

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-1-151-159>
УДК 544.165

АММИАК СЕНСОРЛАРЫНА АРНАЛҒАН ХОЛИН ХЛОРИДІ–ГЛИЦЕРИН НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТЕРДІҢ АТОМИСТИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕЛУІ ЖӘНЕ АММИАКПЕН КЕШЕН ТҮЗУІ

Е. Б. Усең, Б. М. Сатанова*

«Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

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

Аммиак – өнеркәсіптік қызмет, ауыл шаруашылығы және қалдықтарды өңдеу қондырғылары жиі бөлінетін зиянды ауа ластаушы зат, бұл адам денсаулығы мен қоршаған ортаға үлкен қауіп төндіреді. Сондықтан сезімтал, селективті және ұзақ мерзімді аммиак сенсорларын әзірлеу ауа сапасын дәл бақылау үшін өте маңызды. Холин хлориді-глицерин негізіндегі терең эвтектикалық еріткіштер (DES) күшті сутектік байланыс қабілетіне, реттелетін физика-химиялық ерекшеліктеріне және қоршаған ортаға зиянсыздығына байланысты тартымды сенсорлық орта ретінде ұсынылады. Аммиак пен холин хлориді-глицерин DES арасындағы атомдық өзара әрекеттесуді зерттеу үшін DFT есептеулері қолданылды. Ең тұрақты DES-аммиак кешендерін анықтау үшін геометриялық оптимизациялар жүргізілді, содан кейін кең көлемді электрондық құрылымдық зерттеулер жүргізілді. Зарядты қайта бөлу молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) карталарын пайдаланып көрнекі түрде көрсетілді, олар сонымен қатар аммиак адсорбциясы үшін басымдықты өзара әрекеттесу орындарын анықтады. Малликен зарядын талдау кешеннің түзілуі кезінде зарядтың берілу жолдары туралы сандық ақпарат берді, ал шекаралық молекулалық орбиталық (HOMO-LUMO) зерттеу сенсорлық өнімділікке қатысты электрондық сипаттамалардың өзгерістерін көрсетті. Зерттеу нәтижелері аммиак пен DES компоненттері арасындағы күшті және бағытталған өзара әрекеттесуді көрсетеді, олар негізінен сутектік байланыс және электростатикалық күштермен реттеледі, бұл аммиак қосылған кезде электрондық құрылымның айтарлықтай өзгерістеріне әкеледі. Бұл нәтижелер холин хлориді-глицерин DES-терінің аммиак сенсорлары үшін белсенді материалдар ретінде жарамдылығын көрсетеді. Болашақ зерттеулер атомдық жаңалықтарды практикалық сенсорлық әзірлемелермен байланыстыру үшін динамикалық модельдеуге, температураға әсер етуге және эксперименттік валидацияға бағытталады.

Түйін сөздер: терең эвтектикалық еріткіштер, холин хлориді–глицерин, аммиакпен кешен түзу, атомистикалық модельдеу, аммиак сенсоры.

КІРІСПЕ

Аммиак (NH_3) – тыңайтқыштар өндірісінде, тоңазытқышта және химиялық синтезде қолданылатын кең таралған өнеркәсіптік химиялық зат. Дегенмен, атмосфераға бақыланбайтын аммиак шығарындылары қоршаған орта мен қоғамдық денсаулық сақтаудың маңызды мәселесіне айналды. Аммиактың жоғары концентрациясы екінші реттік бөлшектердің пайда болуына, экожүйенің қышқылдануына және адамның тыныс алу жолдарының ауруларына ықпал етеді. Тіпті аз мөлшерде болса да, аммиак көз бен тыныс алу жолдарын тітіркендіруі мүмкін, бұл қоршаған орта ауасындағы аммиакты дәл және үздіксіз бақылаудың маңызды қажеттілігін көрсетеді [1–3]. Нәтижесінде, сезімтал, селективті және тұрақты аммиак сенсорларын әзірлеу қоршаған ортаны бақылау және өнеркәсіптік қауіпсіздік саласында маңызды мәселе болып қала береді.

Металл оксидтері, өткізгіш полимерлер және көміртекті наноматериалдар сияқты дәстүрлі аммиак сенсорлық материалдарының жоғары жұмыс температурасы, ылғалдылыққа айқаспалы сезімталдық, ұзақ мерзімді тұрақтылықтың нашарлығы және күрделі өндіріс процедуралары сияқты кемшіліктері жиі кездеседі [2–5]. Соңғы жылдары экологиялық

таза, үнемді және молекулалық реттелетін балама сенсорлық орталар танымал бола бастады. Терең эвтектикалық еріткіштер (DES) газды сенсорлыққа арналған функционалды материалдардың перспективалы класы ретінде ерекшеленеді. DES әдетте сутектік байланыс акцепторын (HBA) және сутектік байланыс донорын (HBD) араластыру арқылы жасалады, нәтижесінде эвтектикалық қоспаның балку температурасы бөлек компоненттерге қарағанда әлдеқайда төмен болады. DES төмен құбылмалылығына, тамаша термиялық тұрақтылығына және күшті сутектік байланыс желілеріне байланысты газды адсорбциялау және сенсорлыққа ерекше тартымды.

Холин хлоридіне негізделген DES, әсіресе глицерин сияқты полиолдармен біріктірілгендер, биоыдырағыштығы, төмен уыттылығы және полярлық молекулаларға күшті аффинділігі арқасында кеңінен зерттелген. Глицериндегі бірнеше гидроксил топтарының болуы және холин хлоридінің иондық табиғаты аммиак сияқты негізгі газдармен селективті өзара әрекеттесуді жеңілдететін кең сутектік байланыс желілерінің пайда болуына мүмкіндік береді [3–6]. Бұл сипаттамалар холин хлориді-глицерин DES аммиак әсеріне ұшыраған

кезде электрондық немесе құрылымдық қасиеттерінде өлшенетін өзгерістерге ұшырау арқылы тиімді сенсорлық орта ретінде әрекет ете алатынын көрсетеді. DES негізіндегі сенсорларға эксперименттік қызығушылықтың артуына қарамастан, аммиак-DES өзара әрекеттесуін реттейтін негізгі атомдық механизмдер жеткіліксіз түсінікті болып қала береді.

Атомдық модельдеу және кванттық химия есептеулері молекулалық деңгейде газ-еріткіш өзара әрекеттесуін түсінудің қуатты әдісін ұсынады. Атап айтқанда, тығыздық функционалдық теориясы (ТФТ) адсорбция құбылыстарын, заряд тасымалдау процесстерін және сенсорлық материалдардағы электрондық құрылымдық өзгерістерді зерттеу үшін кеңінен қолданылды [4–10]. ТФТ негізіндегі талдаулар байланыстыру конфигурациялары, өзара әрекеттесу энергиялары және сенсор сезімталдығы мен селективтілігіне тікелей байланысты электрондық сипаттамалар туралы кең ақпарат бере алады. Дегенмен, холин хлориді-глицерин ДЭС-терімен аммиак кешенінің мұқият ТФТ зерттеулері сирек болып қала береді, бұл ТФТ негізіндегі аммиак сенсорлары үшін ақылға қонымды жобалау стратегияларын шектейді.

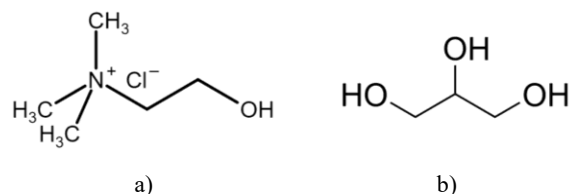
Осыған байланысты, осы жұмыс тығыздық функционалдық теориясы есептеулерін қолдана отырып, холинхлориді-глицеринді терең эвтектикалық еріткіштермен аммиак әрекеттесуін кешенді атомистік түсінуді қамтамасыз етуге бағытталған. DES және DES-аммиак кешендерінің оңтайландырылған геометриялары артықшылықты байланыстыру конфигурацияларын және негізгі молекулааралық өзара әрекеттесулерді анықтау үшін талданады [8–10]. Зарядтың таралуын визуализациялау және аммиак адсорбциясына жауапты белсенді орындарды анықтау үшін молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) карталары қолданылады. Сонымен қатар, аммиак пен DES компоненттері арасындағы заряд алмасуын сандық бағалау үшін Малликен заряд талдауы қолданылады, ал аммиак кешенінің түзілуінен туындаған электрондық қасиеттердің өзгерістерін бағалау үшін шекаралық молекулалық орбиталық талдау (HOMO-LUMO) жүргізіледі.

Құрылымдық және электрлік қасиеттерді аммиактың байланысу әрекетімен өзара байланыстыратын бұл зерттеу холин хлориді-глицерин DES-терінің молекулалық сенсорлық механизмін анықтайды. Зерттеу нәтижелері DES-аммиак өзара әрекеттесуін түсінуімізді жақсартып қана қоймай, сонымен қатар келесі буын, төмен температуралы, экологиялық таза аммиак сенсорларын рационалды түрде әзірлеуге көмектеседі. Болашақ зерттеу тәсілдеріне теориялық болжамдарды практикалық сенсорлық іске асырулармен байланыстыру үшін динамикалық модельдеуді, концентрация әсерлерін және эксперименттік валидацияны қамтитын жұмысты кеңейту кіреді.

ӘДІСНАМА

1-суретте холин хлориді (ChCl) сутектік байланыс ақцепторы және глицерин (Gly) сутектік байланыс

доноры ретінде қолданылатын терең эвтектикалық еріткіштің (DES) типтік молекулалық моделі көрсетілген. Бұл модель DES түзілуін және аммиак молекулаларымен комплекс түзілу әрекетін басқаратын маңызды молекулааралық өзара әрекеттесулерді анықтау үшін пайдаланылды. Холин хлоридінің, глицериннің және аммиактың бастапқы молекулалық геометриялары олардың эксперименталды түрде құжатталған химиялық конфигурацияларынан алынды.



1-сурет. Холин хлорид (a) және глицерин (b) структурасы

Барлық кванттық химия есептеулері тығыздық функционалдық теориясы (ТФТ) аясында, B3LYP алмасу-корреляция функционалдығы және 6-311 + G(d,p) базалық жиынтығымен жүргізілді. Теорияның бұл деңгейі сутектік байланысты, электростатикалық өзара әрекеттесуді және әлсіз молекулааралық күштерді түсіндірудегі сенімділігінің арқасында таңдалды, олардың барлығы терең эвтектикалық сұйықтықтардың тұрақтылығы мен сезу функционалдығында маңызды рөл атқарады. Сыртқы шектеулерсіз толығымен босаңсыған құрылымдарды жасау үшін газ фазасында геометриялық оңтайландырулар жүргізілді, бұл ішкі өзара әрекеттесу қасиеттерін дәл бағалауды қамтамасыз етеді. Оңтайландыру әдісі жалпы энергия мен күш градиенттері үшін конвергенция шарттары орындалғанша қайталанды.

Геометрияны оңтайландырудан кейін электронға бай және электрон жетіспейтін аймақтарды визуализациялау, сондай-ақ DES матрицасындағы аммиак адсорбциясының артықшылықты орындарын анықтау үшін молекулалық электростатикалық потенциал (MEP) карталары жасалды. Аммиак кешенінің пайда болуынан туындаған зарядтың қайта бөлінуі мен электрондардың берілуін сандық бағалау үшін Малликен популяциялық талдауы қолданылды. Сонымен қатар, ең жоғары орналасқан молекулалық орбитальдың (HOMO) және ең төмен орналасқан молекулалық орбитальдың (LUMO) кеңістіктік таралуын және энергия деңгейлерін анықтау үшін шекаралық молекулалық орбитальды (FMO) талдау қолданылды. Аммиак байланысынан кейінгі HOMO-LUMO энергия алшақтығының өзгерістері сенсордың жұмысына байланысты электрондық сезімталдықтың негізгі көрсеткіштері ретінде зерттелді.

Екі жүйе мұқият зерттелді: (i) оңтайландырылған ChCl–глицерин DES және (ii) сәйкес келетін DES–аммиак кешені. Бұл жүйелерді салыстырмалы зерттеу аммиак тудыратын құрылымдық қайта құруларды, сутектік байланыс үлгілерін және электрондық қасиеттердің өзгеруін бағалауға мүмкіндік берді.

Ашылған атомистік түсініктер DES негізіндегі материалдардағы аммиакты сезу механизмдерін түсінудің негізін қалайды және оларды төмен температуралы, экологиялық таза аммиак сенсорларында болашақта қолдануға ықпал етеді.

Холин хлориді (ChCl) сутектік байланыс акцепторы (HBA) ретінде таңдалды, себебі оның иондық табиғаты және хлорид анионының жоғары электрон тығыздығы күшті сутектік байланыстардың түзілуін қамтамасыз етеді. Глицерин (Gly) сутектік байланыс доноры (HBD) ретінде таңдалды, себебі оның құрамында бірнеше гидроксил (–OH) топтары бар, олар DES құрылымында кең сутектік байланыс желісін қалыптастырып, полярлы газ молекулаларымен тиімді өзара әрекеттесуді қамтамасыз етеді.

Сонымен қатар, кванттық-химиялық есептеулерде B3LYP алмасу-корреляция функционалы қолданылды. Бұл гибриді функционал органикалық молекулалардағы сутектік байланыстарды, электростатикалық және әлсіз молекулааралық өзара әрекеттесулерді дәл сипаттау қабілетімен танымал. B3LYP функционалы DES жүйелеріндегі молекулалық геометрияларды, заряд таралуын және электрондық құрылымды сенімді түрде болжау үшін көптеген алдыңғы DFT зерттеулерінде кеңінен қолданылған.

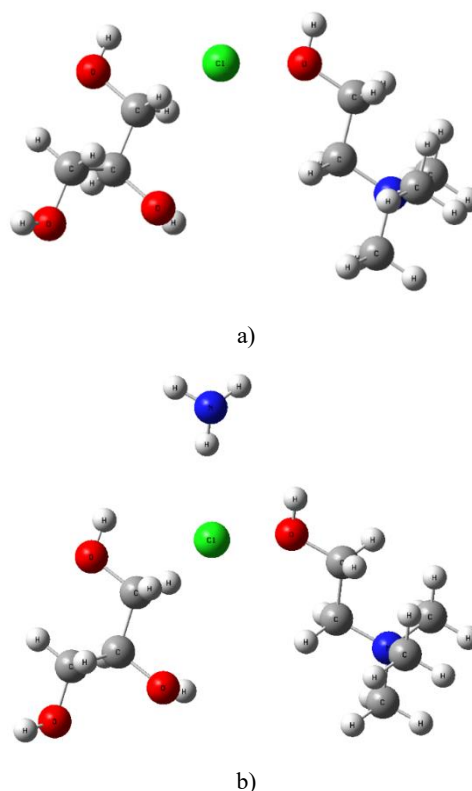
НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУ

2-суретте холин хлориді-глицерин терең эвтектикалық еріткішінің (DES) аммиактың қатысуымен және болмауы кезіндегі оңтайлы геометриялары көрсетілген, бұл газ адсорбциясы кезінде DES құрылымдық реакциясына тікелей түсінік береді. 2(a)-суретте оңтайландырылған ChCl-глицерин жүйесі хлорид анионын, глицериннің гидроксил топтарын және холин катионының гидроксил тобын қамтитын үлкен сутектік байланыс желісімен тұрақтандырылғаны көрсетілген. Бұл өзара әрекеттесулер холин хлориді-полиол негізіндегі DES-терге тән және олардың жоғары тұрақтылығы мен төмен құбылмалылығын түсіндіретін ықшам және жоғары үйлесімді құрылымды тудырады.

Оңтайландырылған DES-аммиак кешені аммиак қосқаннан кейін айтарлықтай құрылымдық өзгерістерге ұшырайды. Аммиак молекулалары глицериннің хлоридті анионы мен гидроксил топтарының жанында шоғырланып, күшті N-H...Cl және N-H...O сутектік байланыстарын түзеді. Бұл аммиактың сутектік байланыс доноры және акцептор ретінде қызмет ететінін, шетінде жай ғана физисорбциялаудың орнына DES-тің бар сутектік байланыс желісіне интеграцияланатынын көрсетеді. Бұл қосымша сутектік байланыстардың дамуы бастапқы DES сутектік байланыс өзара әрекеттесулерін біршама кеңейтеді және қайта таратады, бұл DES құрылымының бейімделуін көрсетеді.

Жақсартылған геометрия аммиак байланысының DES құрылымының жалпы тұтастығына зиян келтірмейтінін, керісінше адсорбция нүктесінің маңында жергілікті поляризация мен құрылымдық бұрмалану-

ды тудыратынын көрсетеді. Мұндай сипаттама сенсорлық қолданбалар үшін өте қажет, себебі ол материалдың тұрақтылығын сақтай отырып, аммиактың қайтымды жанасуын қамтамасыз етеді. Аммиактың DES зарядталған және полярлық аймақтарына жақындығы өзара әрекеттесу механизміне айтарлықтай электростатикалық үлестер қатысатынын көрсетеді.

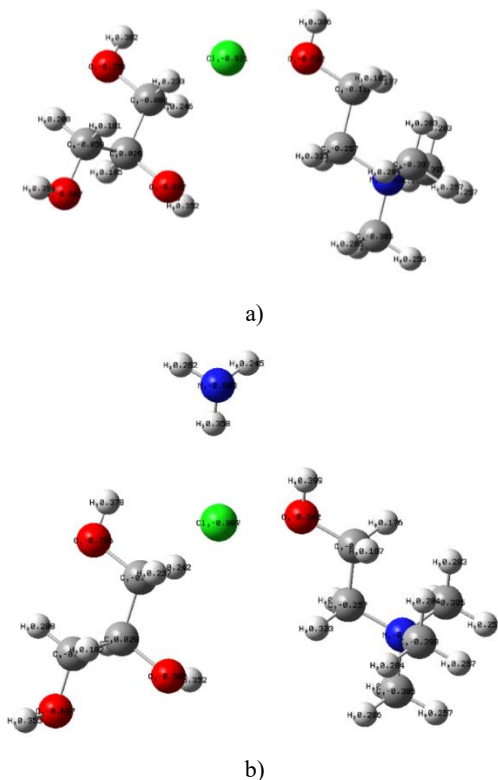


2-сурет. Холин хлорид және глицерин оптимизацияланған структурасы (a). Холин хлорид және глицерин + аммиактың оптимизацияланған структурасы (b). Түстердің белгіленуі: ақ (сутек); сұр (көміртек); көк (азот); қызыл (оттек); жасыл (хлорид).

Жалпы алғанда, құрылымдық талдау холин хлориді-глицерин DES-тің синергетикалық сутектік байланыс және электростатикалық өзара әрекеттесу арқылы аммиакпен байланысу үшін көптеген белсенді орындары бар екенін көрсетеді. Бұл атомдық қасиеттер DES-тің аммиакқа деген жоғары аффинділігін қолдайды және келесі бөлімдерде қарастырылатын электрондық қасиеттердің өзгерістері үшін құрылымдық негізді қамтамасыз етеді. Оңтайландырылған конструкциялар DES-тің аммиак сенсорларын қолдану үшін тиімді және сезімтал орта ретінде қолданылуын көрсетеді.

3-суретте аммиак болмаған кезде (a) және болған кезде (b) оңтайландырылған холин хлориді-глицерин терең эвтектикалық еріткіші (DES) үшін Мулликен зарядының таралуы көрсетілген, бұл аммиак кешенінің пайда болуы кезінде электрондық қайта бөлу туралы сандық түсінік береді. Таза DES жүйесінде

зарядтың таралуында холин хлоридінің күшті иондық табиғаты басым болады, хлорид анионы айтарлықтай теріс зарядты тасымалдайды, ал холин катионы негізінен төрттік аммоний ядросының айналасында оң зарядтың орналасуын көрсетеді. Глицерин молекуласында оттегі атомдарында ішінара теріс зарядтар және сутегі атомдарында ішінара оң зарядтар бар поляризацияланған О-Н байланыстары бар, бұл оның DES желісіндегі тиімді сутектік байланыс доноры ретіндегі рөлін көрсетеді.



3-сурет. Холин хлорид және глицерин оптимизацияланған структурасы (а). Холин хлорид және глицерин + аммиактың оптимизацияланған структурасының зарядтардың таралуы (б). Түстердің белгіленуі: ақ (сутек); сұр (көміртек); көк (азот); қызыл (оттек); жасыл (хлорид).

Аммиак адсорбциясы DES матрицасы бойынша заряд таралуында айтарлықтай өзгерістерге әкеледі, бұл 3(б) суретте көрсетілген. Аммиак молекуласы зарядтың ішінара поляризациясына ұшырайды, электрон тығыздығы азот атомына қарай жылжиды, бұл күшті электростатикалық және сутектік байланыс өзара әрекеттесуін көрсетеді. Сонымен қатар, хлорид анионы теріс заряд шамасының айтарлықтай төмендеуін көрсетеді, бұл N-H-Cl сутектік байланысының түзілуіне байланысты электрон тығыздығының қайта бөлінуін білдіреді. Бұл мінез-құлық аммиактың DES-тің ең электронға бай аймақтарымен тікелей әрекеттесуін көрсетеді.

Сонымен қатар, аммиак кешенін қалыптастыру кезінде глицерин гидроксил оттегі атомдары өздерінің ішінара зарядтарында шамалы өзгерістерге ұшы-

райды, бұл аммиак пен глицерин арасында екінші реттік сутектік байланыстардың пайда болуын көрсетеді. Бұл зарядтың қайта бөлінуі бастапқы адсорбция орнынан тыс жерлерге таралады, бұл DES-тің кооперативтік сутектік байланыс желісін көрсетеді. Холин катионы да зарядтың шағын өзгерістерін көрсетеді, әсіресе гидроксил тобының жанында, бұл аммиак байланысы мен катиондық құрылым арасындағы жаңа электрондық байланысты көрсетеді.

Байқалған заряд алмасуы мен поляризация әсерлері аммиак сенсорларын қолдану үшін өте маңызды, себебі олар DES электрондық сипаттамаларына тікелей әсер етеді. Жергілікті заряд таралуындағы өзгерістер химиялық сенсорлардағы маңызды трансдукция механизмдері болып табылатын өткізгіштікке, диэлектрлік реакцияға және интерфейстік потенциалға әсер етуі мүмкін. Нәтижесінде, Mulliken заряд талдауы аммиак адсорбциясының холин хлориді-глицерин DES-те айтарлықтай және байқалатын электрондық бұзылулар тудыратынын көрсетеді, бұл оның сезімтал және селективті аммиак анықтау үшін белсенді материал ретінде қолданылуының әлеуетін көрсетеді.

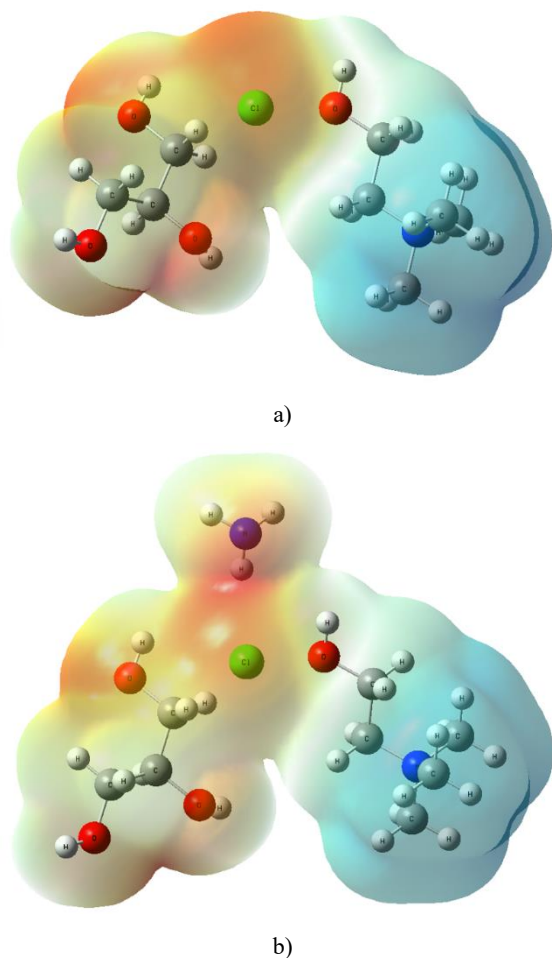
4-суретте көрсетілген молекулалық электростатикалық потенциал (МЭП) карталары холин хлориді-глицерин терең эвтектикалық еріткішінің (ДЭС) электрлік ортасы және оның аммиакпен әрекеттесуі туралы маңызды көрнекі түсініктер береді. Таза, оңтайландырылған ДЭС құрылымында (4а-сурет) МЭП әртүрлі электрон тығыздығының аймақтарын анық ажыратады. Хлорид анионы (Cl⁻) өте теріс потенциалдың маңызды аймағы болып табылады (әдетте қызыл), бұл оның күшті сутектік байланыс акцепторы және электронға бай орын ретіндегі маңыздылығын көрсетеді. Керісінше, глицериннің гидроксил (-OH) топтары және холин катионы, атап айтқанда сутегі атомдары, оң потенциал аймақтары (әдетте көк) ретінде көрсетілген, бұл олардың сутектік байланыс берушілер екенін көрсетеді.

Аммиак молекуласының қосылуы (4б-сурет) электростатикалық потенциалдың айтарлықтай және күрт қайта құрылуына әкеледі. Аммиак молекуласы поляризацияланған профильге ие, оның жалғыз жұпты азот атомы теріс потенциалдың дискретті аймағын құрайды, ал сутегі атомдары оң потенциал көрсетеді. Бұл аммиактың сутегі байланысының акцепторы (N арқылы) және доноры (H арқылы) ретіндегі қос рөлін растайды. Маңыздысы, аммиак молекуласы өзінің оң сутегі атомдары электронға бай хлорид анионына қарайтындай етіп орналасады, ал оның теріс азот жұбы глицериннің оң гидроксил сутегілерімен әрекеттеседі. Мұны осы шекаралық аймақтардағы тікелей электростатикалық «көпір» және жергілікті потенциал ығысулары айқын көрсетеді.

Хлорид анионының айналасындағы бастапқы теріс потенциал аммиак адсорбциясымен айтарлықтай төмендейді, бұл Малликен талдауымен болжанған заряд тасымалын көрінетіндей растайды. Сезу

**АММИАК СЕНСОРЛАРЫНА АРНАЛҒАН ХОЛИН ХЛОРИДІ–ГЛИЦЕРИН НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ
ЕРІТКІШТЕРДІҢ АТОМИСТИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕЛУІ ЖӘНЕ АММИАКПЕН КЕШЕН ТҮЗУІ**

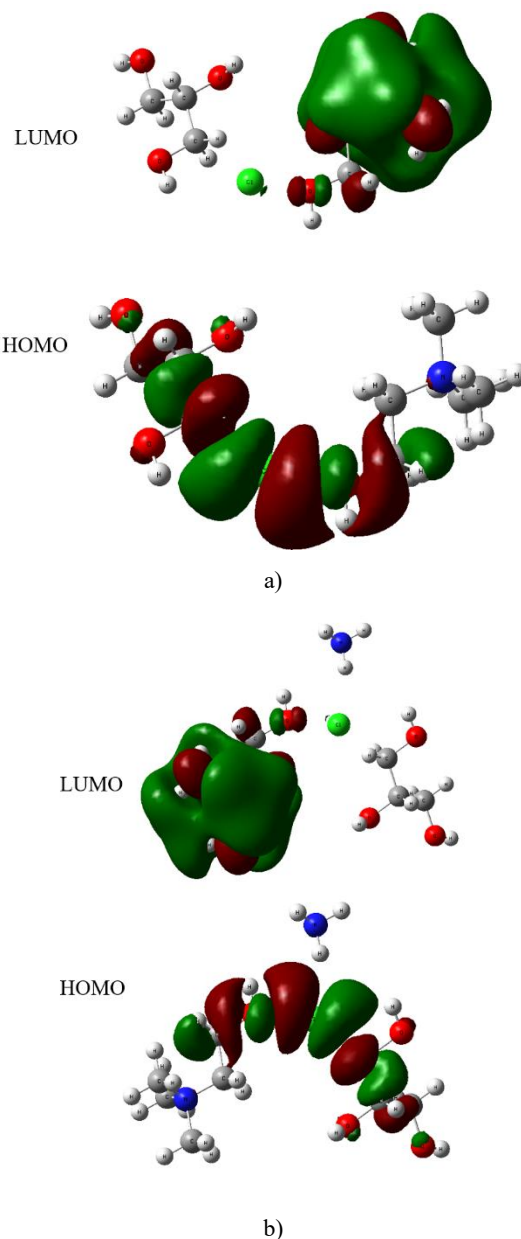
процесі тікелей электростатикалық комплементарлыққа және DES электрондық өрісінің кейінгі жергілікті бұзылуына негізделген. Аммиак кешенінің пайда болуынан туындаған MEP картасындағы айқын өзгерістер бұл DES-тің жоғары сезімталдығы мен селективтілігін анық, көрнекі түрде түсіндіреді, себебі өзара әрекеттесу – бұл нақты электростатикалық және сутектік байланыс өзара әрекеттесулерімен басқарылатын күшті, бағытталған хемосорбция тәрізді оқиға.



4-сурет. Холин хлорид және глицерин оптимизацияланған структурасы (a). Холин хлорид және глицерин + аммиактың оптимизацияланған структурасы молекулалық электростатикалық картасы (b). Беткі мәні = 0,02 а.и. Мәндер диапазоны: [-0,12; 0,12] а.и. Түстердің түсіндірмесі: қызыл (теріс) → көк (оң).

5-суретте шекаралық молекулалық орбитальды (FMO) талдау көрсетілген, ол ең жоғары орналасқан молекулалық орбитальға (HOMO) және ең төмен орналасқан емес молекулалық орбитальға (LUMO) бағытталған және холин хлориді-глицерин DES-тің аммиак өзара әрекеттесуі кезіндегі электрондық реакциясы мен сезу потенциалына терең түсінік береді. Таза DES жүйесінде (5a-сурет) HOMO және LUMO орбитальдарының кеңістіктік таралуы негізінен DES-тің иондық компоненттерімен шектеледі.

Әдетте, электронды беру қабілетін білдіретін HOMO электронға бай хлорид анионында орналасқан, ал электронды қабылдау қабілетін білдіретін LUMO көбінесе холин катионымен немесе глицериннің белгілі бір бөліктерімен байланысты. Бұл орбитальдар арасындағы энергия алшақтығы ($E_{\text{алшақтық}}$) жүйенің химиялық тұрақтылығы мен электрондық қозғыштығының маңызды өлшемі болып табылады.



5-сурет. Холин хлорид және глицерин оптимизацияланған структурасы (a). Холин хлорид және глицерин + аммиактың оптимизацияланған структурасының орбитальдары (b). Жасыл және қызыл түстер молекулалық орбитальдардың таралуын көрсетеді.

Аммиакпен комплекс түзілуі (5b-сурет) осы шекаралық орбитальдардың кеңістіктік таралуы мен энергетикасында күрт өзгеріс тудырады. Ең маңызды өзгеріс – орбитальды орналасудың өзгеруі. Аммиак

**АММИАК СЕНСОРЛАРЫНА АРНАЛҒАН ХОЛИН ХЛОРИДІ–ГЛИЦЕРИН НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРЕҢ ЭВТЕКТИКАЛЫҚ
ЕРІТКІШТЕРДІҢ АТОМИСТИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕЛУІ ЖӘНЕ АММИАКПЕН КЕШЕН ТҮЗУІ**

адсорбциясы кезінде НОМО тығыздығы жиі делокализацияланады немесе өзара әрекеттесу орнын, атап айтқанда аммиак пен хлорид анионы немесе глицерин гидроксил топтары арасындағы интерфейсті қамту үшін өзгереді. Аммиак молекуласы шекаралық орбитальдарға үлес қоса алады, бұл аналит пен DES матрицасы арасындағы тығыз электрондық байланысты көрсетеді. Бұл орбитальды араластыру қарапайым физичесорбциядан тыс химиялық өзара әрекеттесудің айқын көрсеткіші болып табылады.

Сонымен қатар, НОМО-LUMO энергия алшақтығы ($E_{аралық}$) ауытқып тұратын сияқты. Аммиак пен DES компоненттері арасындағы күшті, бағытталған өзара әрекеттесулер (сутектік байланыс және электростатика) көбінесе орбитальдық энергия деңгейлерін өзгертеді, бұл жолақ аралығының кішіреюіне әкеледі. $E_{аралық}$ тың кішіреюі қоздыру энергиясының төмен екенін көрсетеді, бұл DES-аммиак кешеніндегі химиялық реактивтіліктің және поляризацияның жоғары екенін білдіреді. Бұл модификация сенсорлық қолданбалардағы түрлендіру механизмдеріне тікелей әсер етеді. Жолақ аралығының азаюы зарядтың берілуіне көмектеседі, оны электр өткізгіштігінің немесе кедергінің жоғарылауы ретінде өлшеуге болады. Сонымен қатар, өзгерген орбитальдық энергетика оптикалық сипаттамаларға әсер етуі мүмкін, бұл оптоэлектрондық сенсорлық әдістердің өміршең болуы мүмкін екенін білдіреді.

Бұл зерттеуде барлық кванттық-химиялық есептеулер газ фазасында жүргізілді, бұл молекулалардың ішкі құрылымдық және электрондық өзара әрекеттесулерін талдауға мүмкіндік береді. Алайда мұндай тәсіл еріткіш ортасының нақты әсерін толық ескермейді. Сондықтан алынған нәтижелер негізінен DES компоненттері мен аммиак арасындағы негізгі атомистік өзара әрекеттесулерді сипаттайды. Еріткіш

әсерін неғұрлым дәл бағалау үшін болашақ зерттеулерде континуумдық еріткіш модельдерін немесе айқын еріткіш молекулаларын қамтитын кеңейтілген модельдеу тәсілдерін қолдану жоспарлануда.

Кесте DES құрамдасы, талданатын нысан, қолданылған әдістер, негізгі нәтижелер және біздің жұмысымызбен салыстыру көрсетілген. Біздің қарапайым ChCl :глицерин DES жүйесі атомдық деңгейде NH_3 байланыстыру механизмін түсінуге мүмкіндік береді және көп компонентті эксперименттік зерттеулерді толықтырады.

Нәтижелерімізді контексттеу үшін кесте NH_3 және CO_2 сіңіру қабілеті бойынша ChCl :глицерин DES жүйесін басқа эксперименттік және DFT зерттеулерімен салыстырдық.

Біздің DFT есептеулеріміз NH_3 байланыстыру механизмін атомдық деңгейде көрсетеді және көп компонентті DES жүйелеріндегі эксперименттік бақылауларды толықтырады [12–15].

Бұл салыстыру көрсеткендей, алдыңғы зерттеулер көбінесе сенсор қолданбалары немесе көп компонентті DES жүйелеріне бағытталған болса, біздің жұмысымыз қарапайым DES жүйесінде NH_3 байланыстыру механизмін көрсетеді, бұл DES негізіндегі сенсорлар мен сіңіргіштерді рационалды жобалау үшін маңызды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қорытындылай келе, бұл атомистік зерттеу аммиак сенсоры үшін перспективалы белсенді материалдар болып табылатын холин хлориді-глицерин терең эвтектикалық еріткіштерінің (DES) негізгі электрлік және құрылымдық білімін береді. Зерттеудің кең ауқымды DFT есептеулері аммиактың синергетикалық сутектік байланыстар ($\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ және $\text{N-H}\cdots\text{O}$) және айтарлықтай электростатикалық өзара әрекеттесулер арқылы DES-пен күшті, бағытталған

Кесте. Осы жасалған DES бойынша жұмысты басқа да ғылыми DFT және де эксперименттік зерттеу еңбектерімен салыстыру

Зерттеу	DES құрамдасы	Нысандық талдаушы	Әдістер	Негізгі нәтижелер	Сіздің жұмысыңызбен салыстыру
[11] DES, CO_2	аммоний : сірке қышқылы	CO_2	DFT, MD, COSMO-RS	CO_2 -LA H-байланысы басым; тізбек ұзындығы еріткіштілікті арттырады	Ұқсас көпмасштабты зерттеу, бірақ CO_2 , сіздің NH_3 бағытыңыз; сенсорлық көрсеткіштер жоқ
[12] DES, NH_3	4-амино-триазол : глицерин:ChCl?	NH_3	Эксперименттік (анықталмаған)	Үш компонентті DES-де NH_3 байланысу үшін бірнеше сайттар	NH_3 /глицеринге ең жақын, бірақ үш компонентті / эксперименттік; сіздің таза ChCl : глицерин DFT атомдық түсінік қосады
[13] DES, NH_3	ChCl : азол:EG	NH_3	Эксперименттер, DFT	Жоғары кері қайтарылатын NH_3 сыйымдылығы (химиялық / физикалық); қышқылдық сіңіруге әсер етеді	NH_3 /ChCl DES эксперименттік эталон (жоғары сыйымдылық); сіздің DFT механизмдерін дерексіз болжайды
[14] ChCl, моче-вина DES	ChCl : мочевина	HCl	Микротолқынды сенсорлау, диэлектрик	DES тамшылары сезімтал қабат ретінде; әсерімен өзгереді	Сенсор қолданбасы, бірақ HCl/мочевина; DES практикалықтығын растайды, сіздің жұмысыңыз NH_3 бағытталған
[15] ChCl, DES, NH_3 абсорбция	ChCl-аналог : мочевина	NH_3	Эксперименттер (NMR, FTIR), Генри заңы	2–2.6 моль NH_3 /kg гидроксиалкилдерге H-байланыс арқылы; энтропиялық қолайлы	Тікелей NH_3 сіңіру деректері; сіздің болжанған энергияларды олардың сыйымдылығымен салыстыру

кешендерді түзетінін көрсетеді. Геометрияны оңтайландыру, Малликен зарядын талдау, молекулалық электростатикалық потенциалды (MEP) картаға түсіру және шекаралық молекулалық орбиталық (FMO) талдаудан алынған негізгі нәтижелер когерентті сенсорлық механизмді көрсетеді.

Аммиак адсорбциясы құрылымдық поляризацияның айтарлықтай төмендеуіне, зарядтың қайта бөлінуіне және DES кешенінің HOMO-LUMO энергия алшақтығының айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. Бұл өзгерістер шектелмейді, бірақ еріткіштің кооперативтік сутектік байланыс желісіне таралады, бұл күшті және интегративті реакцияны көрсетеді. MEP карталары аммиак пен DES-тегі белгілі бір нүктелер (хлорид анионы және глицерин гидроксилдері) арасындағы дәл, толықтырушы электростатикалық сәйкестікті көрсетеді, бұл жүйенің туа біткен селективтілігін түсіндіреді.

Нәтижесінде, біздің зерттеуіміз холин хлориді-глицерин DES-тің аммиакқа жоғары аффинділігі мен сезімтал электрондық реакциясын есептеу арқылы растайды, бұл оның реттелетін, иондық және сутектік байланыс беретін/акцепттейтін қасиеттерінен туындайды. Атомдық түсініктер DES негізіндегі сенсорлар үшін ақылға қонымды дизайн парадигмасын жасайды, оның келесі буын, төмен температуралы және экологиялық таза аммиак анықтау платформалары ретіндегі перспективасын баса көрсетеді. Болашақ зерттеулер теориялық болжамдарды эксперименттік валидациямен, операциялық параметрлердегі динамикалық модельдеумен және нақты әлемдегі сезімталдықты, селективтілікті және ұзақ мерзімді тұрақтылықты бағалау үшін DES-ті практикалық сенсорлық конструкцияларға интеграциялаумен біріктіруі керек.

Қаржыландыру

Бұл жұмысты Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитеті AP25795799 «Аммиакты тиімді сақтау үшін терең эвтектикалық еріткіштерді атомдық зерттеу: есептеу нәтижелерін тәжірибелік деректермен нақтылау» гранты арқылы қолдады.

ӘДЕБИЕТ

1. Булатников А. Ф., Зеленин В. П. Емкостный сенсор. – 1989.
2. Ермаков С. С., Гурская А. В. Кислородный сенсор. – 2011.
3. Хофмайр К., Мони А., Нагель Х. Индуктивный сенсор.
4. Ермаков С. С., Гурская А. В. Кислородный сенсор. – 2011.
5. Середя Т. В. Сенсор для анализа жидкости // Образование, наука и молодежь-2020. – 2020. – С. 699–701.
6. Казаков А. П., Сердюк И. В., Блохин И. К. Термокаталитический сенсор. – 2005.
7. Феофанова, Мариана Александровна, и др. Сенсор для определения сotalола. – 2014.
8. Кормош Ж. и др. Потенциометрический сенсор для определения кетопрофена // Химико-фармацевтический журнал. – 2021. – Т. 55. – №. 12. – С. 61–64.
9. Басиладзе Г. Д. и др. Магнитооптический сенсор.
10. Кормош Ж. и др. Потенциометрический сенсор для определения напроксена // Химико-фармацевтический журнал. – 2021. – Т. 55. – №. 1. – С. 62–64.
11. Memar Z.O., Moosavi M. Ammonium-based deep eutectic solvents for sustainable CO₂ capture: insights from DFT, COSMO-RS, and MD simulations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2026. – Vol. 28. – No. 2. – P. 1429–1446.
12. Wang Q., Wang Y., Sun X., Wei L., Wei L., Zhai S., Hao J. Constructing ternary deep eutectic solvents with multiple sites for ammonia storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – No. 80. – P. 34102–34111.
13. Zhong F.Y., Zhou L., Shen J., Liu Y., Fan J.P., Huang K. Rational design of azole-based deep eutectic solvents for highly efficient and reversible capture of ammonia // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – No. 16. – P. 14170–14179.
14. Bertrand E., Himdi M., Rondeau D., Castel X., Delhaye T., Paquin L. The use of deep eutectic solvents as a promising approach in the design of microwave-based green gas sensors // RSC Sustainability. – 2024. – Vol. 2. – No. 4. – P. 1067–1073.
15. Kazarina O.V., Agieienko V.N., Petukhov A.N., Vorotyn-tsev A.V., Atlaskina M.E., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Markov A.N., Nyuchev A.V., Vorotyntsev I.V. Deep eutectic solvents composed of urea and new salts of a choline family for efficient ammonia absorption // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2021. – Vol. 67. – No. 1. – P. 138–150.

REFERENCES

1. Bulatnikov A. F., Zelenin V. P. Emkostnyy sensor. – 1989.
2. Ermakov S. S., Gurskaya A. V. Kislородnyy sensor. – 2011.
3. Khofmayr K., Moni A., Nagel' Kh. Induktivnyy sensor.
4. Ermakov S. S., Gurskaya A. V. Kislородnyy sensor. – 2011.
5. Sereda T. V. Sensor dlya analiza zhidkosti // Obrazovanie, nauka i molodezh-2020. – 2020. – P. 699–701.
6. Kazakov A. P., Serdyuk I. V., Blokhin I. K. Termokataliticheskiy sensor. – 2005.
7. Feofanova, Mariana Aleksandrovna, i dr. Sensor dlya opredeleniya sotalоla. – 2014.
8. Kormosh Zh. i dr. Potentsiometricheskiy sensor dlya opredeleniya ketoprofena // Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal. – 2021. – Vol. 55. – №. 12. – P. 61–64.
9. Basiladze G. D. i dr. Magnitoopticheskiy sensor.
10. Kormosh Zh. i dr. Potentsiometricheskiy sensor dlya opredeleniya naproksena // Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal. – 2021. – Vol. 55. – No. 1. – P. 62–64.
11. Memar Z.O., Moosavi M. Ammonium-based deep eutectic solvents for sustainable CO₂ capture: insights from DFT, COSMO-RS, and MD simulations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2026. – Vol. 28. – No. 2. – P. 1429–1446.
12. Wang Q., Wang Y., Sun X., Wei L., Wei L., Zhai S., Hao J. Constructing ternary deep eutectic solvents with multiple sites for ammonia storage // International Journal of

- Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – No. 80. – P. 34102–34111.
13. Zhong F.Y., Zhou L., Shen J., Liu Y., Fan J.P., Huang K. Rational design of azole-based deep eutectic solvents for highly efficient and reversible capture of ammonia // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – No. 16. – P. 14170–14179.
14. Bertrand E., Himdi M., Rondeau D., Castel X., Delhaye T., Paquin L. The use of deep eutectic solvents as a promising approach in the design of microwave-based green gas sensors // RSC Sustainability. – 2024. – Vol. 2. – No. 4. – P. 1067–1073.
15. Kazarina O.V., Agieienko V.N., Petukhov A.N., Vorotyntsev A.V., Atlaskina M.E., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Markov A.N., Nyuchev A.V., Vorotyntsev I.V. Deep eutectic solvents composed of urea and new salts of a choline family for efficient ammonia absorption // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2021. – Vol. 67. – No. 1. – P. 138–150.

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА ОСНОВЕ ХОЛИН ХЛОРИДА И ГЛИЦЕРИНА И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
С АММИАКОМ ДЛЯ СЕНСОРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Е. Б. Усең, Б. М. Сатанова*

НАО «Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева», Астана, Казахстан

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

Аммиак – вредный загрязнитель воздуха, часто выбрасываемый промышленными предприятиями, сельскохозяйственными предприятиями и предприятиями по переработке отходов, представляющий серьезную угрозу для здоровья человека и окружающей среды. Поэтому разработка чувствительных, селективных и долговечных датчиков аммиака имеет решающее значение для точного мониторинга качества воздуха. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе хлорида холина и глицерина представлены как привлекательные сенсорные среды благодаря их сильной способности к образованию водородных связей, настраиваемым физико-химическим характеристикам и экологической безопасности. Для изучения атомистических взаимодействий между аммиаком и ГЭР на основе хлорида холина и глицерина были использованы расчеты DFT. Была проведена оптимизация геометрии для определения наиболее стабильных комплексов ГЭР-аммиак, после чего были проведены обширные исследования электронной структуры. Перераспределение заряда было визуализировано с помощью карт молекулярного электростатического потенциала (МЭП), которые также позволили определить предпочтительные места взаимодействия для адсорбции аммиака. Анализ заряда по Малликену предоставил количественную информацию о путях переноса заряда во время образования комплекса, в то время как исследование граничных молекулярных орбиталей (НОМО-LUMO) показало изменения электронных характеристик, имеющих отношение к эффективности сенсора. Результаты показывают сильные и направленные взаимодействия между аммиаком и компонентами DES, которые преимущественно регулируются водородными связями и электростатическими силами, что приводит к заметным изменениям электронной структуры при присоединении аммиака. Эти результаты демонстрируют пригодность DES на основе хлорида холина и глицерина в качестве активных материалов для сенсоров аммиака. Будущие исследования будут сосредоточены на динамическом моделировании, влиянии температуры и экспериментальной проверке, чтобы связать атомистические открытия с практической разработкой сенсоров.

Ключевые слова: *глубокие эвтектические растворители, холин хлорид–глицерин, комплексобразование аммиака, атомистическое моделирование, аммиачный сенсор.*

ATOMISTIC INSIGHTS INTO CHOLINE CHLORIDE–GLYCEROL DEEP EUTECTIC SOLVENTS
AND THEIR COMPLEXATION WITH AMMONIA FOR SENSOR APPLICATIONS

E. B. Usen, B. M. Satanova

NJSC “L.N. Gumilyov Eurasian National University”, Astana, Kazakhstan

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

Ammonia is a harmful air pollutant that is frequently released by industrial activities, agricultural, and waste treatment facilities, posing major threats to human health and the environment. The development of sensitive, selective, and long-lasting ammonia sensors is thus critical for accurate air-quality monitoring. Choline chloride-glycerol-based deep eutectic solvents (DESS) are presented as attractive sensing media due to their strong hydrogen-bonding capacity, customizable physicochemical features, and environmental friendliness. DFT computations were used to study the atomistic interactions between ammonia and the choline chloride-glycerol DES. Geometry optimizations were carried out to determine the most stable DES-ammonia complexes, followed by extensive electronic structure investigations. Charge redistribution was visualized using molecular electrostatic potential (MEP) maps, which also identified preferential interaction sites for ammonia adsorption. Mulliken charge analysis offered quantitative information about charge transfer pathways during complex formation, whereas frontier molecular orbital (HOMO-LUMO) study indicated changes in electronic characteristics relevant to sensing performance. The findings show strong and directed interactions between ammonia and DES components, which are predominantly regulated by hydrogen bonding and electrostatic forces, resulting in notable changes in electronic structure upon ammonia attachment. These results demonstrate the suitability of choline chloride-glycerol DESs as active materials for ammonia sensing. Future research will concentrate on dynamic simulations, temperature impacts, and experimental validation to connect atomistic discoveries with practical sensor development.

Keywords: *deep eutectic solvents, choline chloride-glycerol, ammonia complexation, atomistic simulation, ammonia sensor.*