

В. А. Бабкин (д.х.н., проф.)¹, Д. С. Андреев (ст. преп.)¹, А. В. Игнатов (лаб.-иссл.)¹,
И.Л. Хабибуллин (д.ф.-м.н., проф.)², Е. С. Титова (к.х.н., доц.)^{3а,4},
А. И. Рахимов (д.х.н., проф.)^{3а}, Н. А. Шрейберт (д.х.н., проф.)^{3б}

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ФТОРИД БОРА–ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД И ФТОРИД БОРА–ВОДА В ТОЛУОЛЕ

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
кафедра «Математические и естественно-научные дисциплины»

403343, Волгоградская область, г. Михайловка, ул. Мичурина, 21; e-mail: babkin_v.a@mail.ru

² Уфимский университет науки и технологий, кафедра прикладной физики

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: habibi.bsu@mail.ru

³ Волгоградский государственный технический университет,

^а кафедра «Органическая химия»; ^б кафедра «Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности»
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28; e-mail: organic@vstu.ru

⁴ Волгоградский государственный медицинский университет, кафедра «Органическая химия»
400131, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1; e-mail: titova0512@rambler.ru

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, I. L. Khabibullin²,
E. S. Titova^{3а,4}, A. I. Rakhimov³, N. A. Shreibert³

STUDY OF THE MECHANISM OF STYRENE INITIATION REACTION IN THE PRESENCE OF BORON FLUORIDE–HYDROGEN FLUORIDE AND BORON FLUORIDE–WATER CATALYSTS IN TOLUENE

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University

21, Michurina Str., Mikhailovka, 403343, Volgograd, Russia; e-mail: babkin_v.a@mail.ru

² Ufa University of Science and Technology

32, Zaki Validi Str., 450076 Ufa, Russia; e-mail: habibi.bsu@mail.ru

³ Volgograd State Technical University

28, Prospekt Lenina Str., 400005, Volgograd, Russia; e-mail: organic@vstu.ru

⁴ Volgograd State Medical University

1, Ploschad Pavshikh Bortsov Str., 400131, Volgograd, Russia; e-mail: titova0512@rambler.ru

Классическим квантово-химическим методом *ab initio* изучен механизм инициирования катионной полимеризации стирола в присутствии катализаторов фторид бора–фтористый водород и фторид бора–вода, растворитель – толуол. Суммарный заряд на атомах изучаемой молекулярной системы вдоль всей координаты реакции равен нулю. Мультиплетность (M) при этом равнялась 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин изучаемой молекулярной системы равен 0, так как в основном состоянии все электроны спарены. Установлено, что с увеличением количества стирола в изучаемых реакциях энергия активации и тепловые эффекты уменьшаются.

The mechanism of initiation of cationic polymerization of styrene has been studied by the classical quantum-chemical *ab initio* method. The catalysts are boron fluoride–hydrogen fluoride and boron fluoride–water. The solvent is toluene. The total charge on the atoms of the studied molecular system along the entire reaction coordinate is zero. The multiplicity (M) was equal to 1, since $M = 2S + 1$, where S is the total spin of the studied molecular system and is equal to 0, since in the ground state all electrons are paired. It was found that with an increase in the amount of styrene in the reactions under study, the activation energy and thermal effects decrease, both for the catalyst– boron fluoride–water and for the catalyst boron fluoride–hydrogen fluoride.

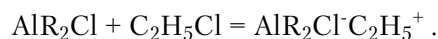
Дата поступления 11.07.23

Ключевые слова: катализатор фторид бора–вода; катализатор фторид бора–фтористый водород; метод *ab initio*; стирол; тепловой эффект реакции; энергия активации.

Стирол является весьма реакционноспособным мономером и занимает значительное место в истории катионной полимеризации¹. Хотя по физическим свойствам катионный полистирол не подходит для широкого промышленного использования, он был и в настоящее время остается практически единственным объектом лабораторных кинетических исследований и изучения механизма реакций. Самым существенным недостатком катионных полистиролов с промышленно-технологической точки зрения является их сравнительно низкий молекулярный вес и хрупкость, поэтому так мало работ по изучению свойств таких продуктов. Напротив, при различных радикальных процессах полимеризации можно достаточно просто и дешево получать высокомолекулярные образцы, находящие широкое применение¹. Способность этого мономера к катионной полимеризации была описана еще в прошлом веке; интерес к стиролу возник после публикаций Вильямса^{2,3}, который изучил механизм и исследовал кинетику катионной полимеризации. Наиболее фундаментальные исследования по катионной полимеризации стирола начались после того, как был опубликован обзор Матизона⁴, и сформировались два существенно важных направления: 1 – полимеризация стирола, инициированная алкилалюминиевыми соединениями и 2 – псевдокатионная полимеризация. Существенный вклад в эту область полимерной химии своими систематическими работами внесли японские исследователи из Киото, возглавляемые профессором Хигасимурой. Они получили обширную информацию по всем аспектам кинетики и особенностям механизма катионной полимеризации стирола. Одновременно с этими систематическими исследованиями появились новые интересные идеи, например по катионной полимеризации стирола в присутствии электроноакцепторов или при наложении электрического поля. Интересные исследования по изучению механизма полимеризации стирола были выполнены в присутствии инициаторов на основе алкилалюминия. Первое сообщение в научной литературе о возможности полимеризации стирола в присутствии триэтилалюминия и устойчивых протонодоноров, таких как H₂O или HCl, было сделано Зинном с сотр.⁵ Они изучали полимеризацию стирола и других олефинов, используя типичные инициаторы Циглера-Натта, и установили, в частности, что инициирование полимеризации стирола легко происходит при введении в систему стирол/AlEtCl₂ в толуоле небольших

Key words: *ab initio* method; activation energy; boron fluoride–hydrogen fluoride catalyst; boron fluoride–water catalyst; styrene; thermal reaction effect.

количеств воды или HCl⁵. Эти эксперименты необходимо проводить в условиях высокого вакуума, так как очистки стирола и толуола с помощью LiAlH₄ и атмосферы тщательно очищенного азота недостаточно для полного удаления следов протогенных примесей. Эксперименты были выполнены следующим образом: сначала предварительно прогретый и откачанный стеклянный прибор наполняли высушенным с помощью триэтилалюминия азотом, затем мономер сушили при перемешивании с AlEt₃ (AlEt₃ был предварительно обработан хлоридом калия при 100 °C) и перегоняли в реакционную колбу, содержащую AlEtCl₂. Реакция не происходила при перемешивании компонентов даже при комнатной температуре. Мономер можно было отогнать от алкилалюминия без заметного изменения. Однако если к смеси стирол/AlEtCl₂ добавить следы воды, то система окрашивается в оранжевый цвет и начинается полимеризация. Смесь стирол/AlEt₃/толуол, которую не активируют следы воды, легко полимеризуется в присутствии газообразного HCl. Не было возможности указать точно, какое количество протогенных примесей необходимо для инициирования. Следует лишь отметить, что осушенный с помощью LiAlH₄ мономер содержит достаточные количества катионогенов («сокатализатор») для инициирования полимеризации в присутствии AlRCl₂ или AlR₂Cl, однако мономер, перегнанный над AlR₃, без добавления воды или HCl, не полимеризуется⁴. Эти авторы хотели установить особенности механизма полимеризации, инициированной системами Циглера-Натта, и поэтому они не пытались до конца выяснить причины указанных выше явлений и не изучали также продукты реакции. Советскими исследователями⁶ была описана полимеризация стирола, инициированная AlEt₂Cl в присутствии различных соединений, таких, как H₂O, CH₃COOH, C₆H₅COOH, гидратов солей LiCl·xH₂O, MgCl₂·xH₂O в бензоле при 20 °C. Было установлено, что чистый диэтилалюминийхлорид не активен в реакции, однако AlEt₂Cl/протонодонор является активной инициирующей системой, AlEt₃ с тем же самым протонодонором не инициирует полимеризацию⁶. Если же реакцию проводить в этилхлориде, то смесь AlEt₂Cl/протонодонор вызывает бурную полимеризацию; это привело авторов к выводу, что инициирующая ионная пара возникает из C₂H₅Cl в результате следующего процесса:



Хотя такая схема на первый взгляд и привлекательна, и инициирование по такому механизму, вероятно, может иметь место и с другими, более подходящими алкилгалогенидами (т.е. с такими, которые способствуют повышению устойчивости карбениевых ионов), в этом конкретном случае, по мнению Дж. Кеннеди¹, инициирование обусловлено главным образом примесями OH^- или H_2O , присутствующими в этилхлориде. Отечественные авторы не привели каких-либо данных о методах очистки растворителя – химического соединения, которое обычно содержит HCl в количестве большем, чем следы, остающиеся в результате технологического процесса производства. Дж. Кеннеди было установлено, что если этилхлорид обработать KOH , то система $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ почти полностью теряет активность в инициировании полимеризации стирола даже при большом избытке этилхлорида, т.е. если его используют в качестве реакционной среды¹.

Исследователи полимеризовали стирол в присутствии практически всех известных катионных инициирующих систем: кислот Бренстеда, кислот Льюиса, алкилметаллов, солей карбениевых ионов, иода, различных глин и т.д.¹. Однако до настоящего времени систематического изучения механизмов элементарных актов катионной полимеризации стирола в присутствии различных растворителей и катализаторов квантово-химическими методами не проводилось, в частности, в присутствии классических катализаторов фторид бора– фтористый водород (вода).

Толуол является широко известным индифферентным растворителем, применяемым в реакции катионной полимеризации различных олефинов⁷.

В процессе исследования катионной полимеризации различных олефинов в XX веке влиянию индифферентных растворителей уделялось недостаточное внимание, и часто их влияние считалось аналогичным реакциям, происходящим в вакууме или без растворителя⁸. Однако в индифферентных растворителях скорости реакций часто отличаются от скоростей, наблюдаемых в отсутствие растворителя⁹. Выбор оптимального растворителя может значительно повлиять на скорость и качество полимеризации. Определенные индифферентные растворители могут значительно ускорить реакцию и увеличить молекулярную массу полимера. Это позволяет более точно контролировать и оптимизировать процесс полимеризации для получения полимеров с желаемыми свойствами. Понимание влияния индифферентных растворителей на катионную полимеризацию олефинов является важным аспектом исследования.

В связи с этим, авторами были поставлены следующие задачи: выяснить влияние индифферентного растворителя на механизм и энергетику

инициирования стирола в присутствии катализаторов $\text{BF}_3\text{--HF}$ и $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ в толуоле различного стехиометрического состава $1(\text{BF}_3) : 1(\text{HF} / \text{H}_2\text{O}) : 1(\text{стирол}) : 1(\text{толуол})$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$, $1:1:1:4$ и $1:1:1$ (в отсутствие толуола) через расчет теоретическим квантовохимическим методом *ab initio*, оценить значения активационных барьеров (E_A) и тепловых эффектов (Q) и произвести сравнение с ранее проведенными расчетами *n*-метилстирола в присутствии тех же компонентов¹⁰.

Методическая часть

Для исследования механизма первой стадии катионной полимеризации систем $\text{BF}_3\text{--HF}$ –стирол–толуол (**I**) и $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ –стирол–толуол (**II**) стехиометрического состава $1:1:1$, $1:1:1:1$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$ и $1:1:1:4$ был выбран классический квантовохимический метод *ab initio* в базе $6\text{-}311\text{G}^{**}$, показавший себя одним из лучших для оценивания квантовохимических параметров^{11, 12}. При моделировании процессов использовалось программное обеспечение^{13–15}.

Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова – протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный атом стирола $\text{C}(1)$. Нами было проведено исследование механизма инициирования с использованием методики, которая ранее была применена в работах^{16–19}. Для системы (**I**) была выбрана связь $\text{R}_{\text{C}(1)\text{--H}(17)}$ в качестве координаты реакции, а для системы (**II**) – $\text{R}_{\text{C}(1)\text{--H}(18)}$. Мультиплетность M была равна 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин, который в данном случае равен 0, поскольку все электроны спарены. Важно отметить, что на протяжении всего процесса взаимодействия катализатора и стирола выполнялся закон сохранения заряда.

Результаты и их обсуждение

Результаты расчетов позволяют получить более подробное представление о механизме инициирования катионной полимеризации стирола в присутствии катализаторов $\text{BF}_3\text{--HF}$ и $\text{BF}_3\text{--H}_2\text{O}$ в толуоле. На рис. 1 и 2 представлены исходные модели (**I**) и (**II**) с соотношением компонентов $1:1:1:1$. Конечные структуры после взаимодействия катализатора с мономером показаны на рис. 3 и 4.

Изменения общей энергии системы вдоль выбранных координат реакции представлены на рис. 5 и 6. Изменения зарядов на атомах моделей показаны на рис. 7 и 8. В табл. 1 и 2 приведены значения энергий активации и тепловых эффектов систем (**I**) и (**II**) в толуоле с различным стехиометрическим составом. Для систем стехиометрического состава $1:1:1$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$, $1:1:1:4$ построение модели аналогично.

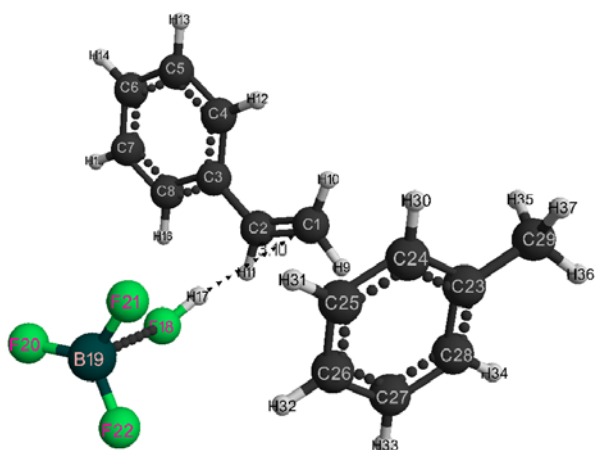


Рис. 1. Структура исходной модели (I) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

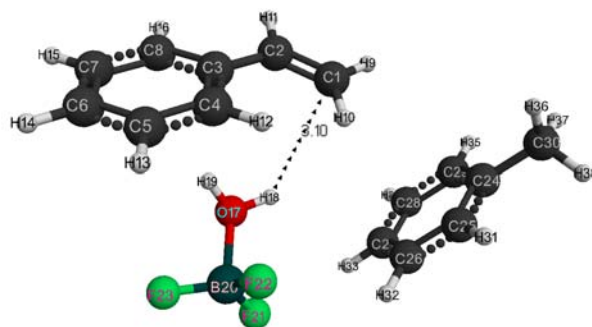


Рис. 2. Структура исходной модели (II) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

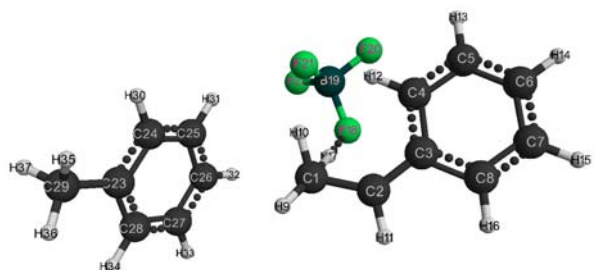


Рис. 3. Конечная структура взаимодействия (I) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

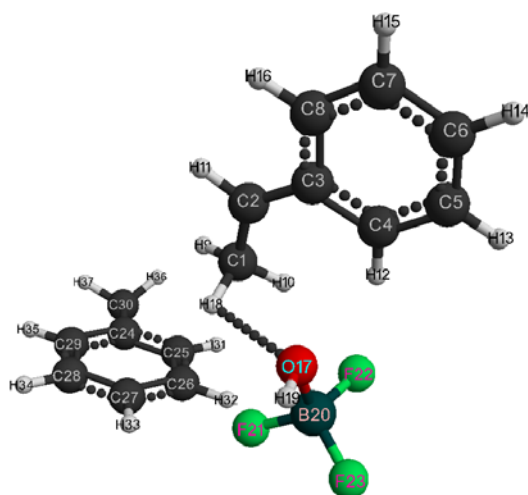


Рис. 4. Конечная структура взаимодействия (II) в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1

Из анализа поведения фрагментов реакции, таких как катализатор и мономер (разрыв связей H–F и образование новых связей H–C_ω), изменения общей энергии молекулярных систем вдоль координат реакций (рис. 5) и перераспределения зарядов (рис. 7) видно, что для системы (I) BF₃–HF–стирол–толуол механизм инициирования представляет собой обычное акцептирование протона из комплекса BF₃–HF и его присоединение к наиболее гидрогенизированному атому стирила, при этом одновременно двойная π-связь мономера превращается в σ-одинарную связь.

Таблица 1

E_A и Q реакции в системе (I)

№ п/п	BF ₃ –HF–стирол–толуол	E _A , кДж/моль	Q, кДж/моль
1	1:1:1:0	86	26
2	1:1:1:1	91	42
3	1:1:1:2	82	8
4	1:1:1:3	81	0
5	1:1:1:4	84	-3

Как видно из табл. 1, энергия активации реакции находится в диапазоне 81–91 кДж/моль, а увеличение количества толуола может поменять характер реакции с эндотермической на экзотермическую. В случае с *n*-метилстиролом¹⁰ в присутствии катализатора BF₃–HF, энергия активации находится в диапазоне 73–79 кДж/моль, что на 8–12 кДж/моль меньше, чем со стирилом.

В системе (II) изменение общей энергии вдоль координаты реакции (рис. 6) и изменение зарядов в процессе реакции (рис. 8), показывает, что механизм инициирования представляет собой согласованный процесс с одновременным разрывом связи O–H и превращением π-связи мономера в σ-связь, а также образованием новых связей O–C и C–H.

Таблица 2

E_A и Q реакции в системе (II)

№ п/п	BF ₃ –H ₂ O–стирол–толуол	E _A , кДж/моль	Q, кДж/моль
1	1:1:1:0	145	129
2	1:1:1:1	142	126
3	1:1:1:3	123	86
4	1:1:1:4	128	86

Как видно из табл. 2, энергия активации для реакции с участием стирила находится в диапазоне 118–145 кДж/моль¹⁰, а с *n*-метилстиролом – 116–136 кДж/моль, что на 2–9 кДж/моль меньше. Это показывает, что наличие метильной группы уменьшает диапазон значения энергии активации для системы и с катализатором BF₃–HF, и с BF₃–H₂O. В связи с тем, что заряды на атомах, непосредственно участвующих в реакции инициирования в присутствии этих катализаторов (на атомах C(1), C(2), и на инициирующих частицах H(17) и

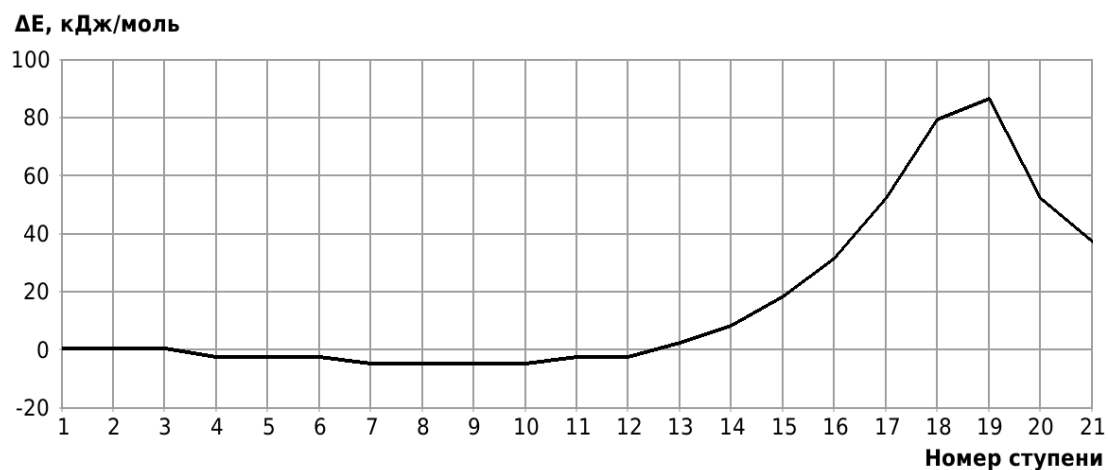


Рис. 5. Изменение общей энергии (E_0) изучаемой реакции в системе (I) стехиометрического состава 1:1:1:1 (№1-21 – ступени взаимодействия).

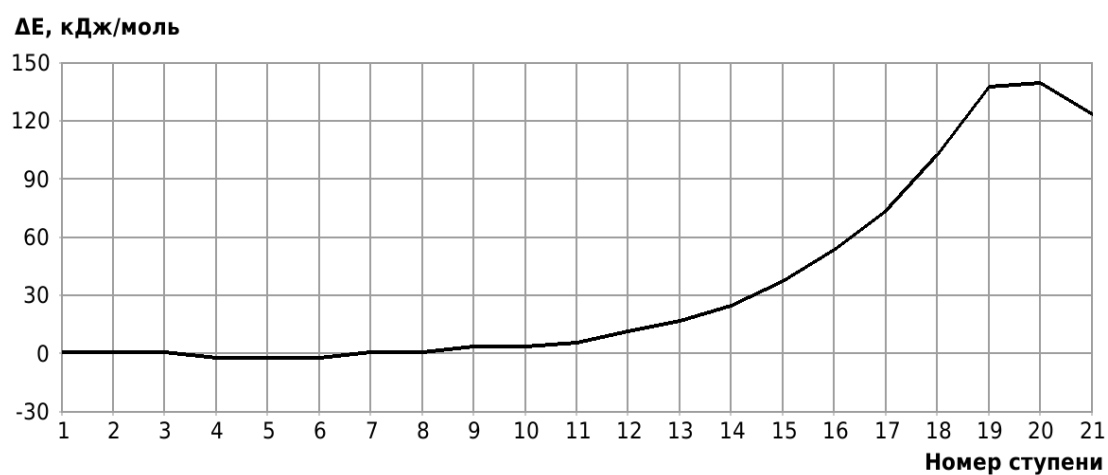


Рис. 6. Изменение общей энергии (E_0) изучаемой реакции в системе (II)

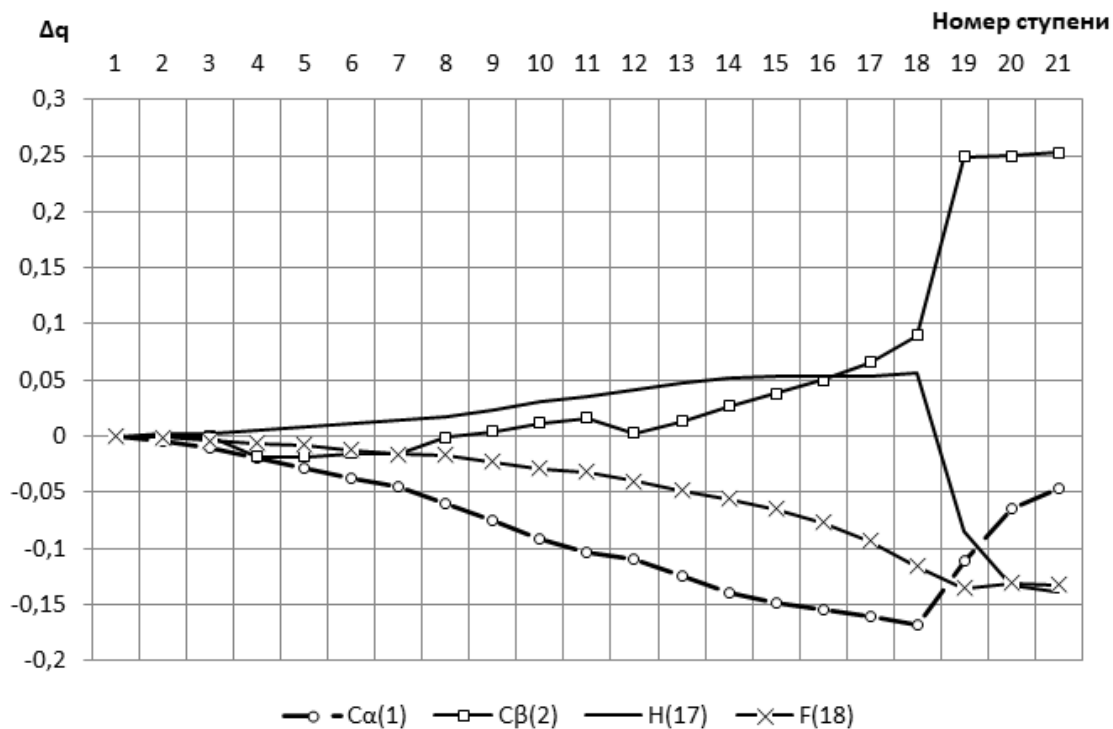


Рис. 7. Изменение зарядов вдоль координаты реакции на атомах, непосредственно участвующих в реакции ($C_{\alpha}(1)$, $C_{\beta}(2)$, $H(17)$, $F(18)$) в системе (I) стехиометрического состава 1:1:1:1

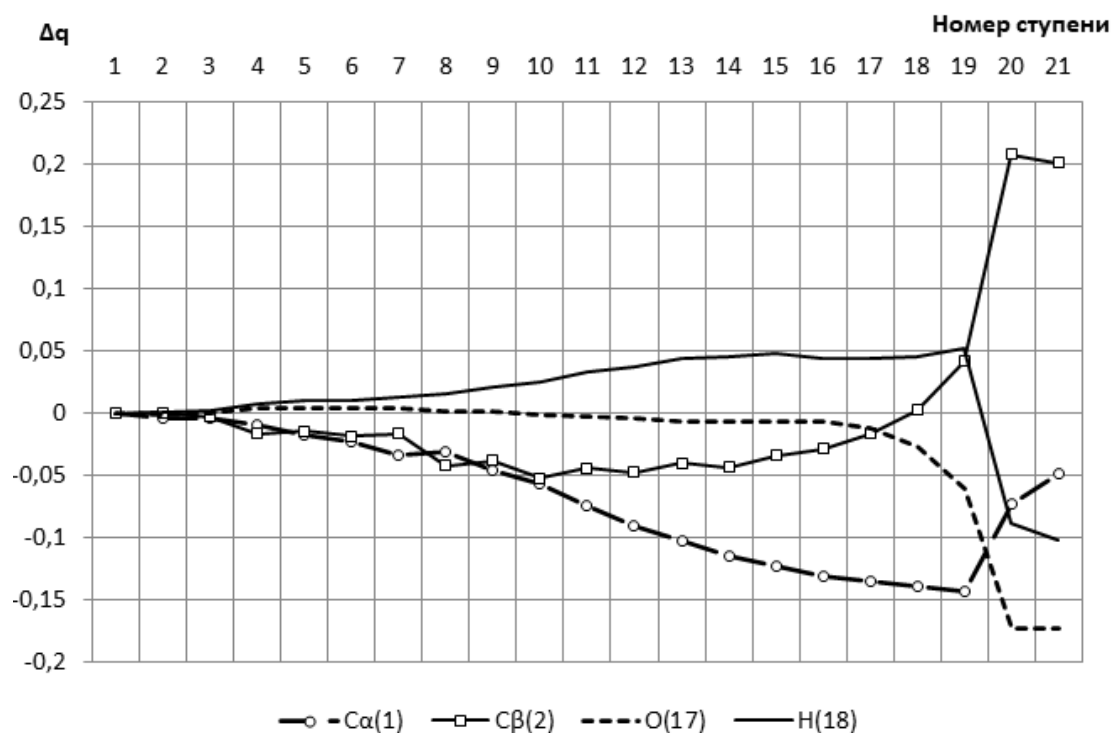


Рис. 8. Изменение зарядов вдоль координаты реакции на атомах, непосредственно участвующих в реакции ($C_{\alpha}(1)$, $C_{\beta}(2)$, $O(17)$, $H(18)$) в системе (II) стехиометрического состава 1:1:1:1

$H(18)$), как в случае стирола, так в случае *n*-метилстирола, практически не отличаются, то доминирующим фактором, влияющим на энергию активации, являются обменные взаимодействия.

Таким образом, проведено первое систематическое исследование механизма инициирования катионной полимеризации стирола в присутствии катализаторов BF_3-HF (I) и BF_3-H_2O (II) в толуоле с различным стехиометрическим составом. Мы также получили значения энергии активации и тепловых эффектов для этих реакций и провели сравнение с данными расчетов систем с *n*-метил-

стиролом. Результаты показывают, что с увеличением количества толуола энергия активации и тепловой эффект уменьшаются как в системе (I), так и в системе (II). Установлено, что наличие метильной группы уменьшает диапазон значения энергии активации и для системы с катализатором BF_3-HF , и с BF_3-H_2O .

Эти результаты могут быть полезными для дальнейших исследований в области катионной полимеризации и разработки новых катализаторов для данного процесса.

Литература

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. – М.: Мир, 1978. – 431 с.
2. Williams G. Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part I. Experimental methods and some general features of stannic chloride catalysis // *Journal of the Chemical Society*. – 1938. – Pp.246-253.
3. Williams G. Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part III. On the mechanism of metal chloride catalysis // *Journal of the Chemical Society*. – 1940. – Pp.775-784.
4. Матизон А. Катионная полимеризация. – М.: Мир, 1966. – С.203.
5. Sinn H., Winter H., Tirpitz W. Polymerisations- und isomerisierungsaktivitat von aluminiumtrialkyl, alkylaluminiumhalogeniden und ziegler-mischkatalysatoren. // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1961. – V.48. – Pp.59-71.
6. Тинякова Е.И., Журавлева Т.Г., Куреньгина Т.Н., Кирикова Н.С., Долгоплоск Б.А. Катионная активность

References

1. Kennedy J. *Kationnaya polimerizatsiya olefinov* [Cationic polymerization of olefins]. Moscow, Mir Publ., 1978, 431 p.
2. Williams G. [Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part I. Experimental methods and some general features of stannic chloride catalysis]. *Journal of the Chemical Society*, 1938, pp.246-253.
3. Williams G. [Kinetics of the catalysed polymerisation of styrene. Part III. On the mechanism of metal chloride catalysis]. *Journal of the Chemical Society*, 1940, pp.775-784.
4. Matizon A. *Kationnaya polimerizatsiya* [Cationic polymerization]. Moscow, Mir Publ., 1966, p.203.
5. Sinn H., Winter H., Tirpitz W. [Polymerisations- und isomerisierungsaktivitat von aluminiumtrialkyl, alkylaluminiumhalogeniden und ziegler-mischkatalysatoren]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1961, vol.48, pp.59-71.
6. Tinyakova E.I., Zhuravleva T.G., Kurengina T.N., Kirikova N.S., Dolgoplosk B.A. *Kationnaya aktivnost' komponentov kompleksnykh katalizatorov* [Cationic

компонентов комплексных катализаторов // Доклады АН СССР.– 1962.– Т.144, №3.– С.592-595.

7. Электронный ресурс URL: <https://www.chem21.info/info/1490027/> (дата обращения: 14.09.2023).
8. Бабкин В.А., Минский К.С., Заиков Г.Е. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов.– Уфа: Гилем, 1996.– 182 с.
9. Мацевич О.В. Учет растворителя при квантово-химическом моделировании механизма синтеза полиарилфталидов // Вестник Казанского технологического университета.– 2014.– Т.17, №10.– С.24-26.
10. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Либеровская А.Н., Белоусова В.С., Титова Е.С., Денисюк А.Р., Рахимов А.И., Фомичев В.Т., Арцис М.И., Киселева М.Н., Заиков Г.Е. Изучение механизма катионной полимеризации *p*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора хлорид алюминия–соляная кислота в толуоле методом *ab initio* // Известия Волгоградского государственного технического университета.– 2020.– №5(240).– С.38-48.
11. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия.– М.: Юрайт, 2016.– 555 с.
12. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела.– М: Бином, 2010.– 422 с.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // J. Comput. Chem.– 1993.– V.14.– Pp.1347-1363.
14. Granovsky A.A. Firefly version 8.- 2013. - URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
15. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics.–1998.– №16.– Pp.133-138.
16. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. Calculation of interaction mechanism for complex catalyst HF-BF₃ with *p*-methylstyrene in toluene with stoichiometric composition 1:1:1 by *ab initio* method // Fluorine Notes.– 2021.– №2(135).– Pp.3-4.
17. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Khachatryan S.J., Titova E.S., Titova A.R., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 2 ratio // Fluorine Notes.– 2021.– №3(136).– С.5-6.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Karpushova S.E., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 3 ratio// Fluorine Notes.– 2021.– №5(138).– Pp.3-4.
19. Babkin V.A., Ignatov A.V., Titova E.S., Rakhimov A.I. Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1:4 ratio // Fluorine Notes.– 2022.– №3(142).– С.5-6.
- activity of components of complex catalysts]. Doklady AN SSSR [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1962, vol.144, no.3, pp.592-595.
7. <https://www.chem21.info/info/1490027/>
8. Babkin V.A., Minsker K.S., Zaikov G.E. *Kvantovo-khimicheskiye aspekty kationnoy polimerizatsii olefinov* [Quantum-chemical aspects of cationic polymerization of olefins], Ufa, Gilem Publ., 1996, 182 p.
9. Matsevich O.V. *Uchet rastvoritelya pri kvantovo-khimicheskom modelirovanii mekhanizma sinteza poliari-lenftalidov* [Taking into account the solvent in quantum-chemical modeling of the mechanism of polyarylenephthalide synthesis]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol.17, no.10, pp.24-26.
10. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Liberovskaya A.N., Belousova V.S., Titova E.S., Denisyuk A.R., Rakhimov A.I., Fomichev V.T., Artsys M.I., Kiseleva M.N., Zaikov G.E. *Izucheniye mekhanizma kationnoy polimerizatsii p-metilstirola v prisutstviy kompleksnogo katalizatora khlorid alyuminiya–solyanaya kislota v toluole metodom ab initio* [Study of the mechanism of cationic polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of a complex catalyst aluminum chloride–hydrochloric acid in toluene by the *ab initio* method]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Volgograd State Technical University], 2020, no.5(240), pp.38-48.
11. Ermakov A.I. *Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya* [Quantum mechanics and quantum chemistry]. Moscow, Yurayt Publ., 2016, 555 p.
12. Tsirel'son V.G. *Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdyye tela* [Quantum Chemistry. Molecules, Molecular Systems and Solids]. Moscow, Binom Publ., 2010, 422 p.
13. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M. [General Atomic and Molecular Electronic Structure System]. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol.14, pp.1347-1363.
14. Granovsky A.A. [Firefly version 8], 2013. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
15. Bode B.M., Gordon M.S. [MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS]. *Journal of Molecular Graphics*, 1998, no.16, pp.133-138.
16. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Belousova V.S., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. [Calculation of interaction mechanism for complex catalyst HF-BF₃ with *p*-methylstyrene in toluene with stoichiometric composition 1:1:1 by *ab initio* method]. *Fluorine Notes*, 2021, no.2(135), pp.3-4.
17. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Khachatryan S.J., Titova E.S., Titova A.R., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. [Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 2 ratio]. *Fluorine Notes*, 2021, no.3(136), pp.5-6.
18. Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Karpushova S.E., Titova E.S., Rakhimov A.I., Fomichev V.T. [Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1: 1: 3 ratio]. *Fluorine Notes*, 2021, no.5(138), pp.3-4.
19. Babkin V.A., Ignatov A.V., Titova E.S., Rakhimov A.I. [Mechanism for initiation cation polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of BF₃·HF catalyst in toluene at 1:4 ratio]. *Fluorine Notes*, 2022, no.3(142), pp.5-6.