

УДК 547.539.111 : 547.538.141 : 544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ П-ФТОРСТИРОЛА МЕТОДОМ MNDO

В.А. Бабкин¹, Ю.А.Вашуга¹, А.В.Кожухова¹, Д.С. Андреев¹, А.В. Игнатов¹,
А.П. Князев¹, А.И. Рахимов², Е.С. Титова^{2,3}, В.С. Белоусова⁴,
А.Р. Денисюк⁵, К.Ю. Прочухан⁶ О.С. Рахимова⁷,

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
403343 Волгоградская область, Михайловка, ул. Мичурина, 21, e-mail: babkin_v.a@mail.ru

² Волгоградский государственный технический университет,
400131 Волгоград, пр-т Ленина, 28, e-mail: organic@vstu.ru

³ Волгоградский государственный медицинский университет
400131 Волгоград, пл. Павших Борцов, 1

⁴ Первый Московский государственный университет имени И.М. Сеченова
119991, Москва, ул. Трубецкая, 8, стр.2

⁵ Медицинский колледж Волгоградского государственного медицинского университета
400001 Волгоград, ул. КИМ, 18

⁶ Башгосуниверситет, г.Уфа
450076 Республика Башкортостан, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

⁷ Волгоградский государственный университет
400062, Волгоград, Университетский пр-т, 100

Аннотация: Механизм протонирования п-фторстирола впервые исследован классическим квантово-химическим методом MNDO. Этот механизм представляет собой реакцию электрофильного присоединения протона к двойной связи мономера. Реакция является экзотермической и имеет без барьерный характер. Выигрыш энергии в результате реакции при атаке на α -углеродный атом равен -540 кДж/моль. Реакция идет по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

Ключевые слова: механизм протонирования, метод MNDO, п-фторстирол, правило Марковникова.

Изучение механизма протонирования п-фторстирола [1] является первым шагом в изучении механизма катионной полимеризации этого мономера. В связи с этим, цель

настоящей работы – квантово-химическое исследование механизма протонирования п-фторстирола классическим полуэмпирическим методом MNDO.

Методическая часть

Методика изучения механизма протонирования п-фторстирола полностью совпадает с методикой, использованной в изучении механизма протонирования п-этилстирола [2-4]. В системе $H^+ \dots C_8H_7F$ 17 атомов. $M=2S+1=1$ (S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы равен нулю. Все электроны спарены. M -мультиплетность). Общий заряд молекулярной системы $\sum q_c = 1$. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_1 до C_2 ($R_{H_1C_2}$) и от H_1 до C_3 ($R_{H_1C_3}$). По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона с п-фторстиролом (рис. 4.). Исходная модель атаки протона молекулы п-фторстирола показана на рис. 1.

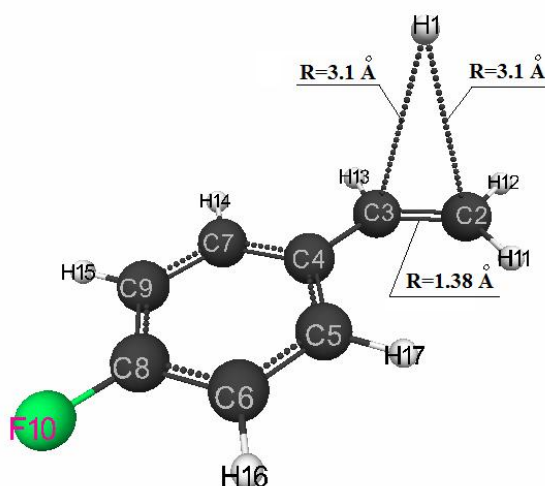


Рис. 1. Исходная модель атаки протона молекулы п-фторстирола

Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5].

Результаты расчетов

Структура сформированного карбкатиона (I) после атаки протона H_1 α -углеродного атома п-фторстирола (C_2) и разрыва двойной связи п-фторстирола представлена на рис. 2. Структура сформированного карбкатиона (II) после атаки протона H_1 β -углеродного атома п-фторстирола (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах карбкатионов (I) и (II) представлены в табл. 1. Изменение общей энергии при протонизации п-фторстирола показано на рис. 4. Отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots$

C_8H_7F (E_0) возрастает на всем пути движения инициирующая частица H^+ вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} . Энергетический барьер отсутствует как при атаке на α - так и на β -углеродные атомы п-фторстирола. Структура (I) на 68 кДж/моль энергетически выгоднее, чем (II). Это находится в полном соответствии с классическим правилом Марковникова. Выигрыш энергии в результате образования (I) равен 540 кДж/моль, а при образовании (II) 472 кДж/моль.

Анализ результатов квантово-химических расчетов, изменение длин связей и валентных углов вдоль координаты реакции при атаке протона и на α -, и на β -углеродные атомы п-фторстирола свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной полимеризации п-фторстирола идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования п-фторстирола квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи олефина. Реакция экзотермична и носит безбарьерный характер. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

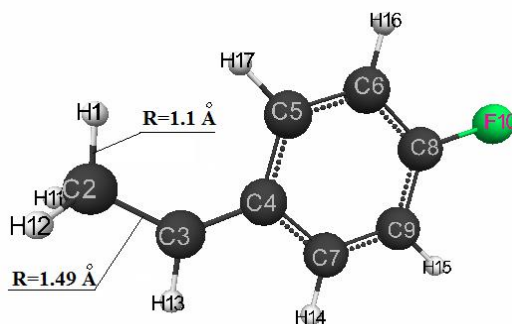


Рис.2. Структура сформированного карбокатиона (I) после атаки протона H_1 α -углеродного атома п-фторстирола (C_2)

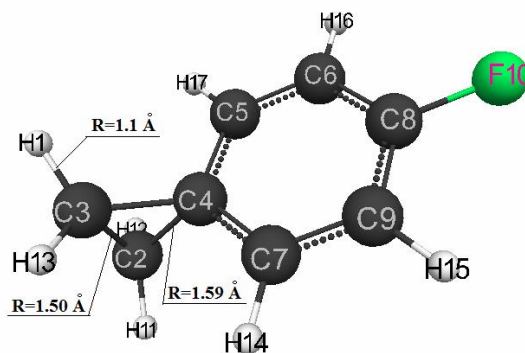


Рис.3. Структура сформированного карбокатиона (II) после атаки протона H_1 β -углеродного атома *n*-фторстирола (C_3)

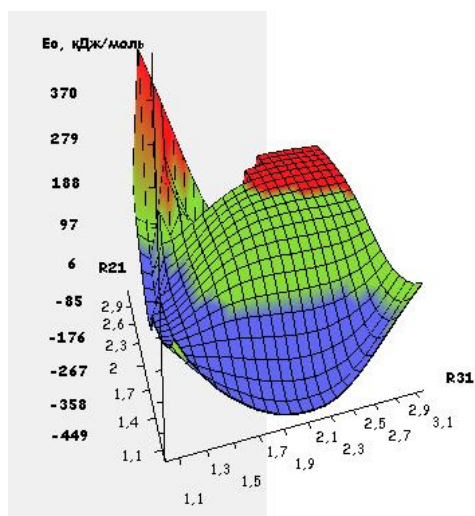


Рис. 4. Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с *n*-фторстиролом



Рис. 5. Изменение общей энергии вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к α -углеродному атому *n*-фторстирола

Таблица 1. Изменение длин связей вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к α -углеродному атому *n*-фторстирола

Номер ступени	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(2)-H(1)	3,10	3,00	2,90	2,80	2,70	2,60	2,50	2,40	2,30	2,20
C(3)-H(1)	3,10	3,00	3,00	3,00	2,90	2,90	2,90	2,80	2,80	2,70
C(3)-C(2)	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,41	1,41
C(4)-C(3)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,43	1,43	1,43	1,42
C(5)-C(4)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44

C(6)-C(5)	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C(7)-C(4)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
C(8)-C(9)	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
C(8)-C(6)	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
C(9)-C(7)	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
F(10)-C(8)	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31
H(11)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(12)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(13)-C(3)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
H(14)-C(7)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(15)-C(9)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(16)-C(6)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(17)-C(5)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09

Продолжение таблицы 1

Номер ступени	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(2)-H(1)	2,10	2,00	1,90	1,80	1,70	1,60	1,50	1,40	1,30	1,20	1,10
C(3)-H(1)	2,70	2,60	2,60	2,60	2,50	2,50	2,50	2,40	2,40	2,30	2,20
C(3)-C(2)	1,42	1,43	1,43	1,45	1,45	1,46	1,48	1,48	1,49	1,49	1,49
C(4)-C(3)	1,42	1,42	1,41	1,41	1,41	1,40	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39
C(5)-C(4)	1,44	1,44	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
C(6)-C(5)	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C(7)-C(4)	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,46	1,46	1,46	1,46	1,46
C(8)-C(9)	1,43	1,43	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
C(8)-C(6)	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
C(9)-C(7)	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
F(10)-C(8)	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31
H(11)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11
H(12)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11
H(13)-C(3)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
H(14)-C(7)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(15)-C(9)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(16)-C(6)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(17)-C(5)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09

Таблица 2. – Изменение валентных углов вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к α -углеродному атому *n*-фторстирола

Номер ступени	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(3)-C(2)-H(1)	77	77	80	84	84	88	92	91	95	94
C(2)-C(3)-H(1)	77	77	72	68	68	64	60	59	55	54
C(4)-C(3)-C(2)	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129
C(5)-C(4)-C(3)	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124
C(6)-C(5)-C(4)	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
C(7)-C(4)-C(3)	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119

C(8)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(8)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(9)-C(7)-C(4)	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
F(10)-C(8)-C(9)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(11)-C(2)-C(4)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	98
H(12)-C(2)-C(4)	147	147	147	147	147	146	146	146	145	145
H(13)-C(3)-C(2)	116	116	115	115	115	115	115	115	115	115
H(14)-C(7)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(15)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(16)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(17)-C(5)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

Продолжение таблицы 2

Номер ступени	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(3)-C(2)-H(1)	98	97	102	106	105	109	114	113	118	117	115
C(2)-C(3)-H(1)	50	50	46	42	41	37	33	33	28	28	27
C(4)-C(3)-C(2)	129	129	129	129	129	129	129	129	130	130	130
C(5)-C(4)-C(3)	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124
C(6)-C(5)-C(4)	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
C(7)-C(4)-C(3)	119	119	119	119	119	119	120	120	119	119	119
C(8)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(8)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(9)-C(7)-C(4)	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
F(10)-C(8)-C(9)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(11)-C(2)-C(4)	98	98	97	97	96	138	137	136	121	120	120
H(12)-C(2)-C(4)	144	143	142	140	139	95	95	95	119	120	120
H(13)-C(3)-C(2)	114	114	114	114	114	113	113	113	112	112	112
H(14)-C(7)-C(4)	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119
H(15)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(16)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(17)-C(5)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

Таблица 3. Изменение зарядов вдоль пути реакции присоединения протона H_1 α -углеродному атому n -фторстирола

Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H(1)	0,388	0,377	0,369	0,360	0,344	0,332	0,318	0,296	0,279	0,254
C(2)	0,059	0,061	0,048	0,033	0,032	0,015	-0,003	-0,007	-0,028	-0,032
C(3)	-0,011	-0,002	0,016	0,037	0,050	0,074	0,099	0,117	0,144	0,163
C(4)	-0,102	-0,111	-0,119	-0,128	-0,138	-0,148	-0,158	-0,169	-0,179	-0,190
C(5)	0,032	0,037	0,041	0,046	0,051	0,058	0,065	0,071	0,079	0,086

C(6)	-0,108	-0,109	-0,112	-0,114	-0,116	-0,118	-0,122	-0,124	-0,127	-0,130
C(7)	0,048	0,051	0,056	0,062	0,066	0,072	0,078	0,083	0,090	0,096
C(8)	0,288	0,290	0,293	0,297	0,300	0,304	0,309	0,314	0,320	0,326
C(9)	-0,111	-0,113	-0,114	-0,116	-0,118	-0,121	-0,123	-0,126	-0,129	-0,132
F(10)	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,123	-0,122	-0,121	-0,120	-0,118
H(11)	0,075	0,077	0,077	0,077	0,079	0,080	0,080	0,082	0,082	0,083
H(12)	0,081	0,082	0,083	0,083	0,085	0,086	0,086	0,088	0,088	0,090
H(13)	0,082	0,082	0,083	0,084	0,084	0,084	0,085	0,086	0,086	0,086
H(14)	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,090	0,090	0,090	0,091	0,092
H(15)	0,117	0,117	0,117	0,118	0,118	0,118	0,119	0,120	0,121	0,122
H(16)	0,115	0,115	0,116	0,116	0,116	0,117	0,118	0,118	0,119	0,120
H(17)	0,081	0,081	0,080	0,080	0,080	0,081	0,081	0,082	0,083	0,084

Продолжение таблицы 3

Атом	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
H(1)	0,234	0,207	0,187	0,169	0,145	0,132	0,120	0,103	0,053	0,048	0,042
C(2)	-0,053	-0,056	-0,074	-0,086	-0,081	-0,083	-0,080	-0,066	-0,049	-0,036	-0,023
C(3)	0,191	0,208	0,232	0,250	0,258	0,268	0,273	0,272	0,270	0,265	0,261
C(4)	-0,199	-0,208	-0,214	-0,219	-0,224	-0,226	-0,227	-0,228	-0,226	-0,226	-0,226
C(5)	0,095	0,102	0,111	0,120	0,126	0,132	0,136	0,139	0,146	0,146	0,145
C(6)	-0,134	-0,137	-0,141	-0,145	-0,148	-0,151	-0,153	-0,154	-0,158	-0,157	-0,157
C(7)	0,103	0,109	0,116	0,122	0,126	0,131	0,135	0,138	0,139	0,139	0,139
C(8)	0,334	0,341	0,350	0,359	0,366	0,373	0,379	0,383	0,388	0,388	0,388
C(9)	-0,136	-0,138	-0,142	-0,146	-0,148	-0,151	-0,154	-0,155	-0,156	-0,156	-0,156
F(10)	-0,116	-0,114	-0,112	-0,110	-0,108	-0,106	-0,104	-0,103	-0,101	-0,101	-0,101
H(11)	0,082	0,082	0,079	0,075	0,072	0,077	0,069	0,066	0,072	0,071	0,070
H(12)	0,090	0,091	0,089	0,085	0,083	0,067	0,062	0,060	0,073	0,071	0,070
H(13)	0,086	0,087	0,086	0,086	0,087	0,087	0,088	0,088	0,088	0,087	0,086
H(14)	0,093	0,094	0,095	0,096	0,097	0,098	0,100	0,100	0,101	0,100	0,100
H(15)	0,123	0,124	0,125	0,126	0,127	0,128	0,129	0,130	0,131	0,131	0,131
H(16)	0,121	0,122	0,124	0,125	0,126	0,128	0,129	0,129	0,130	0,130	0,130
H(17)	0,086	0,087	0,090	0,092	0,094	0,096	0,097	0,098	0,100	0,100	0,100

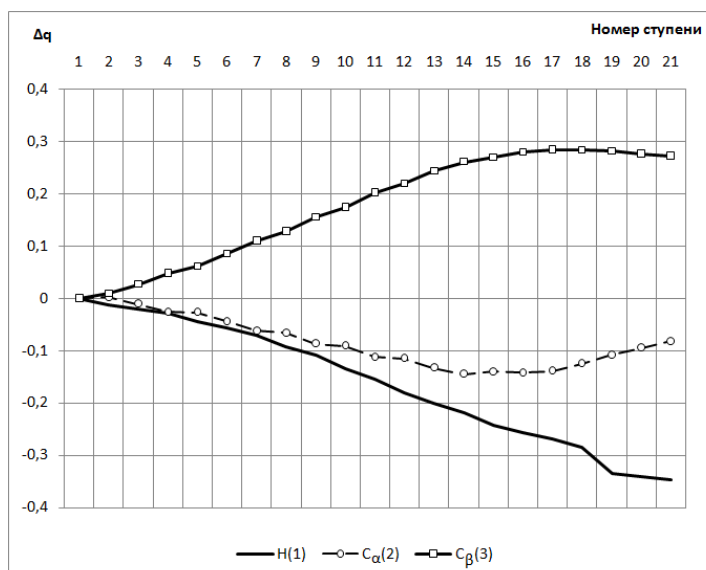


Рис. 6. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к α -углеродному атому n -фторстирола

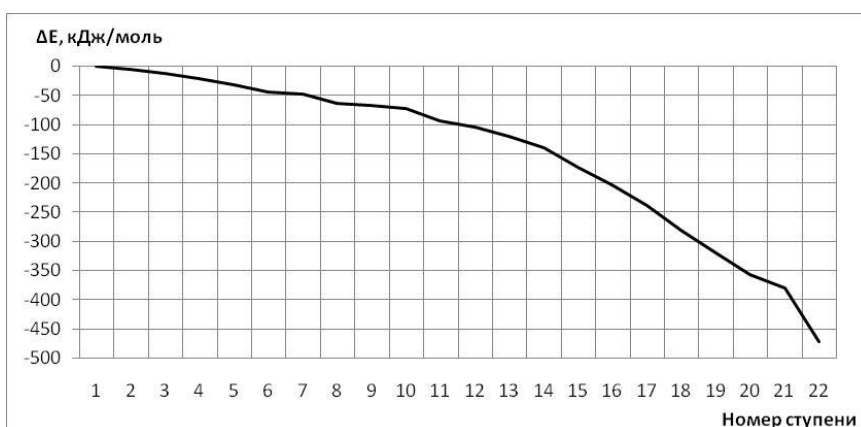


Рис. 7. Изменение общей энергии вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к β -углеродному атому n -фторстирола

Таблица 4. Изменение длин связей вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к β -углеродному атому n -фторстирола

Номер ступени	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C(2)-H(1)	3,10	3,00	2,90	2,80	2,70	2,60	2,60	2,50	2,50	2,50	2,40
C(3)-H(1)	3,10	3,10	3,00	2,90	2,80	2,70	2,60	2,50	2,40	2,30	2,20
C(2)-C(4)	2,54	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55	2,56	2,56	2,56	2,57
C(3)-C(2)	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40
C(4)-C(3)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44
C(5)-C(4)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43	1,43	1,43
C(6)-C(5)	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39
C(7)-C(4)	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,43
C(8)-C(9)	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
C(8)-C(6)	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43

C(9)-C(7)	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40
F(10)-C(8)	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31
H(11)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(12)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(13)-C(3)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
H(14)-C(7)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(15)-C(9)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(16)-C(6)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(17)-C(5)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09

Продолжение таблицы 4

Номер ступени	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C(2)-H(1)	2,40	2,40	2,40	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30
C(3)-H(1)	2,10	2,00	1,90	1,80	1,70	1,60	1,50	1,40	1,30	1,20	1,10
C(2)-C(4)	2,57	2,57	2,57	2,57	2,56	2,55	2,54	2,53	2,52	2,51	1,59
C(3)-C(2)	1,41	1,41	1,41	1,42	1,42	1,43	1,44	1,45	1,46	1,48	1,50
C(4)-C(3)	1,45	1,45	1,46	1,47	1,47	1,48	1,49	1,50	1,50	1,51	1,60
C(5)-C(4)	1,43	1,43	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,47
C(6)-C(5)	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,38
C(7)-C(4)	1,43	1,43	1,43	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,47
C(8)-C(9)	1,43	1,43	1,43	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,44
C(8)-C(6)	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,44
C(9)-C(7)	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,38
F(10)-C(8)	1,31	1,31	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,30
H(11)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,10
H(12)-C(2)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,10
H(13)-C(3)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11	1,12	1,13	1,10
H(14)-C(7)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(15)-C(9)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(16)-C(6)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
H(17)-C(5)	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09

Таблица 5. Изменение валентных углов вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к β -углеродному атому *n*-фторстирола

Номер ступени	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C(2)-C(3)-H(1)	77	73	72	72	71	71	74	74	77	81	80
C(3)-C(2)-H(1)	77	81	80	80	79	79	74	74	70	65	65
C(3)-C(2)-C(4)	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
C(4)-C(3)-C(2)	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129	129
C(5)-C(4)-C(3)	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124	124
C(6)-C(5)-C(4)	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
C(7)-C(4)-C(3)	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119	119
C(8)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(8)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(9)-C(7)-C(4)	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
F(10)-C(8)-C(9)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(11)-C(2)-C(4)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
H(12)-C(2)-C(4)	147	147	147	147	147	147	147	146	146	146	146
H(13)-C(3)-C(2)	116	116	115	115	115	115	115	115	115	115	115
H(14)-C(7)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(15)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(16)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(17)-C(5)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120

Продолжение таблицы 5

Номер ступени	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
C(2)-C(3)-H(1)	84	88	92	90	94	99	103	108	113	118	124
C(3)-C(2)-H(1)	60	56	52	51	47	43	39	35	31	27	23
C(3)-C(2)-C(4)	26	27	27	27	28	29	30	31	32	33	62
C(4)-C(3)-C(2)	128	128	127	126	124	122	120	118	117	115	62
C(5)-C(4)-C(3)	124	124	123	123	123	122	122	121	121	120	118
C(6)-C(5)-C(4)	122	122	122	122	122	122	121	121	121	121	123
C(7)-C(4)-C(3)	119	119	119	119	119	120	120	120	120	121	118
C(8)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
C(8)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	119	120	120
C(9)-C(7)-C(4)	122	122	122	122	122	121	121	121	121	121	123
F(10)-C(8)-C(9)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(11)-C(2)-C(4)	98	98	97	97	96	95	94	92	91	91	117
H(12)-C(2)-C(4)	147	147	147	148	148	149	150	151	153	152	117
H(13)-C(3)-C(2)	115	115	115	115	115	114	113	112	109	103	119
H(14)-C(7)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	119
H(15)-C(9)-C(7)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(16)-C(6)-C(5)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
H(17)-C(5)-C(4)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	119

Таблица 6. Изменение зарядов вдоль пути реакции присоединения протона H_1 к β -углеродному атому n -фторстирола

Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H(1)	0,388	0,382	0,369	0,355	0,339	0,321	0,318	0,299	0,297	0,297	0,279
C(2)	0,059	0,047	0,048	0,048	0,049	0,050	0,071	0,075	0,101	0,130	0,140
C(3)	-0,011	0,006	0,016	0,028	0,041	0,055	0,044	0,059	0,047	0,034	0,046
C(4)	-0,102	-0,110	-0,119	-0,129	-0,140	-0,151	-0,154	-0,166	-0,169	-0,174	-0,186
C(5)	0,032	0,037	0,041	0,046	0,050	0,055	0,053	0,056	0,053	0,048	0,049
C(6)	-0,108	-0,110	-0,112	-0,113	-0,114	-0,116	-0,114	-0,115	-0,113	-0,110	-0,110
C(7)	0,048	0,052	0,056	0,060	0,065	0,069	0,067	0,071	0,068	0,065	0,067
C(8)	0,288	0,291	0,293	0,296	0,298	0,300	0,298	0,299	0,294	0,288	0,287
C(9)	-0,111	-0,113	-0,114	-0,116	-0,118	-0,119	-0,118	-0,119	-0,117	-0,115	-0,115
F(10)	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,124	-0,126	-0,128	-0,128
H(11)	0,075	0,075	0,077	0,079	0,081	0,083	0,085	0,087	0,089	0,092	0,094
H(12)	0,081	0,082	0,083	0,084	0,086	0,088	0,089	0,091	0,092	0,093	0,095
H(13)	0,082	0,082	0,083	0,084	0,084	0,085	0,086	0,087	0,088	0,089	0,091
H(14)	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,088	0,088	0,087	0,086	0,085	0,084
H(15)	0,117	0,117	0,117	0,117	0,118	0,118	0,118	0,118	0,117	0,116	0,116
H(16)	0,115	0,115	0,116	0,116	0,116	0,117	0,116	0,117	0,116	0,115	0,115
H(17)	0,081	0,081	0,080	0,080	0,080	0,080	0,079	0,079	0,077	0,075	0,074

Продолжение таблицы 6

Атом	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
H(1)	0,281	0,286	0,292	0,272	0,271	0,261	0,243	0,221	0,194	0,147	0,088
C(2)	0,177	0,217	0,261	0,284	0,334	0,384	0,430	0,470	0,498	0,512	0,074
C(3)	0,030	0,010	-0,014	-0,011	-0,040	-0,068	-0,090	-0,102	-0,102	-0,080	0,070
C(4)	-0,190	-0,195	-0,198	-0,203	-0,202	-0,201	-0,202	-0,205	-0,212	-0,215	-0,278
C(5)	0,042	0,032	0,019	0,015	0,003	-0,004	-0,006	-0,004	0,000	0,002	0,170
C(6)	-0,106	-0,101	-0,095	-0,092	-0,086	-0,082	-0,081	-0,081	-0,081	-0,082	-0,176
C(7)	0,062	0,056	0,050	0,049	0,041	0,033	0,027	0,020	0,015	0,014	0,171
C(8)	0,278	0,267	0,255	0,251	0,240	0,232	0,228	0,226	0,225	0,226	0,423
C(9)	-0,111	-0,106	-0,101	-0,098	-0,093	-0,088	-0,086	-0,084	-0,084	-0,084	-0,176
F(10)	-0,131	-0,134	-0,137	-0,138	-0,141	-0,143	-0,144	-0,145	-0,145	-0,144	-0,093

H(11)	0,097	0,100	0,103	0,106	0,108	0,110	0,111	0,112	0,114	0,115	0,084
H(12)	0,096	0,097	0,098	0,100	0,101	0,102	0,102	0,102	0,102	0,104	0,084
H(13)	0,094	0,097	0,102	0,105	0,110	0,114	0,118	0,121	0,128	0,135	0,080
H(14)	0,083	0,081	0,080	0,079	0,078	0,076	0,075	0,073	0,071	0,070	0,106
H(15)	0,115	0,114	0,112	0,112	0,110	0,109	0,109	0,108	0,108	0,108	0,134
H(16)	0,114	0,112	0,110	0,109	0,108	0,107	0,107	0,106	0,107	0,107	0,134
H(17)	0,070	0,067	0,063	0,061	0,058	0,058	0,059	0,061	0,063	0,066	0,106

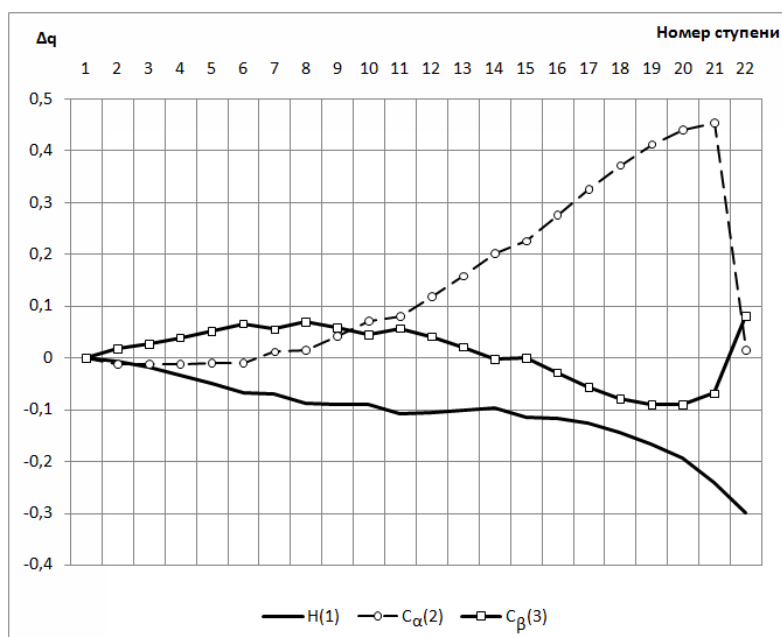


Рис. 8. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль пути реакции присоединения протона H_{1k} β -углеродному атому *n*-фторстирола

Список литературы

1. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов. М., **1978**, 431 с.
2. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Андреев Д.С., Прочухан К.Ю., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Потенциальная поверхность взаимодействия протона и *n*-этилстирола. Вестник Технологического университета, **2016**, 19(14), с. 9-11.
3. Granovsky Alex A., Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
4. Schmidt M. W., Baldrige 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. Journal of Computational Chemistry, **1993**, 14, 1347-1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
5. Bode B. M. and M. S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics. **1998**, 16, 133-138.