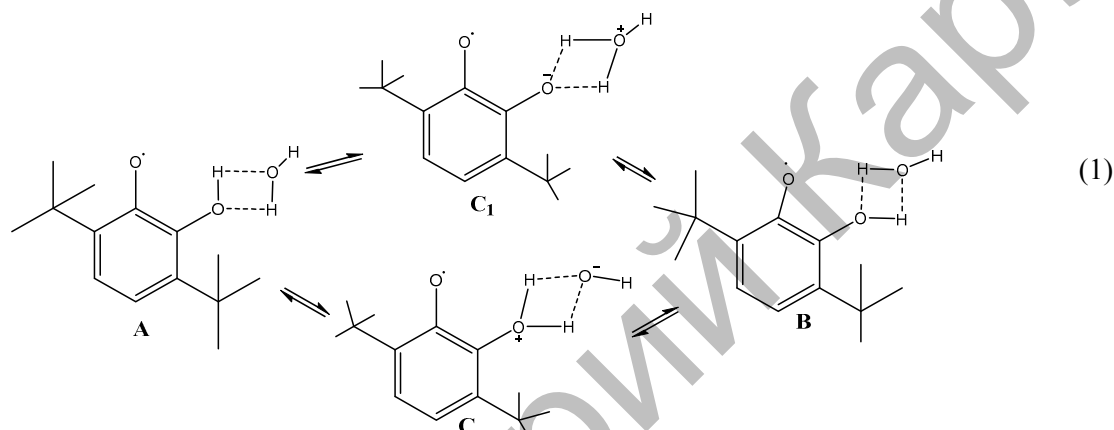


**Моргун В.В.** Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, химический факультет, гр. ХЕ-32, студент  
(Научный руководитель — к.х.н., доцент Курманова А.Ф.)

### НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ 3,6-ДИТРЕТ.БУТИЛ-2-ОКСИФЕНОКСИЛ – ВОДА

В лаборатории ЭПР-спектроскопии КарГУ им.Е.А.Букетова проводилось исследование межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксила с рядом Н-кислот методом ЭПР спектроскопии. Полученные экспериментальным путем данные могут использоваться для подтверждения исследований, проводимых квантово-химическим неэмпирическим методом в неограниченном хартри-фоковском приближении базиса 3-21G [1].

Реакцию протонного обмена между 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксилом и водой схематично можно представить следующим образом:



где:

структуры А и В отвечают молекулярному комплексу за счет водородной связи,  
структуры С и С<sub>1</sub> – ионному комплексу за счет водородной связи

В ходе проведенных квантово-химических исследований, в исследуемой модельной системе был сделан ряд ограничений, в частности зафиксированы расстояние  $R(O...O)=2,70 \text{ \AA}$  и угол между гетероатомами циклического комплекса, т.е. кислородом 2-оксифеноксила и кислородом воды [2].

На рисунке 1 представлена геометрическая структура исследуемой реакционной модели.

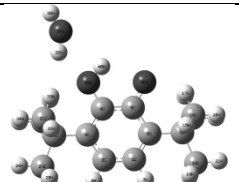
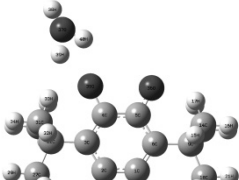
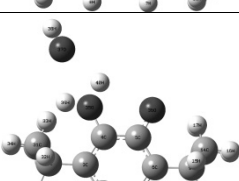
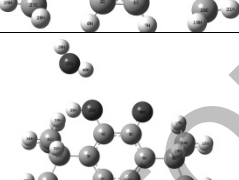
Реакционный центр расчетной структуры был зафиксирован в плоскости ( $\angle H_{42}O_{35}O_{39}H_{43}=180^\circ$ ); атомы углерода и двух кислородов были размещены на прямой линии ( $\angle C_4O_{35}O_{39}=180^\circ$ ), расстояние между ними было закреплено на величине  $2,70 \text{ \AA}$ . Для полного контроля над геометрическими параметрами расчетной структуры замещенный оксифеноксильный радикал – вода при построении Z-матрицы были использованы три фиктивных атома. Один фиктивный атом был зафиксирован над реакционной плоскостью под углом  $90^\circ(X_{38})$ , что позволило придать жесткость расчетной структуре и контролировать перемещение протонов строго в плоскости реакционного центра. Расположение двух других фиктивных атомов ( $X_{35}$  и  $X_{40}$ ) было симметричным отражением атомов водорода, участвующих в реакции протонного обмена, относительно оси, проходящей через атомы углерода и двух кислородов. Положение реакционных атомов водорода  $H_{43}$  и  $H_{42}$  задавалось относительно фиктивных атомов  $X_{35}$  и  $X_{40}$  соответственно, при этом фиксировались линейные углы  $\angle H_{42}X_{40}O_{39}$  и  $\angle H_{43}X_{36}O_{35}$ . При составлении Z-матрицы использовались ключевые слова *Variables* и *Constants* для описания переменных и фиксированных значений геометрических параметров расчетной структуры [3].

Растяжение О-Н связей в вышеприведенных условиях осуществлялось от  $0,9$  до  $2,6 \text{ \AA}$  с шагом  $0,1 \text{ \AA}$ . Таким образом, для построения трехмерной ППЭ производился расчет более пятисот точек. Полученная трехмерная поверхность потенциальной энергии представлена на рисунке 2.



Таблица

Строение и характеристики промежуточных частиц реакции протонного обмена  
в системе 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил – вода.  $R(O...N)=2,70 \text{ \AA}$   
Метод расчета – UHF 3-21G

Состояние	Строение комплекса	R (O-H), $\text{\AA}$		$E_{\text{полн.}}$ , A.U.
		H <sub>2</sub> O	3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил	
Исходное (A)		0,97399	0,97323	- 763,854
ИКВС (C <sub>1</sub> )		1,06815	2,04489	-763,733
ИКВС (C)		2,43575	1,07872	-763,677
Конечное (B)		0,90384	0,97723	- 763,843

Как видно из рисунков 3-4, реакция протонного обмена в системе 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил – вода может проходить по двум альтернативным путям:

1) через растяжение O-H связи 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксила. В данной реакции радикал играет роль кислоты и отдает протон основанию – воде. Профиль отражает образование одного переходного состояния С в виде максимума энергии на кривой. Переходным состоянием данной реакции является структура С, соответствующая образованию ионного комплекса за счет водородной связи между катион-радикалом H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и кислотным остатком 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксила. Канал образования данной метастабильной частицы соответствует реакции протонного переноса от радикала к воде.

Энергия активации данного процесса, рассчитанная как разница в полных энергиях ИКВС С и исходного состояния В, составила величину  $\Delta E = E_{\text{полн.}}(C_1) - E_{\text{полн.}}(B) = 0,11 \text{ A.U.} = 69,025 \text{ ккал/моль}$ . Далее катион H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> отдает протон кислотному остатку анион-радикалас образованием конечного состояния В (см. рисунок 3).

2) через растяжение O-H связи воды. В данной реакции вода играет роль кислоты и отдает протон основанию – радикалу. Профиль отражает образование одного переходного состояния С в виде максимума энергии на кривой. Переходным состоянием данной реакции является структура С, соответствующая образованию ионного комплекса за счет водородной связи между катион-радикалом и кислотным остатком воды OH<sup>-</sup>. Канал образования данного переходного комплекса соответствуют реакции протонного переноса от воды к 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксилу. Энергия активации данного процесса, рассчитанная как разница в полных энергиях переходного состояния С и предполагаемого продукта В, составила величину  $\Delta E = E_{\text{полн.}}(C) - E_{\text{полн.}}(B) = 0,166 \text{ A.U.} = 104,165 \text{ ккал/моль}$ . Далее катион-радикал отдает протон кислотному остатку воды OH<sup>-</sup> безактивационным процессом.

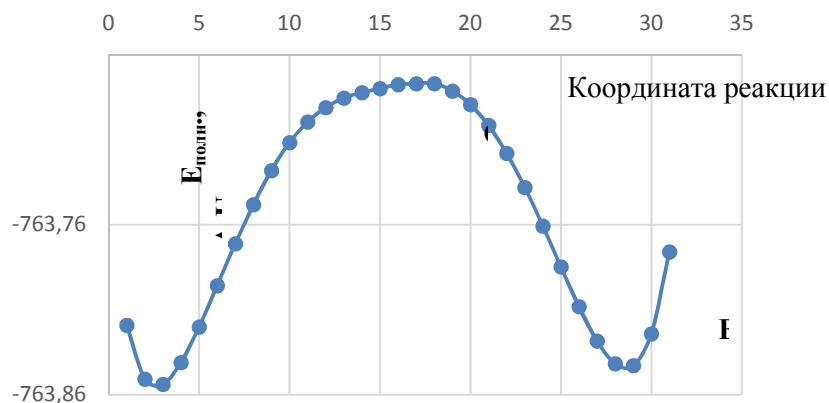


Рисунок 3. Профиль ППЭ реакции протонного обмена в системе 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил – вода при растяжении О-Н связи в радикале

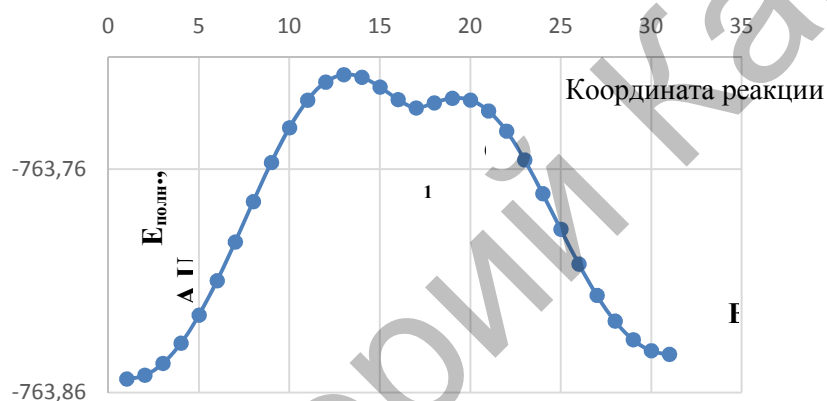


Рисунок 4. Профиль ППЭ реакции протонного обмена в системе 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил – вода при растяжении О-Н связи воды

Видно, что путь протонного обмена через растяжение О-Н связи радикала 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксила и образование ионного комплекса за счет водородной связи между катионом  $\text{H}_3\text{O}^+$  и кислотным остатком радикала является энергетически более предпочтительным, т.к. энергия активации данного процесса 69,025 ккал/моль на 41 ккал/моль меньше, чем при растяжении О-Н связи воды. Следует отметить, что энергии активации по двум альтернативным путям: через растяжение О-Н связи 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксила и через растяжение О-Н связи воды имеют практически небольшую разницу. Это говорит о возможности протекания реакции протонного обмена параллельно по двум альтернативным путям.

Представлялось интересным проследить за изменением геометрических, зарядовых и энергетических характеристик участников реакции протонного обмена между феноксильным радикалом и водой, которые представлены в таблице 5.

Из таблицы видно, что комплекс с протонированным оксифеноксидом С1 обладает несколько большей термодинамической стабильностью, чем аналогичный интермедиат протонированной формы воды С. Разница в энергии между этими промежуточными структурами С и С1, по данным UHF 3-21G ab initio расчетов, составляет 0,056 а.е. ( $\approx 35$  ккал/моль). Небольшая разница в полных энергиях комплексов С и С1 свидетельствует о возможности различия в кислотно-основных свойствах феноксильного радикала и воды. В данной обменной реакции каждый из них может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания. Феноксильный радикал является чуть более сильной Н-кислотой, чем вода.

Интересно отметить, что на трехмерной ППЭ рядом с седловой точкой расположено возвышение с энергией  $E = -763,6769$  а.е. Не трудно заметить, что данной точке максимума соответствует геометрическая структура, относящаяся к циклическому комплексу за счет водородных связей между реакционными параметрами молекулярного типа с относительно

равномерным растяжением расстояний кислых протонов от соответствующих гетероатомов (рисунок 5).

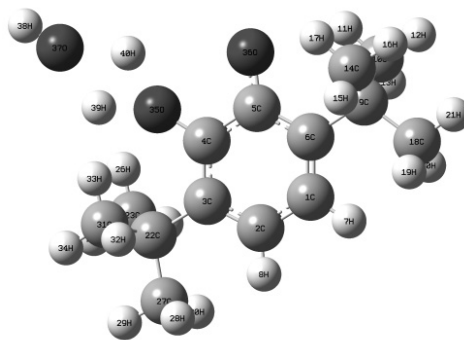


Рисунок 5. Структура, отвечающая максимуму полной энергии на ППЭ 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксил – вода

В частности указанные величины для данной точки получились равными:

$$R(\text{OH})_{3,6\text{-дитрет.бутил-2-оксифеноксил}} \approx 1,49 \text{ \AA}; \quad R(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,62 \text{ \AA}.$$

Таким образом, топологический анализ трехмерной ППЭ модельной межмолекулярной реакции протонного обмена между 3,6-дитрет.бутил-2-оксифеноксидом и водой позволяет выявить 4 особых точки на потенциальной поверхности. Точки А и В соответствуют реагентам и продуктам реакции. Точки С и С<sub>1</sub> соответствуют предельным ионизированным структурам, т.е. циклическим ИКВС, образующимся при соответствующем внутрикомплексном протонировании компонентов реакции.

#### Литература

1. Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Тур А.А., Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И. Квантово-химическое исследование механизма реакций протонирования различных молекул 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом. // Вестник Карагандинского университета. - Серия Химия.- 2013. - №3. - С.34-42.
2. Kurmanova A.F., Kutzhanova K.Zh., Pushchina A.V., Pustolaykina I.A Proton exchange in ammonia, water and formic acid dimers: quantum-chemical calculation// Вестник Карагандинского университета. - Серия химия. – 2018. - №2 (90). – С.64-71.
3. Ыбрахым С.А., Курманова А.Ф., Кутжанова К.Ж., Пустолайкина И.А. «Построение поверхности потенциальной энергии межмолекулярного протонного обмена в системе вода- 2-оксифеноксил»: Инновационное развитие и востребованность науки в Современном Казахстане: Материалы XIII Межд.науч.конф. -Тараз, 2019.- С.135-138.

**Мухамедиева Л.С.,** Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, ақпараттық технология факультеті, М1-10020-03, магистрант  
(*Ғылыми жетекші – ф.-м.ғ.к Турбаева Р.Д.*)

## ОПЕРАЦИЯЛЫҚ ЖҮЙЕЛЕР ДРАЙВЕРЛЕРІН ВЕРИФИКАЦИЯЛАУ

Құрылғы драйверлері - бұл жоғары деңгейлі бағдарламалық жасақтама немесе компьютерлік бағдарламалар аппараттық құралмен байланысуға мүмкіндік беретін бағдарламалар. Бағдарламалық жасақтаманың бұл компоненттері құрылғылар мен амалдық жүйелер арасындағы байланыс ретінде жұмыс істейді, осы жүйелердің әрқайсысымен байланысады және командаларды орындайды. Олар жоғарыдағы бағдарламалық жасақтама үшін абстракция деңгейін қамтамасыз етеді, сонымен қатар операциялық жүйенің ядросы мен төмендегі құрылғылар арасындағы байланысты қамтамасыз етеді.

Драйверлер операциялық жүйе ядросының ең көп бөлігін (70% дейін) алады. Бүкіл ОЖ-нің дұрыс жұмыс істемеуіне әкеліп соғатын, драйверлердің бастапқы кодында көптеген түрлі қателер болуы мүмкін. Linux ОЖ-сін 2000-шы жылдардың басындағы зерттеулеріндегі ядролық нұсқаларында 1.0-тен 2.4.1-ге дейін жүргізілген зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, ядроғағы барлық қателердің 85% -ын драйверлер құрайды екен. Ал 2006 жылғы Microsoft Windows XP