

Сонымен қатар, әлемдік тәжірибені талдау АҚШ, Еуропалық Одақ елдері және Азия мемлекеттерінің ЖИ технологияларын инклюзивті білім беру саласында табысты қолданғанын көрсетті. Microsoft Seeing AI, Google Lookout және ЖИ-ге негізделген интеллектуалды оқыту жүйелері технологияны енгізудің тиімді үлгілері ретінде қарастырылуда. Алайда, бұл тәжірибелер

Қорытындылай келе, ЖИ Қазақстанда және жалпы әлемдік ауқымда арнайы білім беруді түбегейлі қайта құру әлеуетіне ие. Бұл процестің табысты болуы педагогикалық тәжірибеге сауатты енгізілуіне, мұғалімдердің кәсіби даярлығына, этикалық нормалардың сақталуына және теңдік қағидатына берік ұстануға байланысты.

Болашақ зерттеулер ЖИ негізінде оқытудың ұзақ мерзімді нәтижелерін талдауға және мәдени-тілдік тұрғыдан бейімделген технологиялық шешімдерді әзірлеуге бағытталуы тиіс.

Дұрыс қолданылған жағдайда, жасанды интеллект білім беру жүйесін шынымен де инклюзивті үлгіге айналдыра алады. Мұндай жүйеде әртүрлілік құндылық ретінде танылады, жеке қажеттіліктер ескеріледі және әрбір оқушы өзінің әлеуетін толық жүзеге асыруға мүмкіндік алады [10].

Пайдаланылған ақпараттық көздер тізімі:

1. Anderson J. Білім берудегі жасанды интеллект: оқыту мен үйренуге уәделер мен салдары. – Springer, 2021. – 215 с.
2. Holmes W., Bialik M., Fadel C. Білім берудегі жасанды интеллект: оқыту мен үйренуге уәделер мен салдары. – Бостон: Оқу бағдарламасын қайта құру орталығы, 2019. – 198 с.
3. Luckin R. Білім берудегі жасанды интеллектке қарай: жасанды және адами интеллектіні интеграциялау // British Journal of Educational Technology. – 2017. – Т. 48, № 4. – С. 1–12.
4. UNESCO. Жасанды интеллект және білім: саясаткерлерге арналған нұсқаулық. – Париж: Біріккен Ұлттар Ұйымының Білім, ғылым және мәдениет жөніндегі ұйымы, 2021. – 128 с.
5. McKnight L., Morgan A. Инклюзивті білімде ЖИ қолданудың этикалық мәселелері // Journal of Educational Technology. – 2020. – Т. 45, № 3. – С. 233–245.
6. Microsoft. Seeing AI: Көру қабілеті төмен және соқыр қауымдастықты қолдау [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: <https://www.microsoft.com/seeing-ai>
7. OECD. Цифрлық білім беру келешегі 2020: ЖИ, блокчейн және роботтар арқылы шекараларды кеңейту. – Париж: OECD Publishing, 2020. – 146 с.
8. Дүниежүзілік банк. Орталық Азиядағы инклюзивті білім беру және цифрлық трансформация. – Вашингтон, Д.С.: Дүниежүзілік банк, 2021. – 95 с.
9. Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігі. «Цифрлық Қазақстан» бағдарламасы. – Астана: Қазақстан Республикасы Үкіметі, 2018. – 72 с.
10. Zhang K., Dafoe A. Жасанды интеллект: қауіпсіздік, этика және қоғам // Annual Review of Political Science. – 2019. – Т. 22. – С. 1–25.

УДК 544.12+544.18

DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДОТРОПИИ В СЕМИХИНОННЫХ РАДИКАЛАХ

Курманова А.Ф., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Заруцкая А.Н., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Райсова Ж.А., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
Аген А.Д., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Семихинонные радикалы представляют собой важный класс органических соединений, играющих ключевую роль в различных химических и биологических процессах, включая перенос электрона и радикальные реакции [1]. Их уникальные электронные свойства и реакционная способность обусловлены наличием неспаренного электрона, делокализованного в π -системе ароматического кольца. Реакционная способность этих соединений во многом определяется возможностью таутомерных превращений, таких как внутримолекулярная водородотропия, которая может существенно влиять на стабильность и свойства радикала. Данный процесс представляет особый интерес с точки зрения фундаментальной химии, так как позволяет изучать тонкие эффекты электронного и стерического влияния заместителей на реакционную способность сложных органических молекул.

Экспериментальное изучение кинетики таких быстрых процессов сопряжено со значительными трудностями, что делает компьютерное моделирование незаменимым инструментом для получения детальной информации о механизмах и энергетических параметрах реакций [2]. Современные методы квантовой химии позволяют с высокой точностью предсказывать энергетические характеристики переходных состояний и анализировать электронную структуру сложных молекулярных систем. Целью данной работы являлось комплексное теоретическое исследование влияния заместителей и среды на кинетические параметры реакции внутримолекулярной водородотропии в ряду производных 2-оксифеноксила: 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил (I), 4,6-ди-трет-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил (II) и 4-трифенилметил-6-трет-бутил-3-хлор-2-оксифеноксил (III). Особое внимание уделялось анализу влияния полярности растворителя на энергетику процесса и изучению электронных эффектов различных заместителей.

Все расчеты были выполнены с использованием гибридного функционала UB3LYP в рамках теории функционала плотности (DFT) в неограниченном формализме, что является обязательным условием для корректного

описания открытооболочечных радикальных систем [3]. Выбор именно этого функционала обусловлен его хорошо известной способностью адекватно описывать электронную структуру радикальных систем и обеспечивать хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными для энергий активации. Для разложения электронной волновой функции использовался базисный набор 6-31+G(d,p), обеспечивающий оптимальный баланс между точностью и вычислительной стоимостью. Данный базис включает диффузные функции (+), критически важные для описания делокализованной электронной плотности радикальных систем, и поляризационные функции (d,p), позволяющие учитывать деформацию электронных облаков в молекулярном окружении.

Для учета дисперсионных взаимодействий, которые стандартные функционалы DFT часто недооценивают, была применена эмпирическая поправка Grimme (D3), что обеспечило более реалистичное моделирование молекулярной геометрии и энергетических характеристик. Особенно важно это было для радикала III, содержащего объемные трифенилметильные заместители, где дисперсионные взаимодействия играют ключевую роль в стабилизации молекулярной структуры. Для моделирования влияния растворителя использовалась континуальная поляризационная модель (CPCM) для толуола, тетрагидрофурана (THF) и нитробензола (NB), что позволило исследовать влияние полярности среды на энергетику процесса водородотропии. Выбор этих конкретных растворителей обусловлен необходимостью охватить широкий диапазон полярностей – от неполярного толуола до высокополярного нитробензола.

Для анализа распределения электронной плотности и определения атомных зарядов был проведен анализ естественных связывающих орбиталей (NBO) с помощью команды pop=nbo, что позволило получить количественные данные о естественных атомных зарядах и характере химических связей. Этот метод особенно важен для понимания тонких электронных эффектов, вызванных различными заместителями в молекуле. Все расчеты были выполнены с помощью программного пакета Gaussian 16 [4]. Для каждого соединения была полностью оптимизирована геометрия как основного состояния, так и переходного состояния реакции водородотропии. Корректность переходных состояний подтверждалась расчетом колебательных частот и наличием одной мнимой частоты, соответствующей реакции переноса водорода.

На рисунке 1 представлены молекулярные структуры исследованных радикалов и схема реакции внутримолекулярной водородотропии.

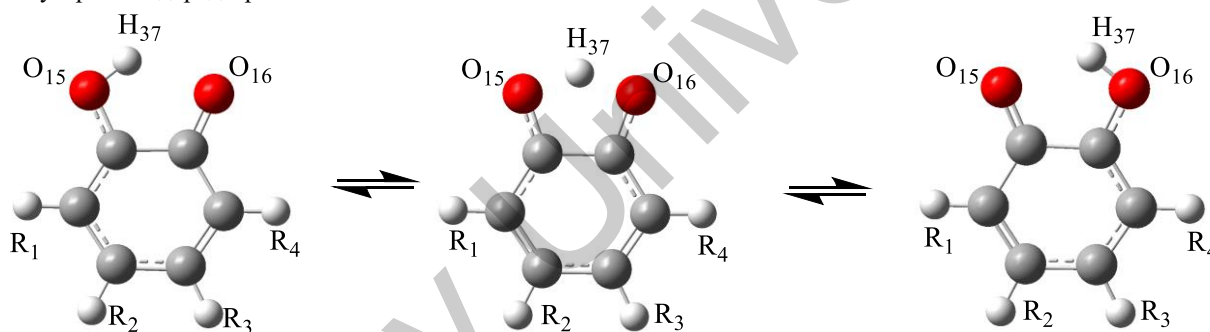


Рисунок 1 - Схема реакции внутримолекулярной водородотропии в исследованных семихинонных радикалах:
 радикал I ($R_1 - C(CH_3)_3$; $R_2 - H$; $R_3 - H$; $R_4 - C(CH_3)_3$);
 радикал II ($R_1 - C(CH_3)_3$; $R_2 - H$; $R_3 - C(CH_3)_3$); $R_4 - Cl$;
 радикал III ($R_1 - C(CH_3)_3$; $R_2 - H$; $R_3 - CPh_3$; $R_4 - C(CH_3)_3$).

На первом этапе исследования были определены эффективные заряды на ключевых атомах, участвующих в процессе переноса водорода – атоме водорода H_{37} и кислородных атомах O_{15} и O_{16} . Для сравнения и получения более полной картины распределения электронной плотности расчеты были проведены двумя независимыми методами: по Малликену и с помощью NBO-анализа. Оба метода качественно согласуются между собой, демонстрируя положительный заряд на атоме водорода H_{37} и отрицательные – на атомах кислорода, что однозначно подтверждает полярный характер O-H связей и принципиальную возможность протекания реакции переноса протона. Однако количественные различия между методами весьма значительны и носят систематический характер.

Таблица 1 – Заряды на атомах исследуемых семихинонных радикалов

Радикал	Метод	Заряды на атомах		
		H_{37}	O_{16}	O_{15}
I	Малликен	0.402	-0.470	-0.541
	NBO	0.540	-0.683	-0.589
II	Малликен	0.430	-0.528	-0.528
	NBO	0.532	-0.647	-0.647
III	Малликен	0.402	-0.541	-0.47
	NBO	0.54	-0.589	-0.683

Заряды по Малликену демонстрируют меньшие абсолютные значения по сравнению с зарядами NBO для соответствующих атомов. Например, для радикала I заряд на O_{16} по Малликену составляет -0.47006, тогда как NBO-заряд равен -0.683. Это объясняется фундаментальным различием в методологии расчетов: заряды по Малликену вычисляются путем простого деления перекрывающихся заселенностей поровну между атомами, что делает их

сильно зависимыми от выбора базисного набора и менее "физичными" в интерпретации. Их значения часто подвержены большей флуктуации и могут быть менее стабильны при изменении расчетной методики. В свою очередь, заряды NBO базируются на анализе локализованных естественных атомных орбиталей и связывающих орбиталей, что обеспечивает более стабильную и химически интуитивную картину распределения заряда. Они, как правило, имеют большие абсолютные значения, поскольку учитывают полную передачу заряда в пределах связей и неподеленных пар электронов, обеспечивая более точную оценку эффективного заряда атома. Поэтому для последующего анализа и интерпретации результатов мы будем опираться преимущественно на данные NBO-анализа как более надежные и лучше соответствующие химической интуиции.

Анализ данных NBO позволяет четко проследить влияние заместителей на распределение электронной плотности. Для радикала I наблюдается асимметрия в распределении заряда между кислородными атомами: более выраженная отрицательность на O₁₆ (-0.683) по сравнению с O₁₅ (-0.589). Это может быть связано с различным химическим окружением этих атомов и особенностями делокализации неспаренного электрона в π -системе семихлорного кольца. Введение электроноакцепторного атома хлора в радикале II приводит к симметризации зарядов на O₁₆ и O₁₅, что демонстрируют одинаковые значения -0.647 для обоих атомов. Это указывает на выравнивание электронной плотности в системе под влиянием сильного индуктивного эффекта хлора, который перераспределяет электронную плотность во всей молекуле. Наиболее интересная картина наблюдается для радикала III, содержащего объемный трифенилметильный заместитель. NBO-анализ показывает симметричное распределение электронной плотности между кислородными атомами (-0.683 на O₁₆ и -0.689 на O₁₅), в то время как заряды по Малликену демонстрируют незначительную асимметрию. Это может свидетельствовать о том, что объемный заместитель не только создает стерические эффекты, но и оказывает определенное электронное влияние на систему, способствуя делокализации электронной плотности через гиперконъюгационные взаимодействия.

Основное внимание в работе было уделено расчету энергетических параметров реакции внутримолекулярной водородотропии. Были определены энергии активации (ΔE) и энтальпии активации (ΔH) для всех трех радикалов в газовой фазе и в трех различных растворителях: толуоле, ТГФ и нитробензоле. Полученные данные представлены в подробных таблицах расчетов и позволяют сделать ряд важных выводов о влиянии среды на кинетику процесса. Сравнительный анализ показывает, что переход из газовой фазы в растворитель приводит к последовательному увеличению активационных барьеров для всех исследуемых радикалов. В газовой фазе наблюдаются минимальные значения ΔE и ΔH , что указывает на нее как на наиболее благоприятную среду для данного процесса. Это связано с отсутствием сольватационных эффектов, которые в растворителях могут по-разному стабилизировать исходное и переходное состояния реакции.

Присутствие растворителя, напротив, увеличивает энергетические затраты на достижение переходного состояния. Эта тенденция особенно выражена в более полярных растворителях. Например, для радикала I значение ΔE возрастает с 31.60 кДж/моль в газовой фазе до 32.05 кДж/моль в нитробензоле. Аналогичная закономерность наблюдается и для других радикалов. Данный эффект может быть обусловлен более сильной сольватационной стабилизацией исходного состояния реагента по сравнению с переходным состоянием. Молекула в исходном состоянии имеет более выраженные полярные характеристики и лучше сольватируется полярным растворителем, что смещает энергетический баланс в сторону увеличения барьера активации. Интересно отметить, что разница в энергиях активации между различными растворителями относительно невелика, но статистически значима и демонстрирует четкую тенденцию к увеличению с ростом полярности среды.

Проведенное исследование также выявило четкую зависимость энергетических барьеров от структурных особенностей радикалов. Радикал I, не содержащий дополнительных заместителей, демонстрирует наименьшие энергии активации среди всех изученных систем во всех средах, подтверждая его высокую реакционную способность в реакции водородотропии. Это можно объяснить отсутствием электронных и стерических факторов, которые могли бы затруднять образование переходного состояния. Радикалы II и III, содержащие атом хлора и объемный трифенилметильный заместитель, характеризуются значительно повышенными активационными барьерами относительно радикала I. Например, в газовой фазе ΔE для радикала II составляет 36.08 кДж/моль, а для радикала III - 36.35 кДж/моль, что существенно выше, чем 31.60 кДж/моль для радикала I. Аналогичная тенденция сохраняется во всех исследованных растворителях.

Это увеличение барьеров можно объяснить комбинацией нескольких факторов. Во-первых, индуктивный эффект электроноакцепторного атома хлора изменяет электронную плотность в реакционном центре, делая процесс переноса протона менее выгодным в энергетическом отношении. Хлор, являясь сильным электроноакцептором, оттягивает на себя электронную плотность, что может дестабилизировать переходное состояние реакции. Во-вторых, объемные заместители, особенно трифенилметильная группа в радикале III, создают значительные стерические затруднения при формировании переходного состояния, которое требует определенной геометрической перестройки молекулы. Стерические препятствия могут существенно увеличивать энергию активации, что и наблюдается в наших расчетах. Важно отметить, что эффекты заместителей и влияние растворителя проявляются не независимо, а во взаимодействии друг с другом, создавая сложную картину зависимости кинетических параметров от молекулярной структуры и среды.

Таким образом, комплексное компьютерное моделирование реакции внутримолекулярной водородотропии в ряду семихлорных радикалов позволило установить ряд важных закономерностей. Показано, что NBO-анализ предоставляет более надежную и химически осмысленную количественную картину распределения электронной плотности по сравнению с анализом по Малликену. Установлено, что кинетика процесса существенно зависит как от природы заместителей в ароматическом кольце, так и от характеристик окружающей среды. Электроноакцепторный хлор и объемный трифенилметильный заместитель повышают энергию активации процесса. Переход из газовой фазы в раствор, особенно в полярный растворитель, приводит к увеличению активационного барьера реакции вследствие дифференциальной сольватации исходного и переходного состояний.

Полученные результаты вносят значительный вклад в понимание взаимосвязи "структура-реакционная способность" в ряду стабильных радикалов и могут быть полезны для прогнозирования их поведения в различных средах, а также для направленного дизайна новых соединений с заданными свойствами. Перспективы дальнейших исследований включают изучение более широкого ряда заместителей, исследование влияния температуры на кинетические параметры, а также сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами для оценки достоверности использованных вычислительных методов. Особый интерес представляет изучение влияния растворителя на селективность процесса при наличии нескольких возможных путей реакции, что может открыть новые возможности для контроля реакционной способности семихинонных радикалов.

Список использованных источников:

1. Kurmanova, A. F., Abilkanova, F. Z., Pustolaikina, I. A., & Nikolskiy, S. N. (2023). Eurasian Journal of Chemistry. *Eurasian Journal of Chemistry*, 111(3), 143-151. <https://doi.org/10.31489/2959-0663/3-23-14>
2. Nikolskiy, S., Abilkanova, F., Kurmanova, A., & Rakhimov, R. (2025). Proton Exchange Between 3,6-Di-Tert-Butyl-2-Hydroxyphenoxyl and Dicarboxylic Acids Studied by Electron Spin Resonance Spectroscopy and Density Functional Theory Calculations. *ChemPhysChem*. <https://doi.org/10.1002/cphc.202500306>
3. Weinhold, F., & Landis, C. R. (2005). *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press.
4. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, D. R., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., ... & Fox, D. J. (2019). *Gaussian 16, Revision C.01*. Gaussian, Inc.

ӘӘЖ

ОРНАЛАСУЫНА ЖӘНЕ ТЕРЕҢДІГІНЕ БАЙЛАНЫСТЫ ТОПЫРАҚТЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ – ХИМИЯЛЫҚ ӨЗГЕРУІ СИПАТТАМАСЫ

Күшербаев С.А., Қарағанды медицина университеті, Қарағанды қ., Қазақстан

Мырзабаев А.Б., академик Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

Топырақтың сапалық құрамына әсер етуші көптеген факторлардың ішінде техногендік ластауыштар әсері айтарлықтай маңызды болады. Өндірістік кәсіпорындардан бөлінетін техногендік қалдықтардың жағымсыз әсері атмосфералық ауаға және топыраққа негативті жүктеме түсіреді. Топырақтың ластануы өндіріс ошағынан айтарлықтай қашықтықта орналасуына және тереңдігіне тікелей байланысты болады. Металлургиялық кешеннің және аса ірі мыс өндіру кешенінің өндірістік шығарындылары құрамындағы зиянды заттардың жел раушанына және топырақтың горизонттына байланысты олардың физикалық-химиялық өзгеруіне ұшырауына ықпал етуі дәрежесін анықтау арнайы зерттеуді қажет етеді.

Металлургиялық кәсіпорынның өндірістік қалдықтары жақын орналасқан аумақтағы топырақтың сапасына жел раушанына байланысты әсер етуі мен Жезқазған өнеркәсіптік аймағындағы өндірістік қалдықтар мен ластауыштардың аумақ топырағы сапасына және ботаникалық бақтың топырағы құрамына әсеріне салыстырмалы түрде талдау жүргізілді.

Кілт сөздер: топырақ, гранулометриялық талдау, топырақтың өлшемі мен бөлшектері, топырақ горизонты, өндірістік қалдықтар.

Кіріспе

Ірі өнеркәсіп кәсіпорындары орналасқан елді мекендердің топырағы құрамының физикалық – химиялық өзгеріске ұшырауы ғылыми тұрғыдан қызығушылық тудырады. Ұзақ жылдар бойы жұмыс істеп тұрған алпауыт кәсіпорындардың шығарындылары мен бөлінетін ластауыштары топырақтың сапасына айтарлықтай әсер ететіні анықталған. Өнеркәсіптік ластағыштардың қоршаған ортаға бөлінуінің қарқындылығы мен залалдығына байланысты айналадағы топырақ жамылғысы әр түрлі деңгейде зақымданады [1].

Қара және түсті металлургия саласы дамыған өндірістік аймақтарда кәсіпорын маңайына жақын орналасқан аумақтың топырақ сапасына неғұрлым қарқынды жүктеме түсетіні белгілі [3, 4]. Ауыр металдардың көп бөлігі техногендік қалдық заттардан салыстырмалы түрде аз радиуста шаң түрінде топырақ жамылғысына түседі, құрғақ шаң-тозаң ретінде 75-95 %; 15-20 % атмосфералық жауын-шашын арқылы түседі [5].

Топыраққа атмосферадан түсетін ауыр металдардың антропогендік көздерінен басқа, урбанизацияланған аудандардағы ағынды сулардан, өндірістік қалдықтар мен тұрмыстық қалдықтардан келуі мүмкін [6]. Техногендік зиянды қалдықтардың өндіріс ошағы аймағындағы топырақ сапасына әсерін түрлі әдістермен зерттеген ғылыми еңбектерде [7, 8] олардың келтіретін зияндылықтары жан-жақты көрсетілген. Топырақ қабаттарының тұздануы, бүлінуі, гипстік жамылғылардың түзілуі сияқты өзгерістер мұндай техногендік жүктемелерде түрлі деңгейде орын алады.

Сонымен, ірі өндірістік кәсіпорындар маңайында орналасуына және тереңдігіне байланысты топырақтың физикалық – химиялық өзгеруі сипаттамасы зерттеушілік тұрғыдан қызығушылық тудырады.

Материалдар мен әдістер

Теміртау қаласында орналасқан «АрселорМиттал Теміртау» металлургиялық кәсіпорыны мен Жезқазған қаласында орналасқан аса ірі «Қазақмыс» корпорациясының кәсіпорындары маңайындағы іргелес жатқан жақын аумақтағы топырақтың гранулометриялық құрамын анықтадық. Алынған сынамаалардан қарапайым топырақ