# АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D060600 – Химия»

**Абилканова Фарида Жумагельдыевна**

## ЭПР спектроскопическое и квантово-химическое исследование кинетики быстрых протолитических реакций в неводных растворах кислот и оснований

**Общая характеристика работы.** Диссертационная работа посвящена изучению механизмов и кинетики быстрых протолитических реакций, протекающих между органическими кислотами и основаниями в неводных растворах, с применением ЭПР-спектроскопии и методов квантово-химического моделирования. В качестве модельных объектов использованы стабильные семихинонные радикалы, в частности 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил, взаимодействующие с различными органическими кислотами и основаниями в среде толуола. Эти радикалы выполняли функцию спиновых зондов для высокочувствительной оценки констант скоростей протонного переноса и обмена.

Получение экспериментальных и теоретических данных позволяют более глубоко понять механизмы межмолекулярного переноса протона, включая возможные двухстадийные процессы, сопровождающиеся предварительным переносом электрона. Были рассмотрены альтернативные механистические схемы, такие как перенос атома водорода и протон-связанный перенос электрона с акцентом на их применимость к неводным кислотно-основным системам.

На основе кинетических данных, полученных методом ЭПР, выполнены расчёты с использованием модели Белла–Лимбаха, что позволило количественно описать протонный обмен в системе «кислота–радикал» в условиях органической неводной среды. Такой подход позволил глубже охарактеризовать процессы переноса заряда и массы, а также уточнить энергетические параметры реакций.

Работа сочетает экспериментальные и теоретические методы, включая физико-химический анализ, квантово-химическое моделирование и интерпретацию спектроскопических данных, что делает её значимым вкладом в развитие современной теории протонного переноса и кислотно-основных взаимодействий в органических системах.

**Актуальность работы.** Одной из основных областей физической химии является изучение протолитических реакций. Он имеет решающее значение для понимания природы кислотно-основных взаимодействий, происходящих в различных неводных средах, и механизмы переноса протонов и обмена в неводных средах еще недстаточно изучены. Их особенности зависят от

действия эффектов сольватации, диэлектричекой проницаемости среды, способности растворителя образовывать водородные связи и молекулярный и ионный комплексы. В неводной среде протолитические реакции часто проходят через короткоживущие промежуточные состояния, которые трудно исследовать с помощью традиционных методов. А современные экспериментальные и теоретические методы, тоесть методы динамической ЭПР-спектроскопии и теории функционала плотности (DFT) предоставляют уникальные возможности для глубокого изучения механизмов переноса протонов и эффектов квантового туннелирования в протолитических реакциях, которые включают стабильные радикалы в безводных системах.

Также в настоящее время одним из актуальных направлений физико-химического анализа является использование модели Белла-Лимбаха для анализа кинетических данных переноса протонов. Этот метод позволяет глубже понять механизмы протолитических реакции, тоесть определить долю эффектов квантового туннеолирования в процессах переноса протонов, которые наблюдаются при низких температурах.

**Цель исследования.** Целью диссертационной работы является прогнозирование механизмов быстрых межмолекулярных кислотно-основных реакций в органических растворителях, с использованием методов ЭПР-спектроскопии и квантово-химического моделирования.

**Задачи исследования:**

- разработать общий механизм двухканального протонного переноса и обмена с участием семихинонных радикалов;
- модернизировать программу моделирования динамических спектров ЭПР для расчёта кинетики протолитических реакций кислот и оснований с 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксилом;
- провести анализ кинетических данных для оценки квантовых эффектов туннелирования;
- выполнить квантово-химическое моделирование механизма и оценку реакционой способности органических систем и их комплексов.

**Методы исследования:** Методами работы является экспериментальное и теоретическое изучение кинетики и механизмов быстрых протолитических реакций между стабильными семихинонными радикалами и органическими кислотами и основаниями в неводных средах.

Экспериментальные измерения проводились в лаборатории спектроскопии Карагандинского национального исследовательского университета имени академика Е.А. Букетова, оснащённой радиоспектрометром РЭ-1306 с термостатирующей системой, установками для вакуумной очистки, генерации свободных радикалов, а также оборудованием для синтеза и хранения реагентов. Для моделирования теоретических спектров ЭПР применялась специализированная вычислительная программа на языке Fortran, позволяющая проводить численную обработку экспериментальных данных, моделирование формы спектральных линий и расчет кинетических параметров исследуемых реакций.

На основании кинетических данных, полученных методом ЭПР-спектроскопии, с использованием модели Белла–Лимбаха были рассчитаны вклады квантового туннелирования в процессы протонного переноса.

Для квантово-химического моделирования использовались современные лицензионные программные пакеты Gaussian 2016 (США) и Firefly v.8.2.0. На основе методов теории функционала плотности (DFT) и многоконфигурационной корреляции были исследованы механизмы протонного переноса, рассчитаны энергетические параметры реакций, а также установлены особенности электронного строения и природы промежуточных состояний в изучаемых молекулярных системах.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Подтверждена двойственная протолитическая природа стабильного семихинонного радикала 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила, обусловленная сверхбыстрыми процессами гомолитического переноса атома водорода, что определяет его способность участвовать как в кислотных, так и в основных протолитических взаимодействиях.

2. Разработан теоретико-кинетический подход к анализу времязависимых ЭПР-сигналов радикальных спиновых зондов, основанный на модифицированном уравнении Блоха и реализованный в виде вычислительной программы на языке Фортран, позволяющий количественно описывать кинетику быстрых протолитических процессов в неводных средах.

3. Показано участие квантового туннелирования протона в быстрых протолитических реакциях дикарбоновых кислот в толуоле, при анализе экспериментальных данных в рамках модели Белла-Лимбаха.

4. Выявлено, что квантово-химические исследования систем радикал I – кислота с использованием методов DFT и многоконфигурационной корреляции (MCSCF/CAS, XMCQDPT) позволили определить стадии протонного переноса и установить, что в системах 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксил – кислота преимущественно реализуется механизм переноса атома водорода (HAT).

**Характеристики основных результатов исследования:**

1. Проведённое комплексное исследование подтвердило высокую эффективность метода динамической ЭПР-спектроскопии для изучения быстрых протолитических реакций в неводных средах. Использование оксифеноксильных радикалов, в частности 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксифеноксила, позволило с высоким временным разрешением фиксировать изменения в ходе протонного обмена и определить кинетические параметры реакций.

2. Впервые получены экспериментальные данные о взаимодействии стабильного радикала I с рядом дикарбоновых кислот различного строения в неполярной среде толуола. Установлены особенности протонодонорной способности этих кислот в условиях неводной среды и продемонстрирована высокая чувствительность ЭПР-метода к слабым межмолекулярным взаимодействиям.

3. Теоретическое моделирование двойного переноса протона (DPT) в системах радикал–кислота с использованием DFT и модели Белла–Лимбаха показало, что учет дисперсионных и корреляционных эффектов необходим для достоверного воспроизведения экспериментальных энергий активации. Механизм переноса атома водорода (HAT) подтверждён как основной путь в подобных системах.

4. Расчёты профилей потенциальной энергии и анализ пути реакции по методу IRC подтвердили симметричный характер межмолекулярной водородной связи и отсутствие значительных геометрических перестроек при DPT, что соответствует предсказаниям модели Белла–Лимбаха.

5. Квантово-химическое исследование взаимодействий семихинонных радикалов с алифатическими дикарбоновыми кислотами выявило закономерности ослабления водородных связей при увеличении длины углеродной цепи, введении OH-групп и кратных связей, а также рост энергетического барьера в более поляризующих растворителях.

6. Установлены структурные факторы, влияющие на энергию димеризации: увеличение числа метиленовых групп способствует усилению водородных связей, тогда как ненасыщенность и электронно-активные заместители её ослабляют. Анализ энергетических зазоров HOMO–LUMO позволил оценить электронную стабильность исследуемых комплексов.

7. DFT-исследование радикал-замещённых бензойных кислот в комплексах с радикалом I показало качественное соответствие расчётных и экспериментальных данных, характеризующих механизм реакции и относительную энергетику исследуемых систем. Учёт растворителя методом PCM позволил оценить его влияние без явного моделирования молекул толуола, поэтому расчётные результаты рассматриваются как качественная характеристика процессов. Распределение спиновой плотности, зарядов и дипольных моментов согласуется с механизмом HAT.

8. Разработанная автором программа на языке Фортран для моделирования динамических ЭПР-спектров продемонстрировала практическую значимость в расчёте скоростей протонного обмена и таутомерных переходов, расширяя инструментарий анализа протолитических процессов в органических системах.

9. Полученные результаты существенно углубляют представления о механизмах кислотно-основных взаимодействий в неводных средах, подтверждают универсальность и чувствительность ЭПР-спектроскопии как метода изучения радикальной химии, и открывают новые перспективы для дизайна функциональных материалов и катализаторов, основанных на управлении протонным переносом.

**Научная новизна исследования.** Работа дает новые результаты, которые имеют решающее значение для понимания теории переноса протонов в неводной среде, а также для методологии использования ЭПР-спектроскопии и квантово-химического моделирования в исследованиях процессов протонирования:

- проведены аналитические исследования с целью анализа механизмов и кинетики реакционной способности стабильных семихинонных радикалов по двухканальному механизму протонирования;

- экспериментально и теоретически доказан механизм быстрого переноса и обмена протонов между стабильным семихинонным радикалом 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксилом и различными органическими кислотами, включая дикарбоновые и замещенные бензойные кислоты, а также рядом оснований с использованием ЭПР спектроскопии и квантово-химических методов;

- разработана специальная программа на Фортране для моделирования динамических ЭПР-спектров и расчета кинетических параметров реакций межмолекулярного переноса протонов и таутомерных переходов в радикальных системах;

- впервые были проведены расчеты в рамках модели Белла-Лимбаха для определения доли эффектов квантового туннелирования в процессах переноса протонов;

- с применением программы Firefly-8.2.0 для системы радикал I – щавелевая кислота построены электронно-адиабатические кривые потенциальной энергии. Выполнен методом MCSCF в полностью активном пространстве и дополнен расчетами корреляции энергии методом XMCQDPT;

- профиль потенциальной энергии реакции при двойном переносе протонов в системах 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил – дикарбоновые кислоты рассчитывали с использованием метода DFT (B3LYP/6-31+G(d,p));

- квантово-химические расчеты с использованием метода B3LYP показали, что энергия межмолекулярных водородных связей зависит от структуры двухосновных карбоновых кислот. Увеличение количества метиленовых групп увеличивает энергию димеризации, в то время как многие связи и заместители вызывают обратный эффект. Энергетический разрыв между граничными молекулярными орбиталями увеличивается по мере удлинения углеродного скелета и уменьшается в ненасыщенных и замещенных соединениях;

- при исследовании комплексообразования семихинонного радикала с двухосновными алифатическими кислотами выявлено ослабление водородных связей в гомологическом ряду, связанное со структурой кислот. Например, было обнаружено, что повышение поляризационной способности растворителя в малеиновой кислоте приводит к увеличению параметров активации, что означает, что он указывает на усиление водородной связи в комплексе;

- впервые в системе 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксил - замещенные бензойные кислоты применен метод теории функционала плотности с комплексным использованием подходов TS, QST3, IRC и моделей растворителей PCM и CPCM. Это позволило точно описать влияние пути реакции и среды на процесс переноса протонов;

- в системе радикал I — o-NBA в ходе анализа зарядов, дипольного момента, электростатистического потенциала и плотности спина был

подтвержден механизм переноса атома водорода (HAT). Полученные результаты свидетельствуют об эффективности DFT-моделирования при изучении динамики протонного обмена.

**Важность полученных результатов исследования.**

Результаты, полученные в диссертационной работе, имеют важное научное и практическое значение для развития физической химии, химической кинетики, радиоспектроскопии и квантовой химии.

Научная значимость исследования определяется комплексным экспериментальным и теоретическим изучением механизмов быстрых протолитических реакций в неводных средах с участием стабильных семихинонных радикалов. Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о процессах протонного переноса, закономерностях кислотно-основных взаимодействий и роли квантового туннелирования в реакциях протонирования в жидкой фазе. На основании кинетических данных ЭПР-спектроскопии и квантово-химических расчетов установлены особенности протекания реакций в различных неводных растворителях, а также выявлены энергетические характеристики и механизмы образования промежуточных состояний.

Научно-практическая эффективность исследования заключается в возможности использования подробно изученного 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксильного радикала в качестве спинового зонда в аналитической, физической и органической химии. Разработанные подходы, включая моделирование спектров с применением специализированного программного обеспечения на языке Fortran, позволяют количественно определять константы скорости протонирования различных кислот и оснований, а также прогнозировать особенности кислотно-основных взаимодействий в неводных средах.

Практическая значимость работы связана с возможностью применения полученных результатов при разработке новых методов исследования реакционной способности органических и биологически активных соединений, моделировании природных и химико-технологических процессов, а также при создании сенсорных систем и вспомогательных материалов, чувствительных к изменениям среды протонирования. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования кислотно-основных свойств веществ в неводных растворах и при разработке новых функциональных материалов.

**Соответствие направлениям развития науки или государственным программам:**

Научное направление соответствует специализированному научному направлению «Фундаментальные и прикладные исследования в области математики, механики, астрономии, физики, химии, биологии, информатики и географии» из приоритетноого направления «Интеллектуальный потенциал страны».

**Личный вклад автора** заключается в непосредственном проведении экспериментальных работ в рамках диссертационного исследования, обработке полученных результатов, их интерпретации и формулировании научных выводов, а также в подготовке научных статей и докладов для публикации результатов исследования. Работы опубликованы в следующих научных статьях:

1. S.N. Nikolskiy, **F.Zh. Abilkanova,** Kurmanova, A.F., Rakhim R. R. 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. – 2025. – Vol. 26(20). – P. e202500306. DOI: https://doi.org/10.1002/cphc.202500306. [IF (2025) = 2.2 (Q3)]. - Исследование кинетики, механизма и энергетических характеристик межмолекулярного протонного обмена между 3,6-ди-трет-бутил-2-гидроксифеноксильным радикалом и дикарбоновыми кислотами с использованием методов динамической ЭПР-спектроскопии и квантово-химических расчетов в неводной среде.

2. Kurmanova, A.F., **Abilkanova, F.Zh.,** Pustolaikina, I.A., & Nikolskiy, S.N. (2023). DFT Study of Intermolecular Proton Exchange with Some Derivatives of Benzoic Acids. Eurasian Journal of Chemistry, 111(3), 143-151. https://doi.org/10.31489/2959-0663/3-23-14 - Теоретическое исследование механизма и динамики межмолекулярного переноса протона в комплексах замещённых бензойных кислот с радикалом 3,6-ди-трет-бутил-2-гидроксифеноксилом с использованием методов теории функционала плотности для установления природы протонного обмена и определения реализуемого механизма реакции.

3. Kurmanova, A.F., **Abilkanova, F.Zh.,** Rakhimzhanova, A.S., & Pustolaikina, I.A. (2022). DFT Study of Complexation Reactions Involving Dicarboxylic Acids: Hydrogen Bonds, Influence of Solvent Nature. Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry, 106(2), 43-51. https://doi.org/10.31489/2022Ch2/2-22-21 - Квантово-химическое исследование протолитических свойств некоторых дикарбоновых кислот, их способности к димеризации и комплексообразованию с 3,6-ди-трет-бутил-2-гидроксифеноксильным семихинонным радикалом, а также изучение влияния структуры кислот и природы растворителя на энергетические и кинетические параметры реакций протонного переноса.

4. Stadnik, I.L**., Abilkanova, F.Zh.,** Kudryavtseva, Ye.V., Nikolskiy, S.N., & Masalimov, A.S. (2022) ESR-Study of the Proton Exchange with Aliphatic Amino Acids in Toluene. Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry, 106(2), 69-76. https://doi.org/10.31489/2022Ch2/2-22-15 - Исследование кинетики и энергетических параметров межмолекулярного протонного обмена между 3,6-ди-трет-бутил-2-гидроксифеноксильным радикалом и изомерами аминокапроновой кислоты методом динамической ЭПР-спектроскопии в неводной среде.

5. S.N. Nikolskiy, **F.Zh. Abilkanova,** A.S. Golovenko, I.A. Pustolaikina, A.S. Masalimov. Investigation of intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert-butyl-2-oxyphenoxyl with N-phenylanthranilic acid by ESR spectroscopy method // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2020. – Vol. 2(98). – P. 35-41. https://doi.org/DOI 10.31489/2020Ch2/35-41 - Исследование кинетики межмолекулярного протонного обмена между 3,6-ди-трет-бутил-2-гидроксифеноксильным радикалом и N-фенилантраниловой кислотой методом динамической ЭПР-спектроскопии с использованием компьютерного моделирования спектров для определения кинетических и активационных параметров реакции в неводной среде.

6. Никольский С.Н., **Абилканова Ф.Ж.,** Катбашев А.Е., Масалимов А.С. Спиновые зонды семихинонного типа: Материалы международной научно-практической конференции «Наука, образование и производство в условиях Четвертой промышленной революции», – Караганда: Изд-во КарГУ, 2018. - С. 494-497. - Исследование возможностей применения спиновых зондов семихинонного типа для изучения кислотно-основных взаимодействий и быстрых процессов протонного обмена методом ЭПР-спектроскопии.

7. Никольский С.Н., Катбашев А.Е., **Абилканова Ф.Ж.,** Тур А.А., Масалимов А.С. Протолитическая способность некоторых аминов: ТРУДЫ Международной научно-практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения № 10) 14-15 июня 2018 г. Часть VII, - Караганда: Изд-во КарГТУ, 2018. - С. 119-120. - Исследование протолитической способности некоторых аминов и оценка их кислотно-основных свойств методом ЭПР-спектроскопии с использованием семихинонного спинового зонда.

8. Abai S. Masalimov, **F.Zh. Abilkanova,** Sergey N. Nikolskiy, Rakhim R. Rachimov. The mechanism of the fast protolytic acid-base reactions in solutions: XIth EFEPR Conference, 1-5 September 2019, Bratislava (Slovakia). – P. P46 URL: https://efepr2019.conference.fchpt.stuba.sk/book-high-res.pdf - Исследование механизмов быстрых протолитических кислотно-основных реакций в растворах с использованием методов ЭПР-спектроскопии и квантово-химического анализа.

Основные положения данной диссертационной работы были представлены в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus (1 статья в журнале «ChemPhysChem», Weinheim (Germany), 2025, с импакт-фактором равным 2,2) и в рецензируемых журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Республики Казахстан (4 статьи в журнале Eurasian Journal of Chemistry, входящего в базы данных Web of Science, Scopus и в 1-ый список). Также по результатам выполнения задач диссертационной работы были опубликованы 3 тезиса на международных конференциях ближнего и дальнего зарубежья.