еВ), найменшою жорсткістю (η = 4,52 eV) та максимальним індексом електрофільності (ω = 2,68 eV), що зумовлює її високу реакційну здатність і схильність до інтенсивного утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Ліналоол демонструє оптимальний баланс електронних параметрів (χ = 4,25 eV, η = 5,15 eV, S = 0,097 eV^{-1}) та наявність стерично доступної гідроксильної групи, що робить його перспективним гідрофобним донором водневого зв'язку для ГНЕР. Ментол і борнеол мають значно вищу жорсткість (η ≈ 6,9-7,0 eV) та нижчу м'якість (S ≈ 0,072 eV^{-1}), що свідчить про обмежену реакційну здатність і меншу ефективність у формуванні сітки водневих зв'язків. Камфора та 1,8-цинеол, незважаючи на помірні значення χ та ω, не здатні виступати донорами водневого зв'язку через відсутність протонодонорних функціональних груп. Отримані результати підтверджують, що здатність сполук до формування стабільних ГНЕР визначається поєднанням електронних характеристик, хімічної м'якості та структурної доступності донорних груп, що може бути використано для цілеспрямованого дизайну гідрофобних низькотемпературних евтектичних розчинників.

***Ключові слова*:** *стабільність, молекулярна структура, молекули, квантова хімія, розчинник.*

Постановка проблеми. Низькотемпературні евтектичні розчинники (НЕР) – це новий клас неводних рідких середовищ, які утворюються шляхом взаємодії двох або більше твердих компонентів через водневі зв'язки, що призводить до значного зниження температури плавлення суміші порівняно з окремими речовинами. На відміну від звичайних евтектичних сумішей, НЕР демонструють відчутні термодинамічні відхилення від ідеальної рідкої фази, які обумовлені сильними міжмолекулярними взаємодіями, головним чином водневими зв'язками, а також іон-дипольними та ван-дер-Вальсовими силами [1-2]. На сьогодні, НЕР класифікуються за типами від I до V в залежності від природи донорів і акцепторів водневого зв'язку (ДВЗ і АВЗ відповідно). Більшість НЕР I-IV типу є гідрофільними і, відповідно, розчиняються у воді, що значно обмежує їх використання.

© Воробйова В.І., Позняк К.О., Скиба М.І., 2026
Стаття поширюється на умовах ліцензії відкритого доступу CC BY 4.0

В той же час, актуальність створення та використання гідрофобних розчинників, зокрема гідрофобних НЕР, зумовлена необхідністю розв'язання гострих екологічних проблем та впровадження принципів «зеленої хімії» [3-4]. Із розвитком уявлень про низькотемпературні евтектичні розчинники, відносно нещодавно виник окремий тип – (V тип) гідрофобні низькотемпературні евтектичні розчинники (ГНЕР), які набули значного інтересу в контексті екологічно безпечної екстракції неполярних речовин, створення двофазних систем, розробки нових носіїв для фармацевтичних і біотехнологічних застосувань тощо. V тип це неіонні молекулярні сполуки. Це порівняно новий клас розчинників, який повністю складається з молекулярних речовин, що взаємодіють через різницю в кислотності водневих зв'язків (наприклад, між фенольними та аліфатичними гідроксильними групами). Типовим і наразі вивченим складом ГНЕР V типу є суміш тимолу та ментолу. Цікаво, що більшість ГНЕР, які розглядаються в джерелах, належать або до III типу (на основі амонійних солей та жирних кислот, таких як деканова кислота), або до V типу (повністю неіонні суміші на основі терпеноїдів).

Створення гідрофобних варіантів НЕР дозволяє формувати двофазні системи, які ефективно екстрагують забруднювачі (барвники, важкі метали, пестициди) з води, не змішуючись із нею. ГНЕР мають низку суттєвих переваг над іонними рідинами (ІР), що робить їх більш привабливою альтернативою для екстракції та розділення речовин. Основними перевагами є екологічність та біорозкладність. На відміну від багатьох неполярних розчинників, які не є «зеленими», ГНЕР характеризуються низькою токсичністю та високою біорозкладністю. Вони часто виготовляються з природних сполук (наприклад, ментолу, тимолу, жирних кислот), що забезпечує їхню біосумісність. Також ГНЕР, переважно, створюються з дешевої та доступної сировини, що значно знижує загальні витрати на їхнє використання у промислових масштабах. В більшості випадків, синтез ГНЕР є досить простим і полягає у змішуванні та нагріванні компонентів до утворення однорідної рідини. Такий принцип здатен забезпечувати досить високу чистоту кінцевого продукту. Також, через підбір складових для синтезу, можливо більш тонко налаштовувати властивості ГНЕР, зокрема точно регулювати в'язкість, щільність та селективність розчинника для конкретних аналітів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Гідрофобні НЕР визначають як «дизайнерські розчинники», оскільки їхні фізико-хімічні властивості можна легко налаштувати шляхом ретельного підбору компонентів, їхньої структури та молярного співвідношення для відповідності конкретним завданням. За допомогою сучасних методів теоретичного моделювання можна спрогнозувати фізико-хімічні властивості та екстракційну здатність ГНЕР. Дизайнерський підхід дозволяє змінювати ступінь гідрофобності, що є критичним для стабільності системи у воді та їх практичному використанні. Наразі найвідоміші системи ГНЕР на основі тимолу та ментолу, але перелік можливих донорів водневого зв'язку ще не повністю вивчений.

Основними підходами до прогнозування є використання квантово-хімічних розрахунків, що використовується для вивчення електронної структури та реакційної здатності окремих компонентів. А також, карти електростатичного потенціалу, які допомагають візуалізувати розподіл зарядів на поверхні молекул, що дозволяє спрогнозувати можливість утворення електростатичного тяжіння між компонентами розчинника, або між розчинником та аналітом, при моделюванні процесів екстракції. Використання карт електростатичного потенціалу та моделювання густини поверхневого заряду є фундаментальним етапом у прогнозуванні властивостей гідрофобних НЕР, оскільки це дозволяє зрозуміти взаємодію молекул між собою. У створенні гідрофобних розчинників ментол і тимол відіграють ключову роль, проте їхня класифікація як акцепторів чи донорів залежить від компонентів, з якими вони змішуються. Дослідниками в галузі вже доведено, що використання в системах ГНЕР довгих ланцюгів жирних кислот (деканової, олеїнової або лінолевої) як донорів водневого зв'язку (ДВЗ) забезпечує біорозкладність системи при збереженні високої здатності до вилучення органічних сполук. Оскільки ГНЕР є «дизайнерськими розчинниками», донори потрібно ретельно підбирати залежно від цільового об'єкта екстракції та необхідного ступеня гідрофобності. Основними варіантами є жирні кислоти (деканова, олеїнова, лінолева). Їх обирають як донори для посилення гідрофобності та стабільності розчинника у воді. Наприклад, лінолева кислота забезпечує кращу екстракцію фенольних сполук завдяки наявності подвійних зв'язків, що посилюють π–π взаємодії. Другим класом сполук є органічні кислоти (щавлева, мурашина, лимонна). Використовуються як донори для ефективного вилучення важких металів (наприклад, свинцю) через їхню здатність

до комплексоутворення. Щавлева кислота часто показує найкращі результати завдяки своїй кислотності та здатності знижувати pH, що сприяє солюбілізації металів.

Постановка завдання. З урахуванням вище вказаного, метою роботи є здійснення теоретичного обґрунтування та спрямованого підбору оптимального донора водневого зв'язку для створення гідрофобного НЕР на основі ментолу, або тимолу, використовуючи методи квантово-хімічного моделювання, зокрема для прогнозування реакційної здатності, термодинамічної стабільності та специфічної спорідненості системи до цільових забруднювачів.

Виклад основного матеріалу. ***Методика експериментальних досліджень.*** Квантово-хімічні розрахунки геометричної оптимізації та електронно-структурних характеристик молекул виконувалися з використанням програмного комплексу HyperChem 8.0 (Hypercube Inc.). Розрахунки проводилися з метою отримання енергій граничних молекулярних орбіталей вищої зайнятої молекулярної орбіталі та нижньої вакантної молекулярної орбіталі (ВЗМО та НВМО відповідно) та подальшого визначення індексів реакційної здатності, що характеризують електронодонорні та електронакцепторні властивості молекул. Початкові геометричні моделі молекул створювалися за допомогою вбудованого редактора HyperChem. Структури будувалися у три–вимірному режимі відповідно до хімічної формули з подальшою початковою мінімізацією енергії методом молекулярної механіки ММ+. Оптимізація просторової структури проводилася методом напівемпіричної квантової хімії та методом РМ3, який забезпечує прийнятну точність для органічних молекул та біоактивних сполук.

Отримані експериментальні результати. Реакційну здатність досліджуваних сполук щодо їх здатності виступати донорами водневого зв'язку при формуванні гідрофобних низькотемпературних евтектичних систем (ГНЕР) було проаналізовано з урахуванням квантово-хімічних параметрів $E_{ВЗМО}$, $E_{НВМО}$ та енергетичного розриву ΔE. Значення $E_{ВЗМО}$ є індикатором електронодонорної здатності молекул, тоді як величина ΔE характеризує їхню хімічну "м'якість" та реакційну здатність, що безпосередньо впливає на ефективність утворення міжмолекулярних водневих зв'язків (Таблиці 1, 2).

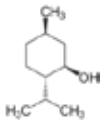
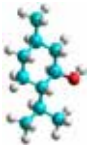
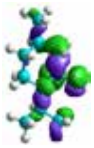
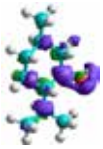
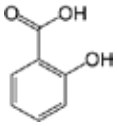
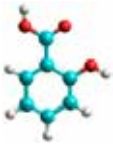
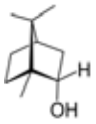
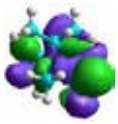
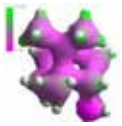
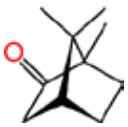
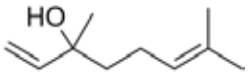
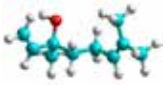
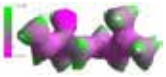
Саліцилова кислота характеризується значенням $E_{ВЗМО}$ = –9,44 eV, $E_{НВМО}$ = –0,41 eV та відносно малим енергетичним розривом ΔE = 9,04 eV, що зумовлює її високу схильність до донорства водневого зв'язку. Наявність одночасно карбоксильної та фенольної гідроксильних груп забезпечує ефективне утворення водневих зв'язків, однак можливість внутрішньомолекулярного водневого зв'язування та нижча гідрофобність молекули можуть частково обмежувати її роль у гідрофобних НЕР. Ліналоол має близьке значення $E_{ВЗМО}$ (–9,41 eV) та помірний ΔE (10,31 eV), що у поєднанні зі стерично доступною аліфатичною –OH групою сприяє ефективному донорству водневого зв'язку при збереженні вираженого гідрофобного характеру молекули. Ментол і борнеол характеризуються значно більш негативними значеннями $E_{ВЗМО}$ (–10,83 та –10,81 eV відповідно) і великими енергетичними розривами ΔE (13,79 та 13,93 eV), що свідчить про нижчу хімічну м'якість і зменшену реакційну здатність порівняно з ліналоолом і саліциловою кислотою.

Хоча обидві сполуки містять гідроксильні групи, їхня донорна здатність обмежується стеричним екрануванням –OH груп у циклічних та біциклічних структурах. Камфора ($E_{ВЗМО}$ = –10,29 eV, $E_{НВМО}$ = 0,25 eV, ΔE = 10,53 eV) та 1,8-цинеол ($E_{ВЗМО}$ = –8,53 eV, $E_{НВМО}$ = 0,44 eV, ΔE = 8,96 eV) не містять протонодонорних функціональних груп і тому не можуть виступати донорами водневого зв'язку, незважаючи на відносно сприятливі електронні параметри, зокрема менший ΔE у випадку 1,8-цинеолу. Загалом, кількісний аналіз показує, що найбільш ефективними донорами водневого зв'язку серед досліджених сполук є саліцилова кислота (ΔE = 9,04 eV) та ліналоол (ΔE = 10,31 eV), тоді як ментол і борнеол демонструють нижчу реакційну здатність через великі значення ΔE (> 13 eV). Отримані результати свідчать, що оптимальна донорна здатність при формуванні гідрофобних ГНЕР досягається за поєднання помірно високого $E_{ВЗМО}$, відносно малого ΔE та наявності стерично доступної протонодонорної групи.

Було оцінено здатність обраних природних сполук до переносу електронів на ментол, який розглядався як акцептор водневого зв'язку (АВЗ), тоді як інші сполуки – саліцилова кислота, борнеол, 1,8-цинеол, камфора та ліналоол – виступали донорами водневого зв'язку (ДВЗ) (Таблиця 4). Значення ΔN, що характеризує частку переносу електронів між донором і акцептором, були розраховані на основі концептуальних параметрів (χ та η) кожної сполуки. Позитивне ΔN свідчить про ефективну передачу електронів від донора до акцептора, а негативне – про обмежену взаємодію.

Таблиця 1

Структура молекул для потенційного виготовлення ГНЕР та 3-вимірна візуалізація розподілу енергій $E_{взмо}$ та $E_{нвмо}$

№ п/п	Назва	2Д-Структура	3Д-Структура	$E_{взмо}$	$E_{нвмо}$	3Д карти ізоповерхні
1	Ментол					
2	Саліцилова кислота					
3	Борнеол					
4	1,8-Цинеол					
5	Камфора					
6	Ліналоол					

Таблиця 2

Зведені значення показників ЕВЗМО та ЕНВМО та енергетичної щилини

Назва	**$E_{взмо}$, eV**	**$E_{нвмо}$, eV**	**ΔE, eV**
Ментол	-10,83282	2,960719	-13,793539
Саліцилова кислота	-9,442827	-0,4063438	-9,0364832
Борнеол	-10,80974	3,122569	-13,932309
1,8-Цинеол	-8,52755	0,4361712	-8,9637212
Камфора	-10,28554	0,2452864	-10,5308264
Ліналоол	-9,408798	0,8993144	-10,3081124

Таблиця 3

Індекси реакційної здатності молекул

Сполука	χ, eV	η, eV	S, eV⁻¹	ω, eV
Ментол	3.94	6.90	0.072	1.12
Саліцилова кислота	4.92	4.52	0.111	2.68
Борнеол	3.84	6.97	0.072	1.06
1,8-Цинеол	4.05	4.48	0.112	1.83
Камфора	5.02	5.27	0.095	2.39
Ліналоол	4.25	5.15	0.097	1.76

Найвищі значення ΔN спостерігалися для саліцилової кислоти та камфори (0,0437 та 0,0444 відповідно), що вказує на сильне донорство електронів та сприятливе утворення водневого зв'язку з ментолом. Ліналоол (ΔN = 0,0129) та 1,8-цинеол (ΔN = 0,0049) демонструють помірну передачу електронів, що забезпечує слабший, але помітний внесок у формування сітки водневих зв'язків. Борнеол показав дещо негативне ΔN (–0,0036), що свідчить про мінімальний перенос електронів і слабку взаємодію з ментолом. Отримані результати демонструють, що ефективність утворення водневих зв'язків у гідрофобних низькотемпературних евтектичних системах значною мірою визначається електронними властивостями донорних молекул, при цьому саліцилова кислота та камфора є найефективнішими донорами щодо ментолу.

Таблиця 4

Результати розрахунку індексу переносу електронів ΔN при теоретичному моделюванні взаємодії сполук-донорів водневого зв'язку із ментолом, як акцептором водневого зв'язку

Сполука	ΔN
Саліцилова кислота	0.0437
Борнеол	–0.0036
1,8-Цинеол	0.0049
Камфора	0.0444
Ліналоол	0.0129

Висновки. Було проведено квантово-хімічний аналіз шести природних сполук (ментол, саліцилова кислота, борнеол, 1,8-цинеол, камфора та ліналоол) з метою оцінки їх здатності виступати донорами водневого зв'язку при формуванні гідрофобних низькотемпературних евтектичних розчинників (ГНЕР).

На основі розрахованих енергій $E_{ВЗМО}$ та $E_{НВМО}$ визначено ключові концептуальні індекси реакційної здатності: абсолютну електронегативність (χ), жорсткість молекули (η), м'якість (S) та індекс електрофільності (ω). Саліцилова кислота має найвищу електронегативність (χ = 4,92 eV), найменшу жорсткість (η = 4,52 eV) і максимальний індекс електрофільності (ω = 2,68 eV), що свідчить про її високу реакційну здатність і здатність ефективно формувати водневі зв'язки.

Ліналоол показав помірні значення χ, η та S, а також наявність стерично доступної гідроксильної групи, що забезпечує ефективну роль донора водневого зв'язку у складі ГНЕР. Ментол і борнеол мають вищі значення жорсткості (η ≈ 6,9–7,0 eV) і низьку м'якість (S ≈ 0,072 eV^{-1}), що обмежує їхню донорну здатність. Камфора і 1,8-цинеол, незважаючи на відносно високі χ та ω, не можуть виступати донорами водневого зв'язку через відсутність протонодонорних груп.

Розрахунок індексу переносу електронів ΔN показав, що при взаємодії з ментолом як акцептором найефективнішими донорами є саліцилова кислота (ΔN = 0,0437) і камфора (ΔN = 0,0444). Ліналоол і 1,8-цинеол демонструють помірну передачу електронів (ΔN = 0,0129 і 0,0049), а борнеол практично не взаємодіє з ментолом (ΔN = –0,0036).

Загалом, ефективність формування стабільних гідрофобних низькотемпературних евтектичних розчинників визначається поєднанням електронних властивостей, хімічної м'якості та структурної доступності донорних груп. Саліцилова кислота та камфора виділяються як найбільш перспективні ГНЕР щодо ментолу, тоді як інші сполуки відіграють допоміжну роль у формуванні сітки водневих зв'язків.

Джерела фінансування. Ця робота виконана в рамках гранту НФДУ «Передова наука в Україні 2026-2028» [грант № 2025.07/0078].

Список літератури:

1. Kang Y., Si Y., Jin Q., Xu R., Zhong Y., Wang Y., Fu Y., Gu J., Ye M., Wang S. Hydrophobic magnetic deep eutectic solvents: An all-in-one platform for fast visualization, removal, recycle and degradation of anionic dyes. *Analytica Chimica Acta*. 2025. № 1379. С. 344725.

2. Xu K., Xu P., Wang Y. Aqueous biphasic systems formed by hydrophilic and hydrophobic deep eutectic solvents for the partitioning of dyes. *Talanta*. 2020. № 213. С. 120839.

3. Chen K., Dong H., Ni Z., Zhao Y., Qian Y., Wang Y., Xu K. Selective extraction of anionic and cationic dyes using tailored hydrophobic deep eutectic solvents. *Talanta*. 2024. № 268. С. 125312.

4. Kaur P., Rajani N., Kumawat P., Singh N., Kushwaha J. P. Performance and mechanism of dye extraction from aqueous solution using synthesized deep eutectic solvents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. № 539. С. 85–91.

5. Chen L., Liao S., Yu D., Li L., Mu T., Xue Z. Innovative aryl-based hydrophobic deep eutectic solvent for efficient removal of dyes and nanoplastics. *Separation and Purification Technology*. 2023. № 308. С. 122903.

6. Wang C., Zhou Z., Zhang X., Guo H., Boczkaj G. Metal extraction using deep eutectic solvents for metal recovery and environmental remediation – A review. *Separation and Purification Technology*. 2025. № 364. С. 132533.

7. Majidi E., Bakhshi H. Hydrophobic deep eutectic solvents characterization and performance for efficient removal of heavy metals from aqueous media. *Journal of Water Process Engineering*. 2024. № 57. С. 104680.

8. Sawant N., Alomari N., Aguilar J., Velez M., Lizardo M., Caceres S., Ogando R., Garcia C., Maletta A., Hossen A., Gutierrez A., Springstead J., Aparicio S., Atilhan M. Enhanced water purification with hydrophobic natural deep eutectic solvents focused on phenolic compounds removal. *Journal of Water Process Engineering*. 2024. № 67. С. 106106.

9. Sas O. G., Villar L., Domínguez Á., González B., Macedo E. A. Hydrophobic deep eutectic solvents as extraction agents of nitrophenolic pollutants from aqueous systems. *Environmental Technology & Innovation*. 2022. № 25. С. 102170.

10. Zheng G. K., Mahmad Rozi S. K., Ang Q. Y., Rahamathullah R., Shamsudin S., Mohd Rasdi F. L., Taha M. F., Hussein N. M., Aburub F. Thymol–Menthol-Based Deep Eutectic Solvents for Efficient Rhodamine B Remediation: Molecular Interactions, Economic Feasibility, and Environmental Assessment. *Water, Air, & Soil Pollution.* 2025. № 236. С. 998.

11. Costa F. S., Moreira L. S., Müller M. O., Gonzalez M. H., Amaral C. D. B. Choline chloride-carboxylic acid deep eutectic solvents for lead extraction from electronic waste: A green approach. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2026. № 49. С. 102300.

Vorobiova V.I., Pozniak K.O., Skyba M.I. SELECTION OF COMPONENTS FOR THE DESIGN OF HYDROPHOBIC LOW-TEMPERATURE DEEP EUTECTIC SOLVENTS (TYPE V) BASED ON QUANTUM-CHEMICAL MODELING

Hydrophobic deep eutectic solvents (HDES) are liquid systems formed by combining hydrophobic hydrogen bond donors and acceptors, whose strong intermolecular interactions lead to a significant melting point depression compared to the individual components. This study presents a quantum chemical evaluation of the reactivity of selected natural terpenes and salicylic acid with respect to their ability to act as hydrogen bond donors in the formation of hydrophobic deep eutectic systems (HDES). Frontier molecular orbital energies (EHOMO and ELUMO) were used to calculate key conceptual DFT-parameters, including absolute electronegativity (χ), chemical hardness (η), softness (S), and electrophilicity index (ω). Salicylic acid exhibited the highest electronegativity (χ = 4.92 eV), the lowest chemical hardness (η = 4.52 eV), and the maximum electrophilicity index (ω = 2.68 eV), indicating high reactivity and a strong tendency to form intermolecular hydrogen bonds. Linalool demonstrated a favorable balance of electronic parameters (χ = 4.25 eV, η = 5.15 eV, S = 0.097 eV^{-1}) combined with a sterically accessible hydroxyl group, which supports its effective role as a hydrophobic hydrogen bond donor in HDES. Menthol and borneol were characterized by higher hardness values (η ≈ 6.9-7.0 eV) and lower softness (S ≈ 0.072 eV^{-1}), reflecting reduced chemical softness and limited reactivity due to steric shielding of the hydroxyl group. Camphor and 1,8-cineole, despite moderate values of electronegativity and electrophilicity, cannot act as hydrogen bond donors because of the absence of proton donating functional groups. The obtained results demonstrate that the formation of stable hydrophobic deep eutectic systems is governed not only by the presence of donor functional groups but also by electronic structure, chemical softness, and molecular geometry, providing a theoretical basis for the rational design of HDES.

Keywords: *stability, molecular structure, molecules, quantum chemistry, solvent.*

Дата першого надходження статті до видання: 26.01.2026
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 19.02.2026
Дата публікації (оприлюднення) статті: 08.04.2026