

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-151-159>
УДК 29.15.53

БУТАН ҚЫШҚЫЛЫ/ТИМОЛ НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТІҢ ГЛИЦЕРИНМЕН ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН АТОМДЫҚ ДЕҢГЕЙДЕ МОДЕЛЬДЕУ

Б. С. Ақылбеков¹, А. С. Аманкелдиева¹, Е. А. Амренова¹, М. Абуталип,
Б. М. Сатанова^{2*}, Ж. К. Керімқұлов³, М. М. Кәрібаев¹

¹ Жаңартылатын энергия зертханасы, Ұлттық зертхана Астана, Nazarbayev University, Астана, Қазақстан

² Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

³ Abay Myrzakhmetov Kokshetau University, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: satanova_bm_2@enu.kz

Аңдатпа. Биодизельдің экономикалық тиімділігі бензин сапасын нашарлататын негізгі жанама өнім болып табылатын глицеринді дұрыс алып тастауға байланысты. Қазіргі тазарту процестері энергияны көп қажет етіп немесе қайталама қалдықтарды тудыруы мүмкін, бұл жаңа, тиімді еріткіштерді жасауды қажет етеді. Бұл зерттеуде глицеринді экопакциялау үшін бутан қышқылы/тимол негізіндегі терең эвтектикалық еріткішті (DES) бағалау үшін D3(BJ) дисперсия түзетуімен бірге B3LYP/6-311G++(d,p) деңгейіндегі тығыздық функционалы теориясы (DFT) қолданылады. Глицерин-DES кешені геометрияны оңтайландыруды, табиғи популяцияны талдауды және шекаралық орбитальды сипаттаманы қамтитын кванттық-химиялық есептеулерден өтті. Байланыс энергияларын, электростатикалық потенциал карталарын және молекулалық орбитальдарды зерттеу өзара әрекеттесудің экзотермиялық ($\Delta H_{\text{int}} = -20,3$ кДж/моль) екенін көрсетеді. Дегенмен, Гиббстің еркін энергиясының оң өзгерісі (+21,9 кДж/моль) және үлкен теріс энтропия өзгерісі ($-142,1$ Дж моль⁻¹ К⁻¹) қоршаған орта жағдайындағы өзара әрекеттесудің өздігінен емес сипатын көрсетеді, ол негізінен энтальпиямен басқарылады. Зерттеу нәтижелері өзара әрекеттесу механизмдері туралы негізгі атомдық масштабтағы түсініктер береді, DES кандидаттарын таңдау үшін DFT тиімділігін көрсетеді. Бутан қышқылы/тимолдың дәл комбинациясы теориялық тұрғыдан өздігінен глицеринді кетіруге жарамсыз болса да, бұл зерттеу күшті есептеу негізін қамтамасыз етеді.

Түйін сөздер: Тығыздық функционалы теориясы, терең эвтектикалық еріткіштер, биодизельді тазарту, молекулааралық өзара әрекеттесулер, глицеринді экстракциялау

КІРІСПЕ

Қазба отынынан тұрақты энергия көздеріне көшуге бағытталған жаһандық ұмтылыс биодизельді жаңартылатын энергия портфолиосының маңызды құрамдас бөлігі ретінде белгіледі. Негізінен өсімдік майларын немесе жануар майларын трансэтерификациялау арқылы өндірілетін биодизель – көміртегі ізі аз, биологиялық ыдырайтын, улы емес балама. Дегенмен, оны өндіруге тән бір маңызды техникалық мәселе – глицериннің айтарлықтай қосалқы өнім ретінде пайда болуы, ол әдетте реакция өнімділігінің шамамен 10%-ын құрайды [1-3]. Қалдық глицерин, катализаторлар, сабындар және реакцияға түспеген спирттер сияқты басқа ластаушы заттармен бірге, тұтқырлықты арттыру, тұтану нүктелерін азайту және қозғалтқыш шөгінділері мен инжекторлық кокстауды күшейту арқылы отын сапасын нашарлатады. Нәтижесінде, халықаралық талаптарға сай стандарттар (мысалы, ASTM D6751 және EN 14214) глицерин деңгейін 0,02 салмақтық пайызға немесе одан төменге дейін төмендетуді талап етеді [2-4], бұл тиімді жоюды коммерциялық биодизельді тазартуда талқыландыратын кезеңге айналдырады.

Дәстүрлі тазарту процедуралары негізінен сумен жууды, адсорбенттермен құрғақ жууды неме-

се мембраналық бөлуді қамтиды. Өртүрлі дәрежеде пайдалы болғанымен, бұл әдістердің айтарлықтай кемшіліктері бар. Сумен жуу ластанған ағынды сулардың көп мөлшерін шығарады, бұл қымбат өндеуді қажет етеді және қоршаған ортаға қауіп төндіреді [3, 4]. Құрғақ тазалау, сусыз болғанымен, қатты қалдықтарды тудыратын және пайдалану шығындарын арттыратын тұтынылатын материалдарды пайдаланады. Мембраналық технология перспективалы болғанымен, ластану және ұзақ мерзімді тұрақтылық мәселелеріне тап болады. Бұл шектеулер жасыл химия принциптеріне негізделген жаңа, тиімді және экологиялық таза бөлу әдістеріне деген қажеттілікті көрсетеді.

Бұл жағдайда терең эвтектикалық еріткіштер (deep eutectic solvent, (DES)) үлкен экстракциялық әлеуеті бар дизайнерлік еріткіштердің революциялық класы ретінде пайда болды. DES әдетте сутектік байланыс донорын (hydrogen bond donor (HBD)) және сутектік байланыс акцепторын (hydrogen bond acceptor (HBA)) дәл молярлық қатынаста біріктіру арқылы жасалады, бұл жеке компоненттерге қарағанда айтарлықтай төмен балқу температурасы бар сұйық комбинацияны құрайды [4]. Олардың реттелетін физика-химиялық ерекшеліктері, төмен бу қысымы, тұтанбайтындығы

және жиі биологиялық ыдырайтын және арзан ингредиенттері оларды тұрақты инженерлік қолданбалар үшін өте қолайлы етеді.

Сондай-ақ, терең эвтектикалық еріткіштерді биодизельді глицериннен тазартуда қолдану бойынша шетелдік зерттеушілердің жұмыстары да бар. Мысалы, Сандер және авторлары (2024) холинхлориді-этиленгликоль негізіндегі DES көмегімен үздіксіз колонкалық экстракциялау арқылы глицеринді тиімді жоюға болатынын көрсетті [5]. Анджелович және авторлары (2022) микроэкстракторда $\text{ChCl}:\text{Gly}$ (1:3) құрамды DES ең жоғары экстракциялық тиімділікке ие екенін дәлелдеді [6]. Хайян және авторлары (2022) төрттік аммоний тұзы негізіндегі DES көмегімен көлемді сұйық мембрана әдісін қолданып, глицеринді оңтайлы жағдайда (тұз:глицерин молярлық қатынасы 1:2, DES:FAME 1:1, 200 айн/мин, 4 сағат) тиімді шығаруға қол жеткізді [7]. Бұл зерттеулердің нәтижелері DES дәстүрлі ыстық сумен тазарту әдістерімен салыстырғанда глицеринді толықтай жоюға мүмкіндік беретінін және халықаралық стандарттарға (EN 14214, ASTM D6751) сай биодизель сапасына қол жеткізетінін көрсетеді. Осыған қарамастан, DES компоненттері мен глицерин арасындағы өзара әрекеттесулердің атомдық деңгейдегі механизмдері әлі де жеткілікті түрде зерттелмеген. Сондықтан оңтайлы еріткіш жүйелерін рационалды жобалау үшін DES ішіндегі глицериннің ерітілуін тудыратын негізгі өзара әрекеттесулерді болжамды, атомдық деңгейде түсіну қажет.

DES-ті биодизель компоненттеріне (май қышқылының метил эфирлері) қарағанда глицеринге жоғары аффинділік болуы керек, оларды селективті түрде алу үшін. DES кандидаттарын эксперименттік скринингтен өткізу мүмкін болғанымен, бұл уақытты және ресурстарды көп қажет етуі мүмкін. Сондықтан оңтайлы еріткіш жүйелерін рационалды жобалау үшін DES ішіндегі глицериннің ерітілуін тудыратын негізгі өзара әрекеттесулерді болжамды, атомдық деңгейде түсіну қажет.

Осы бағытта біздің топтың бұрынғы зерттеулері терең эвтектикалық еріткіштердің (DES) түзілу механизмдерін және олардың табиғи газдан күкіртсутекті тазартудағы қолданылуын молекулалық динамика және *ab initio* есептеулері арқылы сәтті сипаттаған болатын. Атап айтқанда, капролактама негізіндегі DES үшін алынған нәтижелер сутектік байланыстар мен иондық әрекеттесулердің балқу температурасының төмендеуіне әсерін атомдық деңгейде көрсетті. Бұл тәжірибе бізге биодизельден глицеринді кетіруге арналған бутан қышқылы/тимол DES жүйесін зерттеуге берік есептеу негізін қамтамасыз етеді [8].

Есептеу химиясы, әсіресе тығыздық функционалы теориясы (density functional theory (DFT)), бұл мақсат үшін тиімді және маңызды құрал болып та-

былады. DFT молекулалық құрылымдарды, өзара әрекеттесу энергияларын, электрлік сипаттамаларын және реакция механизмдерін кванттық механикалық масштабта дәл зерттеуге мүмкіндік береді [9–12]. DFT зерттеушілерге глицерин-DES кешенінің тұрақтылығы мен селективтілігін анықтайтын бірегей сутектік байланыс желілерін, заряд алмасу оқиғаларын және орбиталық өзара әрекеттесулерді түсіндіруге мүмкіндік береді [13]. Мұндай түсініктерді тек тәжірибе арқылы алу мүмкін емес дерлік, бірақ олар синтез бен сынақтан бұрын қызықты кандидаттарды ұсыну арқылы еріткішті ашу процесін айтарлықтай жеделдете алады.

Бұл жұмыстың мақсаты - глицерин мен бутан қышқылынан (HBD ретінде) және тимолдан (HBA ретінде) тұратын жаңа DES арасындағы өзара әрекеттесуді модельдеу және зерттеу үшін DFT есептеуін пайдалану. Негізгі мақсаттар: (1) глицерин-DES молекулалық кластерінің геометриясын оңтайландыру; (2) өздігінен пайда болатындықты және қозғаушы күштерді бағалау үшін өзара әрекеттесудің термодинамикалық параметрлерін (энтальпия, Гиббстің еркін энергиясы, энтропия) есептеу және талдау; (3) шекаралық молекулалық орбитальдар (highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO)), электростатикалық потенциалды (electrostatic potential (ESP)) бейнелеу және табиғи байланыс орбитальдарын (natural bond orbital (NBO)) талдау арқылы электрондық құрылымды сипаттау; және (4) тербеліс спектрлерін (infrared (IR), Раман) есептеу. Бұл зерттеу атомдық масштабтағы өзара әрекеттесу механизмдерін зерттеу арқылы бутан қышқылы/тимол DES тиімділігінің немесе шектеулерінің негізгі негіздемесін белгілеуге бағытталған.

ӘДІСНАМА

Барлық кванттық-химиялық модельдеулер Gaussian 16 бағдарламалық жасақтама жиынтығында енгізілген DFT қолдану арқылы жүргізілді. Гибридті B3LYP (Becke, 3-параметрлі, Ли-Ян-Парр) алмасу-корреляциялық функционал 6-311G++(d,p) Pople стиліндегі базалық жиынтықпен бірге қолданылды. Бұл комбинация электронды корреляцияның теңгерімді және сенімді өңделуін қамтамасыз етеді, бұл оны сутектік байланыс пен полярлық өзара әрекеттесуді қамтитын жүйелер үшін өте қолайлы етеді, ал ауыр атомдар мен сутегідегі диффузиялық функциялар ковалентті емес өзара әрекеттесулер мен аниондық түрлерді дәл модельдеу үшін өте маңызды. Жоғары сандық дәлдікке қол жеткізу үшін барлық геометрияны оңтайландыру және жиілік есептеулері қатаң конвергенция табалдырықтары бойынша жүргізілді. SCF тәсілі 10^{-8} Хартри энергия конвергенция табалдырығын пайдаланады. Молекулалық құрастыру және еріткіш-еріген зат өзара әрекеттесуіндегі

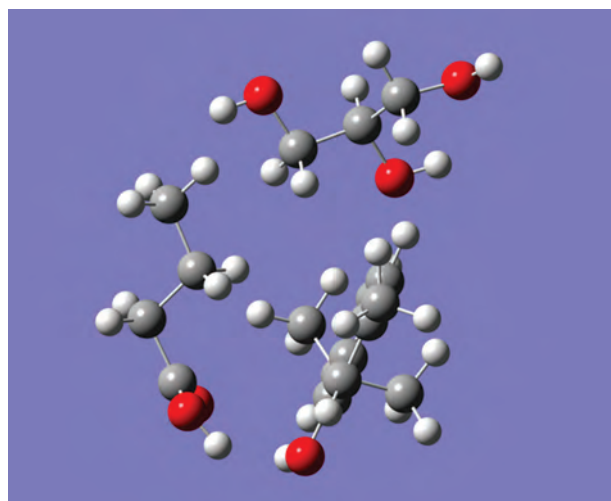
ван-дер-Ваальс күштерінің маңыздылығын ескере отырып, стандартты DFT функционалдарымен жиі бағаланбайтын ұзақ қашықтықтағы дисперсия әсерлерін есепке алу үшін Бекке-Джонсон (BJ) демпферлеуімен эмпирикалық Гриммнің D3 дисперсия түзетуі қолданылды. Потенциалды энергия бетінде шынайы минимумдардың болуын растау (ойдан шығарылған жиіліктер жоқ) және 298,15 К және 1 атм кезінде нөлдік нүктелік энергия түзетулері мен термодинамикалық қасиеттерді (энтальпия, Гиббс тің еркін энергиясы және энтропия) есептеу үшін барлық оңтайландырылған құрылымдарда діріл жиілігін талдау жүргізілді. Электрондық құрылым мен байланыс қасиеттерін мұқият зерттеу үшін интеграцияланған NBO 7.0 бағдарламасы пайдаланылды. Бұл кешен ішіндегі донор-акцепторлық өзара әрекеттесуден туындайтын атомдық зарядтарды, заряд алмасуын және екінші ретті тұрақтандыру энергияларын анықтауға мүмкіндік берді.

Молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) карталары Gaussian 16 бағдарламасында оңтайландырылған геометриялар негізінде B3LYP/6-311G++(d,p) теориялық деңгейінде есептелді. MEP карталары ядролар мен электрондардың кеңістікте таралуынан туындайтын электростатикалық потенциалдың үш өлшемді бетін көрсетеді, мұнда қызыл түс теріс (электронға бай), көк түс оң (электронға кедей) потенциалды білдіреді. Барлық карталар GaussView 6.0 бағдарламасының көмегімен визуализацияланды.

Термодинамикалық шамаларды есептеу үшін келесі формулалар қолданылды: $H = EE + \Delta H_{\text{терм}}$, $G = EE + \Delta G_{\text{терм}}$, $\Delta H_{\text{int}} = H_{\text{кешен}} - (H_{\text{DES}} + H_{\text{глицерин}})$, және $\Delta G_{\text{int}} = G_{\text{кешен}} - (G_{\text{DES}} + G_{\text{глицерин}})$. DES үшін $EE + \Delta H = -772,3933$ Хартри, $EE + \Delta G = -772,46657$ Хартри; глицерин үшін $EE + \Delta H = -344,79157$ Хартри, $EE + \Delta G = -344,83139$ Хартри; кешен үшін $EE + \Delta H = -1117,1926$ Хартри, $EE + \Delta G = -1117,2896$ Хартри. Осы мәндер негізінде $\Delta H_{\text{int}} = -20,3$ кДж/моль және $\Delta G_{\text{int}} = +21,9$ кДж/моль анықталды.

Нәтижелер мен талқылау

Глицерин-DES кешенінің оңтайландырылған құрылымы (1-сурет) олардың молекулалық өзара әрекеттесуінің табиғаты мен мүмкіндігін көрсетеді. Құрылым жақсы анықталған сутектік байланыс желісін көрсетеді, глицериннің гидроксил (-OH) топтары негізгі байланыс орындары болып табылады. Бутан қышқылының карбон қышқылы тобы және тимолдың фенолдық -OH осы глицерин гидроксилдерімен тікелей әрекеттеседі, бірқатар молекулааралық сутектік байланыстарды түзеді. Бұл H-байланыс кешеннің дамуын қозғайтын негізгі когезия күші болып табылады.

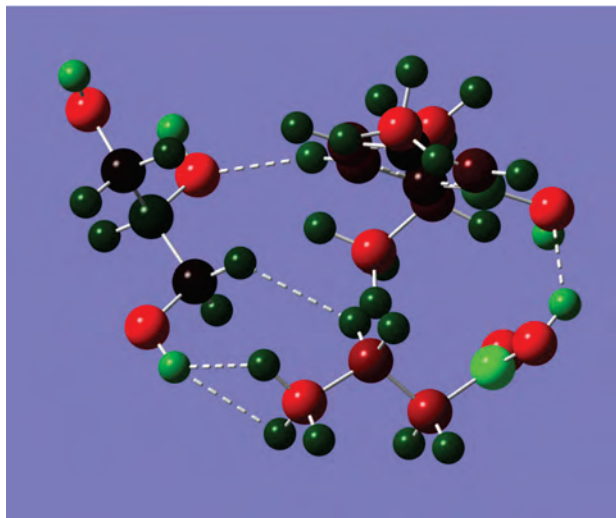


Сурет 1. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының оңтайландырылған құрылымы. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттегі (O) – қызыл. Құрылым глицериннің гидроксил топтары мен DES компоненттері (бутан қышқылы және тимол) арасындағы сутектік байланыстарды (үзік сызықтармен көрсетілген) көрсетеді

Энергетикалық тұрғыдан алғанда, бұл геометрия өзара әрекеттесудің есептелген экзотермиялық энтальпиясына (-20,3 кДж/моль) сәйкес келеді. Қолайлы энтальпия осы көптеген H-байланыстардың пайда болуы энергияны босатып, кешенді тұрақтандыратынын көрсетеді. Геометрия қолайсыз энтропия өзгерісіне (-142,1 Дж моль⁻¹ К⁻¹) көрнекі түсініктеме береді. Кешен өте ұйымдасқан, глицерин H-байланыс желісі арқылы DES-ке қатысты дәл бағытта «құлыпталған». Кешен түзілу екі молекула үшін де трансляциялық және айналу еркіндігінің айтарлықтай жоғалуына әкеледі, бұл үлкен теріс энтропия (ΔS) мәніне әкеледі. Өзара әрекеттесу энтальпиялық тұрғыдан тиімді болғанымен, айтарлықтай энтропиялық шығын оң ΔG (+21,9 кДж/моль) әкеледі, бұл байланысты қалыпты жағдайларда өздігінен емес етеді. Оңтайландырылған құрылымның бұл талдауы термодинамикалық деректерді тікелей қолдайды және болашақ DES кандидаттары үшін негізгі жобалау критерийін атап көрсетеді: күшті энтальпиялық тұрақтандыру (H-байланыс арқылы) және энтропиялық шығындарды азайту арасындағы тепе-теңдікті сақтау, мүмкін, икемді немесе онша қатты емес байланыстыру орындарын қамтамасыз ететін еріткіш компоненттері арқылы.

Глицерин-DES кешенінің табиғи заряд таралу картасы (2-сурет) байқалған өзара әрекеттесудің электростатикалық қозғаушы күштері туралы құнды ақпарат береді. Молекулалық жиынтық белгілі бір полярлықты көрсетеді. Тимол компоненті, әсіресе фенолдық-OH тобынан алынған оттегі атомы, айтарлықтай теріс зарядқа ие (қызыл аймақтар), бұл

оның күшті сутектік байланыс акцепторы ретіндегі рөлін көрсетеді. Керісінше, DES глицериніндегі де, бутан қышқылы компонентіндегі де гидроксил топтарының сутек атомдары әртүрлі оң зарядтарға ие (жасыл/көк аймақтар), бұл олардың сутектік байланыс берушілер екенін көрсетеді.



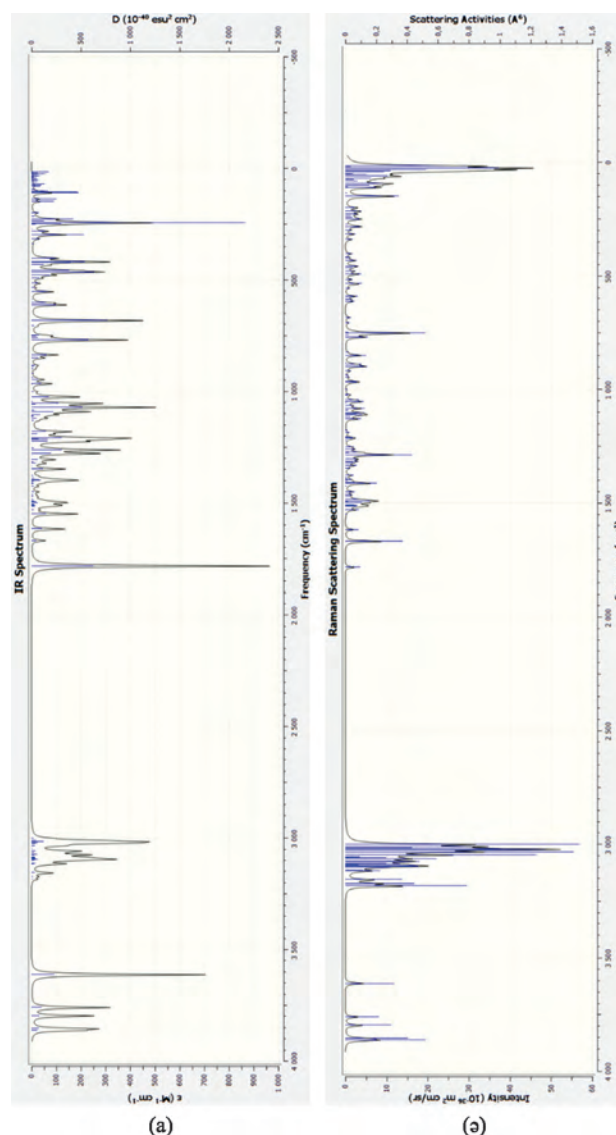
Сурет 2. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының зарядтарының таралуы. Суретте қызыл түс теріс электростатикалық потенциалды (электрон тығыздығы жоғары аймақтар), көк түс оң потенциалды (электрон тығыздығы төмен аймақтар), ал жасыл түс бейтарап аймақтарды білдіреді. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттегі (O) – қызыл. Электростатикалық потенциал түстері: қызыл – теріс потенциал (электрон тығыздығы жоғары), көк – оң потенциал (электрон тығыздығы төмен), жасыл – бейтарап аймақ

2-суретте берілгендей, теріс заряд (қызыл) негізінен бутан қышқылының карбонилді оттегілерінде ($\text{C}=\text{O}$) және тимолдың фенолдық оттегісінде шоғырланған, бұл олардың сутектік байланыс акцепторы ретіндегі рөлін көрсетеді. Оң заряд (көк) глицериннің, бутан қышқылының және тимолдың гидроксил топтарының сутегі атомдарында орналасқан, бұл олардың сутектік байланыс донары екенін білдіреді. Қызыл және көк аймақтардың кеңістіктегі жақын орналасуы молекулааралық тартылыс күштерін және сутектік байланыстардың түзілуіне қолайлы жағдайды көрсетеді.

Бұл толықтырушы зарядтың таралуы біркелкі емес, керісінше өзара әрекеттесу интерфейсіне стратегиялық тұрғыдан бағытталған, нәтижесінде күрделі дамуды басқаратын айқын электростатикалық «ландшафт» пайда болады. Тимол оттегісінің және бутан қышқылының карбонил оттегісінің теріс аймақтары глицерин гидроксилдерінің оң зарядталған сутегі атомдарына жақын орналасқан. Бұл туралау өте қолайлы электростатикалық тартылысты тудырады, ол молеку-

ларды біріктіретін бастапқы қозғаушы күш ретінде қызмет етеді және оңтайлы пішінде көрсетілген мамандандырылған сутектік байланыс желісін құруға көмектеседі (1-сурет). Зерттеу кешен түзілу кезінде, атап айтқанда, электронға бай тимол сақинасы мен оттегі орындарынан сутектік байланысқа қатысатын электрон жетіспейтін сутек атомдарына зарядтың ауысуының бар екенін растайды.

Сонымен қатар, заряд картасы осы өзара әрекеттесулердің негізінде жатқан парциалды атомдық зарядтарды сандық түрде анықтайтын Табиғи популяциялық талдаудың (ТПТ) нәтижелерін растайды. Зарядтың бөліну шамасы молекулааралық күштер әлсіз дисперсия күштерімен емес, күшті, бағытталған электростатикалық тартылыс күштерімен қозғалатын



Сурет 3. (а) Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының Фурье түрлендірілуі инфрақызыл спектрі, (б) Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының Раман спектроскопиясы

поляризация кешен ұғымын қолдайды. Қорытындылай келе, зарядтың таралуы өзара әрекеттесудің экзотермиялық энтальпиясының тікелей электрондық негіздемесін ұсынады, бұл DES компоненттері мен глицериннің комплементарлық полярилығы олардың нақты және энергетикалық тұрғыдан қолайлы байланысын қалай реттейтінін көрсетеді, дегенмен жалпы процесс энтропиялық шектеулерге байланысты термодинамикалық тұрғыдан өздігінен емес.

Глицерин-DES кешенінің есептелген Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі (3а-сурет) тербелмелі саусақ ізі ретінде әрекет етеді, бұл ерекше функционалды топтарды анықтауға мүмкіндік береді және кешеннің түзілуі үшін маңызды сутектік байланыс өзара әрекеттесулерінің дәлелдерін береді. Спектр қызықтыратын маңызды орындарды көрсетеді. Оқшауланған глицерин немесе DES компоненттерімен салыстырғанда, бұл жолақ айтарлықтай кеңейіп, төменгі толқындық сандарға ауысады, бұл күшті молекулааралық сутектік байланыстың классикалық спектроскопиялық көрсеткіші болып табылады. Бұл глицерин мен DES гидроксил топтарының (тимолдың -ОН және бутан қышқылының -COOH) сутектік байланыс желісінде белсенді қатысатынын көрсетеді, бұл оңтайлы геометрияға негізделген құрылымдық түсіндірмені қолдайды.

1700-1750 cm^{-1} маңындағы айқын, өткір сигнал бутан қышқылындағы карбон қышқылы тобының карбонилді ($\text{C}=\text{O}$) созылу тербелісін көрсетеді. Оның нақты орналасуы мен қарқындылығы жергілікті электрондық ортаға байланысты. Бос қышқылмен салыстырғанда кешендегі осы шыңның түріндегі айтарлықтай ығысу немесе модификация оның сутектік байланысқа акцептор ретінде ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$) немесе электрон тығыздығының бұзылуы арқылы қатысатынын көрсетуі мүмкін. Саусақ ізі аймағындағы қосымша шыңдар (1500-500 cm^{-1}) тимолдың C-H иілуіне, C-O созылуына және ароматты сақина тербелістеріне сәйкес келеді.

Глицерин-DES кешенінің модельденген Раман спектрлері (3б-сурет) кешеннің құрылымдық тұтастығын және молекулааралық өзара әрекеттесулері туралы ақпарат береді. Раман спектроскопиясы симметриялы тербелістер мен поляризация өзгерістеріне өте сезімтал, бұл ИҚ-белсенді режимдерге қарағанда ерекше перспектива береді. Спектрде белгілі бір химиялық тербелістерге сәйкес келетін айқын, өткір шыңдар бар. ~1650-1750 cm^{-1} аралығындағы көрнекті сигнал бутан қышқылындағы карбон қышқылы тобының $\text{C}=\text{O}$ созылу режимін көрсетеді. Сутектік байланыс ортасы бұл шыңның дәл жиілігі мен қарқындылығын өзгерте алады; оның болуы карбонил тобының тұтастығын көрсетеді, ал оның электрон тығыздығы глицериннің гидроксил топтарының жақындығымен өзгертілуі мүмкін.

2800-3100 cm^{-1} диапазонындағы шыңдар бутан қышқылының, глицериннің және тимолдың метил/изопропил топтарының алкил тізбектерінен C-H болып табылады. Тимолдың хош иісті сақина тербелістерін 600-1600 cm^{-1} аралығындағы бөлек жолақтар ретінде байқауға болады, оның ішінде C-C созылу режимдері бар. Бұл саусақ іздері шыңдарының кешенді спектрде жақсы анықталғаны жеке компоненттердің негізгі құрылымдарының сақталғанын көрсетеді. Маңыздысы, оқшауланған молекулалардың спектрлерімен салыстырғанда толқын санының шамалы ауытқулары немесе нақты жолақтардың салыстырмалы қарқындылығының өзгеруі молекулааралық өзара әрекеттесулер үшін сезімтал сенсор ретінде қызмет етеді. Бұл өзгерістер сутектік байланыс кешенінің пайда болуынан туындаған күш тұрақтыларының және электрондардың таралуының өзгеруінің тікелей спектроскопиялық нәтижесі болып табылады. Нәтижесінде, Раман спектрі Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі деректерімен бірге кешеннің жасалуын күшті эксперименттік (in silico) растайды және осы супрамолекуалық жинақтың тербелмелі динамикасына дәл түсінік береді.

1-кестеде оңтайландырылған глицерин-DES кешені үшін термодинамикалық параметрлер көрсетілген, олар өзара әрекеттесудің тұрақтылығы мен практикалық тиімділігін түсінуге сандық негіз береді. Жорамал жиіліктердің болмауы (0 cm^{-1}) оңтайландырылған құрылымның тұрақты екенін және өтпелі күйді емес, потенциалдық энергия бетіндегі нақты минимумды көрсететінін көрсетеді. Есептелген термиялық түзетулер стандартты жағдайларда (298,15 K, 1 atm) негізгі энергетикалық сипаттамаларды береді. Электрондық энергия ($E_E = -1117,6793$

1-кесте. Оңтайландырылған терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексының термодинамикалық есептеу мәндері.

Параметрлер	Мәні	Өлшем бірлігі
Температура	298.15	K
Қысым	1	atm
Жиілік масштабтау коэффициенті	1.0	—
Электрондық энергия (ЭЭ)	-1117.6793	Hartree
Нөлдік нүктелік энергия түзетуі	0.455835	Hartree
Энергияға термиялық түзету	0.485776	Hartree
Энтальпияға термиялық түзету	0.48672	Hartree
Еркін энергияға термиялық түзету	0.389757	Hartree
ЭЭ + Нөлдік нүктелік энергия	-1117.2235	Hartree
ЭЭ + Энергияға термиялық түзету	-1117.1936	Hartree
ЭЭ + Энтальпияға термиялық түзету	-1117.1926	Hartree
ЭЭ + Еркін энергияға термиялық түзету	-1117.2896	Hartree
Термиялық энергия (E)	304.829	kcal-mol ⁻¹
Жылу сыйымдылығы (Cv)	104.75	cal-mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Энтропия (S)	204.076	cal-mol ⁻¹ ·K ⁻¹

Хартри) кешеннің ішкі электрондық тұрақтылығын білдіреді.

Бұл модификациялар негізгі термодинамикалық потенциалдарды қамтамасыз етеді. Кешеннің энтальпиясы ($EE + \Delta H = -1117,1926$ Хартри) және Гиббстің еркін энергиясы ($EE + \Delta G = -1117,2896$ Хартри) өздігінен пайда болудың негізгі көрсеткіштері болып табылады. Энтальпия айтарлықтай теріс болса, бұл энергетикалық тұрақтануды көрсетеді, ал Гиббстің еркін энергиясы оқшауланған компоненттердің қосындысымен салыстырғанда оң (аз теріс) болса, кешен түзілудің термодинамикалық салдарын ашады.

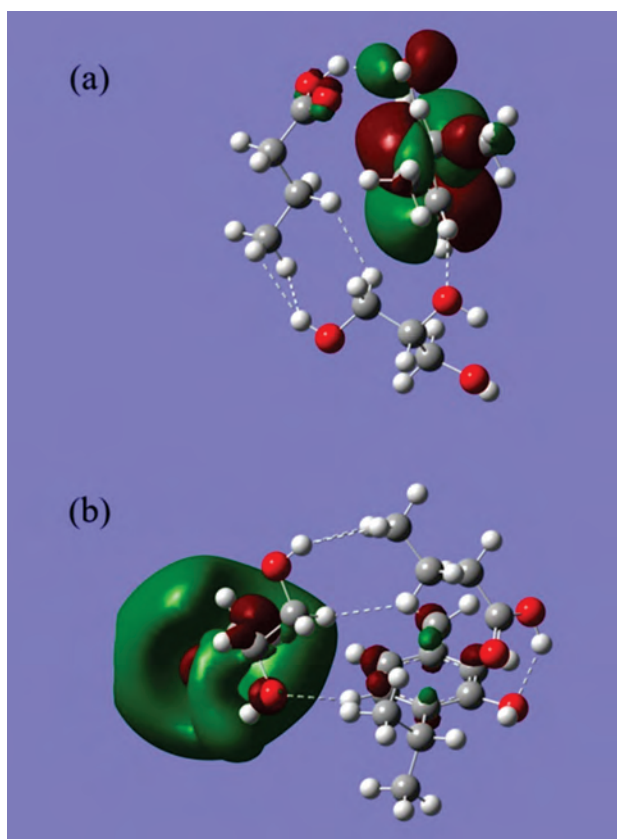
Өзара әрекеттесу энтальпиясы ($\Delta H_{int} = -20,3$ кДж/моль) сутектік байланыстың түзілуінің экзотермиялық сипатын растайды, бұл байқалған қолайлы электростатикалық өзара әрекеттесулермен үйлеседі. Дегенмен, Гиббстің еркін энергиясының өзара әрекеттесуі ($\Delta G_{int} = +21,9$ кДж/моль) оң, бұл кешен түзілудің қарапайым жағдайларда өздігінен жүрмейтінін көрсетеді. Есептелген энтропия (кешен үшін $S = 204,076$ кал·моль⁻¹·К⁻¹) және өзара

әрекеттесудің энтропия өзгерісінен алынған ($\Delta S_{int} \approx -142,1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) бұл тұжырымды тікелей түсіндіреді. Теріс ΔS мәнінің айтарлықтай болуы кешен түзілуі кезінде молекулалық еркіндік дәрежелерінің айтарлықтай жоғалуын көрсетеді, себебі бұрын тәуелсіз болған глицерин мен DES молекулалары бірыңғай, реттелген супрамолекулалық бірлікке түсіп қалады. Осылайша, қолайсыз энтропиялық айыппұл ($-T\Delta S$) қолайлы энтальпиялық пайдадан (ΔH) асып түседі, нәтижесінде оң ΔG пайда болады. Бұл термодинамикалық профиль маңызды жобалау міндетін көрсетеді: DES өздігінен глицерин алу үшін тиімді болуы үшін оның компоненттері күшті энтальпиялық тұрақтандыруды қамтамасыз ететіндей етіп жасалуы керек, сонымен қатар байланыстырудың энтропиялық құнын азайтады, мүмкін икемді немесе алдын ала ұйымдастырылған құрылымдар арқылы.

Глицерин-DES кешенінің, атап айтқанда, ең жоғары орналасқан молекулалық орбиталь (HOMO) және ең төмен орналасқан молекулалық орбиталь (LUMO) (4-сурет) шекаралық молекулалық орбитальды зерттеуі супрамолекулалық жинақтың электрондық құрылымы мен реактивтілігіне жарық түсіреді. HOMO негізінен тимол компонентінің ароматты сақинасында және фенолдық оттегісінде кездеседі. Бұл локализация тимол кешендегі негізгі электрон доноры екенін көрсетеді, оның π -жүйесі және жалғыз жұптары электрофильді шабуыл немесе заряд тасымалдау өзара әрекеттесуі үшін химиялық тұрғыдан ең қолжетімді орындар болып табылады.

Керісінше, LUMO бір компонентпен шектелмейді, ол тимол мен глицерин молекулаларында да байқалады. LUMO-ның бұл делокализациясы электрондарды қабылдайтын төмен орналасқан виртуалды орбитальға молекулааралық өзара әрекеттесу әсер ететінін білдіреді. Глицерин мен тимол арасындағы электрлік өзара әрекеттесу бос орбитальдардың энергиялық және кеңістіктік қасиеттерін өзгертеді, нәтижесінде кешеннің интерфейсін қамтитын ортақ акцепторлық аймақ пайда болады. Кешен үшін болжамды HOMO-LUMO энергия алшақтығы 5,67 эВ құрайды. Бұл сан жүйенің химиялық тұрақтылығы мен кинетикалық инерттілігін білдіреді; мұндай өлшемдегі алшақтық кешеннің орташа тұрақты екенін және қоршаған орта жағдайында аса реактивті емес екенін көрсетеді. Ең бастысы, HOMO-ның кеңістіктік бөлінуі (тимолда) және LUMO-ның ішінара делокализациясы (тимол мен глицерин арқылы) электрондық қозу кезінде молекулаішілік зарядтың берілуінің дәрежесін көрсетеді. Бұл зарядтың берілуі сутектік байланыс өзара әрекеттесуінің тікелей электрондық көрінісі болып табылады, онда донордан (тимол, HOMO) электрон тығыздығы глицерин бар акцепторлық орындарға ішінара делокализацияланады.

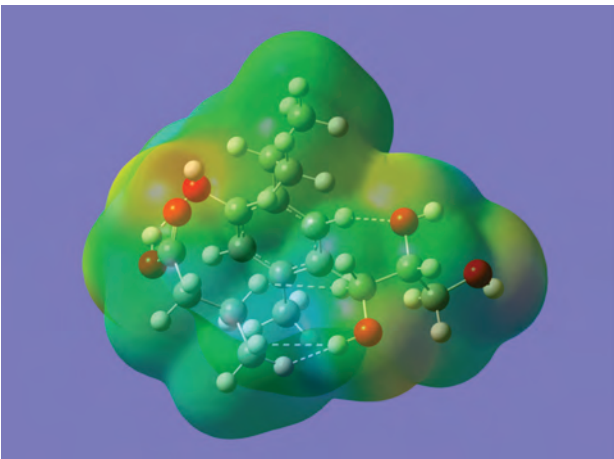
Глицерин-DES кешенінің молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) картасы (5-су-



Сурет 4. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплекциясының (а) HOMO (б) LUMO орбитальдары. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттегі (O) – қызыл. Орбиталь фазалары: жасыл/қызыл түстер толқындық функцияның әртүрлі фазаларын білдіреді. HOMO негізінен тимолдың ароматты сақинасы мен фенолдық оттегінде локализацияланған, ал LUMO тимол мен глицерин арасында делокализацияланған

рет) молекула бетіндегі зарядтың таралуын толық және көрнекі түрде интуитивті түрде бейнелейді, молекулааралық өзара әрекеттесуді басқаратын электростатикалық ландшафтты тікелей көрсетеді. Картада өзгертін электрлік потенциалдың дискретті аймақтары көрсетілген: көрнекті қызыл аймақтар (теріс потенциал) оттегі атомдарының үстінде, әсіресе бутан қышқылының карбонилді оттегісі мен тимолдың фенолдық оттегісі орналасқан. Бұл бұл орындардың жоғары электрон тығыздығына ие және тиімді сутектік байланыс акцепторлары ретінде әрекет ететінін анықтайды. Қарама-қарсылық ретінде, тығыз көк дақтар (оң потенциал) гидроксил топтарының сутегі атомдарын глицерин, бутан қышқылы және тимолға орап, олардың күшті сутектік байланыс провайдерлері екенін көрсетеді.

МЕР картасы жақсартылған пішінге күшті көрнекі сәйкестікті қамтамасыз етеді (1-сурет). DES-тегі қызыл (теріс) аймақтар мен глицериндегі көк (оң) аймақтардың тығыз физикалық жақындығы күрделі түзілуді ынталандыратын толықтырушы электростатикалық «құлыптау және кілт» сәйкестігін көрсетеді. Комплементарлық полярлық молекулаларды туралайтын және кешеннің тұрақтылығының негізі болып табылатын көптеген О-Н...О сутектік байланыстарының дамуын жеңілдететін негізгі күш болып табылады. Сонымен қатар, карта табиғи зарядтың таралуын зерттеуді (5-сурет) молекулалық ван-дер-Ваальс бетінде көрсету арқылы қолдайды, бұл парциалды зарядтардың тартымды өрісті қалыптастыру үшін үш өлшемде қалай материалданатынын көрсетеді. Жалпы МЕР үлгісі өзара әрекеттесудің негізінен электростатикалық және полярлық екенін, нақты нуклеофильді және электрофильді учаскелері бар екенін көрсетеді. Бұл электростатикалық комплементарлық оң (теріс) өзара әрекеттесу энтальпиясының негізгі себебі бо-



Сурет 5. Терең эвтектикалық еріткіш пен глицеролдың комплексациясының молекулалық электростатикалық картасы. Атомдардың белгіленуі: көміртек (C) – сұр, сутек (H) – ақ, оттегі (O) – қызыл. Электростатикалық потенциал түстері: қызыл – теріс (электронға бай), сары – аздап теріс, жасыл – бейтарап, көк – оң (электронға кедей). Ең теріс аймақтар оттегі атомдарында, ең оң аймақтар гидроксил сутектерінде орналасқан

лып табылады, себебі ол молекулалар қосылған кезде потенциалдық энергияны азайтады. Негізінде, МЕР картасы жұмыс істеп тұрған молекулааралық күштердің тікелей графикалық дәлелі ретінде әрекет етеді, молекулалардың неліктен байқалған нақты конфигурацияда байланысатынын түсіндіреді және өзара әрекеттесудің энтальпиялық түрде басқарылатыны туралы термодинамикалық қорытындыны күшейтеді, бұл оның өздігінен болуын шектейтін энтропиялық шектеулерге қарамастан.

Біздің DFT нәтижелеріміз әдебиеттегі эксперименталды зерттеулермен салыстырғанда басқаша сипатта (кесте 2). Сандер, Анджелович және Хайян жұмыстары ChCl негізіндегі DES жоғары

Кесте 2. Биодизельді глицериннен тазартуда терең эвтектикалық еріткіштерді (DES) қолдану және оларды осы зерттеу нәтижелерімен салыстыру

Зерттеу	Әдіснама	Негізгі нәтижелер	Осы зерттеумен салыстыру
Сандер және т.б. (2024) [5]	Холинхлориді-этиленгликоль DES көмегімен үздіксіз колонкалық экстракция	Оңтайландырылған пульсация жиілігі мен DES:биодизель массалық қатынасы арқылы экстракция тиімділігі артты; болат пластиналар өнімділікті жақсарттады	Олар эксперименттік оңтайландыруға баса назар аударса, біз DFT арқылы атомдық деңгейдегі өзара әрекеттесу механизмдерін зерттедік
Анджелович және т.б. (2022) [6]	Микроэкстракторда әртүрлі DES қолданып биодизельді тазартуды оңтайландыру	Экстракция тиімділігіне әсер ететін негізгі физика-химиялық қасиеттер анықталды; ең жоғары тиімділік ChCl:Gly (1:3) кезінде	Олар физика-химиялық қасиеттерді зерттесе, біз электрондық құрылым мен шекаралық орбитальдарды (HOMO-LUMO) талдадық
Хайян және т.б. (2022) [7]	Төрттік аммоний тұзы негізіндегі DES көмегімен көлемді сұйық мембрана (BLM)	Оңтайлы жағдайда (түз:глицерин 1:2, DES:FAME 1:1, 200 айн/мин, 4 сағат) глицеринді кетіруге қол жеткізілді	Олар эксперименттік оңтайлы жағдайларды анықтаса, біз бұл DES-тің глицеринмен өздігінен әрекеттеспейтінін ($\Delta G > 0$) теориялық тұрғыдан көрсеттік
Смирнов және т.б. (2022) [14]	Холинхлориді негізіндегі DES көмегімен этанол мен этилформиатты бөлу, сұйықтық-сұйықтық тепе-теңдік және NRTL теңдеуін модельдеу	DES азеотропты бөлуде жоғары селективтілік пен үлестірім коэффициенттерін көрсетті, эксперименттік нәтижелер теориялық модельдермен жақсы сәйкеседі	Біздің жұмысымыз да теориялық (DFT) болғанымен, біз нақты глицерин-DES байланысу энергиялары мен термодинамикасын есептедік

тиімділігін көрсетсе, біздің бутан қышқылы/тимол DES термодинамикалық тұрғыдан өздігінен емес екенін анықтадық ($\Delta G > 0$). Дегенмен, біздің атомдық деңгейдегі механизмдерді түсінуіміз болашақта тиімді DES жобалауға теориялық негіз береді.

Қорытынды

Бұл кең ауқымды DFT талдауы бутан қышқылы/тимол негізіндегі терең эвтектикалық еріткіш (DES) мен глицериннің өзара әрекеттесу механизмдеріне атомдық масштабтағы іргелі түсініктер береді. Оңтайландырылған геометрия компоненттер арасындағы көптеген O-H...O өзара әрекеттесулері арқылы пайда болатын күшті, ерекше ковалентті емес байланысты растайтын жақсы анықталған, сутектік байланысқан желіні көрсетеді. Бұл құрылымдық зерттеу спектроскопиялық модельдеумен (Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектрі және Раман) расталады, олар сутектік байланыспен және кешеннің түзілуімен байланысты ерекше өзгерістерді анықтайды. Өзара әрекеттесу комплементарлы зарядтың таралуы мен молекулалық электростатикалық потенциал картасында көрініп тұрғандай, күшті электростатикалық және сутектік байланыс күштеріне байланысты қолайлы экзотермиялық энтальпия өзгерісіне ие ($\Delta H_{\text{int}} \approx -20,3$ кДж/моль). Дегенмен, бұл процесс стандартты жағдайларда энтропияның айтарлықтай, қолайсыз ығысуына байланысты өздігінен емес деп саналады ($\Delta S_{\text{int}} = -142,1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹), нәтижесінде Гиббстің еркін энергиясының оң өзгеруіне әкеледі ($\Delta G_{\text{int}} \approx +21,9$ кДж/моль). Бұл жоғары құрылымды кешен түзілуі молекулалық қозғалысты шектеу арқылы энтальпиялық пайдадан асып түсетін айтарлықтай энтропиялық айыппұл салатынын көрсетеді. Электрондық құрылымды зерттеу өзара әрекеттесудің сипатын көбірек түсіндіреді. Шекаралық орбиталық талдау тимолдағы НОМО локализациясын және интерфейстегі LUMO делокализациясын анықтайды, бұл заряд тасымалдау қасиеттерін білдіреді, ал НОМО-LUMO саңылауы 5,67 эВ орташа тұрақтылықты көрсетеді. Жалпы алғанда, бұл зерттеулер нақты бутан қышқылы/тимол DES глицеринмен айтарлықтай әрекеттессе де, оны өздігінен экстракциялау үшін практикалық қолдану термодинамикалық тұрғыдан шектеулі екенін көрсетеді. Нәтижесінде, бұл зерттеу болашақ DES скринингі үшін негізгі жобалау талабын белгілейді: тиімді еріткіштер сутектік байланыс сияқты өзара әрекеттесулер арқылы тиісті энтальпиялық тұрақтандыруды қамтамасыз ету және онымен байланысты энтропиялық шығындарды төмендету арасында оңтайлы тепе-теңдікті сақтауы керек. Геометрияны оңтайландыруды, термодинамикалық талдауды және электрондық қасиеттерді есептеуді қамтитын тексерілген есептеу құрылымы биоотынды өңдеудің озық үлгілеріне арналған келесі буын, тапсырмаға тән еріткіштерді in

silico дизайны мен рационалды таңдауы үшін қуатты және тиімді хаттама болып табылады.

Қаржыландыру:

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің AP27511369 «Биодизельден глицеринді кетіруге арналған жаңа еріткіштерді көп масштабты модельдеу және тәжірибелік зерттеу» нөмірлі гранты аясында жүзеге асырылды.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Булгаков С. В. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ТРАНСПОРТЕ // Прогрессивные технологии и процессы. – 2017. – С. 42-46.
2. Систер В. Г. Технология получения биодизельного топлива и грин-дизеля // Труды НАМИ. – 2010. – №. 243. – С. 53-55.
3. Ткач В. В., Шевцов С. А. Линия производства биодизельного топлива. – 2018.
4. Рогожин А. Е. и др. Анализ рынка биодизельного топлива в мире и Российской Федерации // НАУКА РОССИИ: ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ. – 2017. – С. 25-27.
5. Sander A. et al. Continuous purification of biodiesel with deep eutectic solvent in a laboratory Karr column // Separations. – 2024. – Т. 11. – №. 3. – С. 71.
6. Andelović S. et al. Deep eutectic solvents for biodiesel purification in a microextractor: solvent preparation, selection and process optimization // Bioengineering. – 2022. – Т. 9. – №. 11. – С. 665.
7. Hayyan A. et al. Application of natural deep eutectic solvents in bulk liquid membrane system for removal of free glycerol from crude fatty acid methyl ester // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Т. 650. – С. 129449. 7654
8. Karibayev M., Shah D. Comprehensive computational analysis exploring the formation of caprolactam-based deep eutectic solvents and their applications in natural gas desulfurization // Energy & Fuels. – 2020. – Т. 34. – №. 8. – С. 9894-9902.
9. Хоанг Н. Д. О Производстве биодизельного топлива // Наука в центральной России. – 2015. – №. 5. – С. 46-52.
10. Бальжанова А. Т. Исследование влияния сырья и параметров синтеза на характеристики биодизельного топлива. – 2020.
11. Исаматова Д. Н. и др. ДИНАМИКА ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ // Universum: технические науки. – 2025. – Т. 5. – №. 3 (132). – С. 38-41.
12. Тертычная Т. Н. и др. Способ получения биодизельного топлива и установка для его осуществления. – 2020.
13. Хромова С. М. и др. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – №. 9. – С. 39-47.
14. Smirnov A. et al. Study of the liquid-liquid equilibrium and extraction properties of deep eutectic solvents based on choline chloride for the separation of the ethanol-ethyl formate system for potential use in biofuel production // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – Т. 62. – №. 1. – С. 586-597.

АТОМНО-УРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ
МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ/ТИМОЛА С ГЛИЦЕРИНОМ

Б. С. Ақылбеков¹, А. С. Аманкелдиева¹, Е. А. Амренова¹, М. Абуталип,
Б. М. Сатанова^{2*}, Ж. К. Керімкулов³, М. М. Кәрібаев¹

¹ *Лаборатория возобновляемой энергии, Национальная лаборатория Астана, Nazarbayev University, Казахстан*

² *Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана*

³ *Abay Myrzakhmetov Kokshetau University, Казахстан.*

* E-mail для контактов: satanova_bm_2@enu.kz

Экономическая целесообразность биодизеля зависит от надлежащего удаления глицерина, основного побочного продукта, снижающего качество бензина. Существующие процессы очистки могут быть энергоемкими или приводить к образованию вторичных отходов, что требует создания новых эффективных растворителей. В данном исследовании используется теория функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP/6-311G++(d,p) с дисперсионной поправкой D3(BJ) для оценки глубокого эвтектического растворителя (DES) на основе масляной кислоты и тимола для экстракции глицерина. Комплекс глицерин-DES был подвергнут квантово-химическим расчетам, которые включали оптимизацию геометрии, анализ естественного распределения зарядов и характеристику граничных орбиталей. Изучение контактных энергий, карт электростатического потенциала и молекулярных орбиталей показывает, что взаимодействие является экзотермическим ($\Delta H_{\text{int}} = -20,3$ кДж/моль). Однако положительное изменение свободной энергии Гиббса ($+21,9$ кДж/моль) и большое отрицательное изменение энтропии ($-142,1$ Дж моль⁻¹ К⁻¹) указывают на несамопроизвольный характер взаимодействия в условиях окружающей среды, который преимущественно обусловлен энтальпией. Полученные результаты дают фундаментальное понимание механизмов взаимодействия на атомарном уровне, демонстрируя эффективность DFT для отбора кандидатов на роль DES. Хотя точная комбинация бутановой кислоты и тимола теоретически непригодна для спонтанного удаления глицерина, данное исследование обеспечивает прочную вычислительную основу.

Ключевые слова: Теория функционала плотности, глубокоэвтектические растворители, очистка биодизеля, молекулярные взаимодействия, экстракция глицерина

ATOMISTIC-SCALE MODELING OF THE INTERACTION OF A BUTANOIC
ACID/THYMOL-BASED DEEP EUTECTIC SOLVENT WITH GLYCEROL

B. S. Akilbekov¹, A. S. Amankeldiyeva¹, Ye. A. Amrenova¹, M. Abutalip¹,
B. M. Satanova^{2*}, Zh. K. Kerimkulov³, M. M. Karibayev¹

¹ *Laboratory of Renewable Energy, National Laboratory Astana, Nazarbayev University*

² *PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana*

³ *Abay Myrzakhmetov Kokshetau University, Kokshetau*

* E-mail for contacts: satanova_bm_2@enu.kz

The economic feasibility of biodiesel depends on the proper removal of glycerol, a main byproduct that decreases gasoline quality. Current purification processes can be energy-intensive or produce secondary waste, necessitating the creation of new, efficient solvents. This study uses Density Functional Theory (DFT) at the B3LYP/6-311G++(d,p) level, along with D3(BJ) dispersion correction, to assess a butanoic acid/thymol-based deep eutectic solvent (DES) for glycerol extraction. The glycerol-DES complex underwent quantum-chemical computations, which included geometry optimization, natural population analysis, and frontier orbital characterisation. The examination of contact energies, electrostatic potential maps, and molecular orbitals reveals that the interaction is exothermic ($\Delta H_{\text{int}} = -20.3$ kJ/mol). However, the positive change in Gibbs free energy ($+21.9$ kJ/mol) and the large negative entropy change (-142.1 J mol⁻¹ K⁻¹) suggest the non-spontaneous character of the interaction at ambient conditions, which is predominantly driven by enthalpy. The findings provide fundamental atomistic-scale insights into the interaction mechanisms, demonstrating the efficacy of DFT for selecting DES candidates. While the exact butanoic acid/thymol combination is theoretically unsuitable for spontaneous glycerol removal, this study provides a strong computational basis.

Keywords: Density functional theory, deep eutectic solvents, biodiesel purification, molecular interactions, glycerol extraction