

Научная статья

УДК 544.43

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120

**ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ СИЛАЭТИЛЕНА ИЗ МЕТИЛСИЛАНА***Д.В. Сидоров¹, А.Д. Кирилин², А.А. Шавнев¹, А.А. Мелентьев¹, А.А. Флотский¹, А.А. Грунин¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия; mirea@mirea.ru

Аннотация. Статья посвящена теоретическому исследованию методом квантовой химии реакции образования силаэтилена из метилсилана элиминированием водорода с поиском переходного состояния. Выполнен расчет геометрических параметров и термодинамических характеристик молекулярных структур. Переходное состояние выявлено путем сканирования кривой на графике энергетического профиля молекулы предполагаемой структуры. Проведен расчет константы скорости и энергии активации протекания прямой реакции образования промежуточного состояния для химической реакции 1,2-элиминирования водорода.

Ключевые слова: переходное состояние, метилсилан, силаэтилен, химическая реакция, элиминирование, квантово-химический расчет

Для цитирования: Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Мелентьев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Переходное состояние в химической реакции образования силаэтилена из метилсилана // Труды ВИАМ. 2022. № 9 (115). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

Scientific article

**TRANSITION STATE CHEMICAL REACTION PRODUCING
SILAETHYLENE FROM METHYLSILANE***D.V. Sidorov¹, A.D. Kirilin², A.A. Schavnev¹, A.A. Melentev¹, A.A. Flotskiy¹, A.A. Grunin¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

²MIREA – Russian Technological University, Institute of fine chemical technologies named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia; mirea@mirea.ru

Abstract. The article is described to a theoretical study by quantum chemistry of the reaction of silaethylene formation from methylsilane by hydrogen elimination with the search for a transition state. Geometry and thermodynamic characteristics of molecular structures were calculated. The search for the transition state was carried out by scanning the potential energy surface of the molecule of the proposed structure. The calculation of the rate constant and activation energy of the direct reaction of the formation of an intermediate state for the chemical reaction 1,2-hydrogen elimination has been carried out.

Keywords: transition state, methylsilane, silaethylene, chemical reaction, elimination, quantum chemical calculation

For citation: Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Melentev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Transition state chemical reaction producing silaethylene from methylsilane. *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

Введение

Совершенствование техники и технологий, методов для изготовления новых материалов с уникальными свойствами требует более глубоких знаний в области протекания физических и химических процессов, теоретических методов оценки таких процессов с высокой вероятностью [1–3].

Увеличение мощности вычислительных систем (суперкомпьютеров, рабочих станций, кластеров) позволяет: исследовать свойства химических веществ теоретическими методами квантовой химии и проследить за изменениями, протекающими в молекулярной структуре в процессе химических реакций; провести оценку энергетических параметров и термодинамических характеристик; исследовать пространственное строение молекул; изучить и сопоставить механизмы конкурирующих химических реакций [4, 5]. При расчете методами квантовой химии распад молекулы можно представить двумя типами химических реакций: когда на кривой графика энергетического профиля вдоль координаты реакции имеется максимум, отождествляемый с переходным состоянием молекулы, и когда такой максимум отсутствует. В первом случае максимум соответствует энергии активации для данной химической реакции, во втором – энергия активации вычисляется по разности энтальпий между продуктами и реагентами реакции. В научно-технической литературе достаточно широко распространены исследования химических реакций, особенно быстро протекающих превращений, в том числе и для неопределенных химических соединений.

В работе [6] изучали пути термического распада молекулы этана неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета четвертого порядка (MP4) с базисными наборами функций: 6-311G(d, p) и HF/6-31G(d). Определено, что расщепление связи C–C в этане происходит при температуре 0 К с энергетическим барьером 356 кДж/моль и является предпочтительным с кинетической точки зрения. Конкурирующая реакция 1,2-элиминирования водорода из молекулы этана требует преодоления энергетического барьера 544 кДж/моль.

Авторы в работе [7] также исследовали реакции декомпозиции молекулы этана методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисными наборами функций: 6-311G(d, p) и HF/6-31G(d). В отличие от исследований, приведенных в работе [6], авторами работы [7] предложены два пути реакции разложения этана: образование этилидена (CH_3CH) и винилидена (CH_2C) в качестве промежуточных соединений. Процесса 1,2-элиминирования водорода из молекулы этана авторы работы [7] не обнаружили.

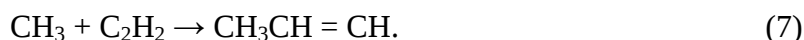
Исследование системы Si–C–Cl–H методом Меллера–Плессета четвертого порядка (MP4) с базисным набором 6-31G(d, p) и добавлением эмпирическим путем корректирующих значений связей представлено в работе [8]. Для изучаемой системы определены возможные соединения и рассчитаны термодинамические параметры для них: энтальпия, энтропия, энергия Гиббса при температурах 300, 600, 1000, 1500, 2000 и 2500 К. Исходя из полученных данных сделан вывод о возможных путях термического разложения метилтрихлорсилана (MTXC) по следующим химическим реакциям:



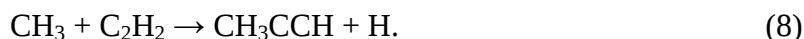
Сравнивая полученные данные, авторы работ [8, 9] пришли к выводу, что химические реакции (3) и (6) маловероятны из-за сильной связи Si–Cl и высоких энергетических

затрат (изменение энтальпии 476 и 564 кДж/моль соответственно). При содержании МТХС до 30 % в исходной газовой смеси наиболее предпочтительной с термодинамической точки зрения является реакция (1) с разрывом слабой связи Si–C и образованием метильного радикала, который впоследствии переходит в метан при взаимодействии с водородом (газ-носитель в данном случае). При концентрации МТХС >30 % авторы отмечают, что более вероятным становится образование по химической реакции (5) соединения CH_2SiCl_2 с двойной связью между кремнием и углеродом, которая характеризуется повышенной реакционной способностью.

В работе [10] теоретическими методами расчета изучали химическую реакцию взаимодействия этилена с метиленом. Геометрическое строение структуры химических соединений и колебательные частоты получены неэмпирическим методом Хартри–Фока с базисным набором 6-31G. Энергетические параметры молекул получены методом Меллера–Плессета четвертого порядка с базисным набором 6-31G(d, p). Дополнительно эмпирическим методом учтена ошибка в расчете химических связей. В результате расчета установлены соединения, принимающие участие в химической реакции, такие как CH_3 , C_2H_2 , $\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{HCCN})$, CH_3CCN , CH_2CHCH_2 , CH_3CCN_2 , а также соединения в переходном состоянии: CH_3CHCH , CH_3CCN и CH_2CHCH_2 . Авторы работы [9] установили, что при низких температурах (300–500 K) преобладает зависимый от величины давления газа процесс образования молекулы CH_3CHCH по химической реакции



При температурах >1400 K скорость образования молекулы CH_3CHCH значительно снижается и преобладает формирование радикала CH_3CCN по химической реакции, характеризующейся высоким энергетическим барьером:



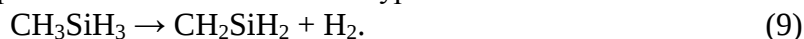
Расчет энергетических параметров реакции присоединения атома водорода к молекуле этилена методами Меллера–Плессета второго порядка (MP2), квадратичного конфигурационного взаимодействия (QCISD), многоореферентного конфигурационного взаимодействия (MRCI) с различными базисными наборами функций представлен в работе [11]. Полученные теоретические результаты расчета скоростей протекания химических реакций хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

В работе [12] представлены результаты теоретического исследования реакции димеризации метилена и силилена в синглетном и триплетном состояниях методами Хартри–Фока–Рутаана и мультikonфигурационного самосогласованного поля (MCSCF). Авторы работы [12] считают, что детерминант Слэтера для определения волновой функции в теории Хартри–Фока является недостаточным для расчета электронных структур в реакции димеризации. Димеризация указанных реагентов приводит к образованию следующих структур: CH_2CH_2 , SiH_2SiH_2 и CH_2SiH_2 . В случае димеризации метилена в основном синглетном состоянии образуется молекула этилена в синглетном состоянии. При димеризации силилена в синглетном состоянии образуется молекула дисилилена в синглетном состоянии. Взаимодействие синглетных и триплетных метилена и силилена приводит к формированию силаэтилена в синглетном состоянии. Анализ реакционной способности соединений позволил установить, что в данном случае синглетное состояние наиболее стабильно по сравнению с триплетным с энергетической точки зрения.

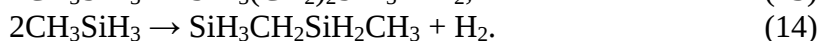
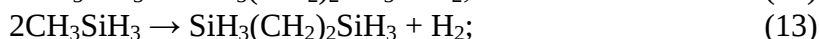
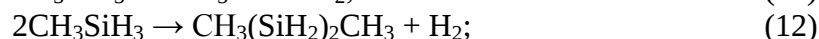
Исследование фотодинамического процесса для полярной π -связи силаэтилена представлено в работе [13]. Практическое изучение такого быстро протекающего процесса экспериментальным путем затруднительно из-за короткого времени существования

($\sim 10^{-13}$ с) энергетически нестабильных систем. В связи с этим авторы работы [13] использовали теоретический метод расчета MRCI, который позволил установить время существования соотношения бипирамидальной и изогнутой геометрических структур, образующихся из планарной молекулы силэтилена.

В результате проведенных теоретических исследований пиролизического разложения метилсилана в газовой фазе методом MP2 авторами работы [5] установлено, что с термодинамической точки зрения предпочтительной химической реакцией разложения изолированной молекулы метилсилана будет являться 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силэтилена по уравнению



Вероятными реакциями также являются: гомолитический разрыв связи Si–C по химической реакции (10) с образованием свободных радикалов; 1,1-элиминирование молекулярного водорода с образованием бирадикала метилсилилена по химической реакции (11); межмолекулярное взаимодействие метилсилана с образованием 1,2-диметилдисилана, (2-силилэтил)силана, метил(силилметил)силана по химическим реакциям (12)–(14):



Вышеприведенные примеры теоретического квантово-химического расчета геометрических параметров молекул и оценки протекания химических реакций демонстрируют широкие возможности таких методов применительно к кремнийорганическим соединениям. В связи со сложностью определения переходного состояния экспериментальным путем представляет интерес изучение данного состояния неэмпирическими методами компьютерной химии.

Целью данной статьи является теоретическое исследование неэмпирическим методом квантовой химии реакции образования силэтилена из метилсилана элиминированием водорода с поиском переходного состояния.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

Предварительная оптимизация геометрических параметров молекулы метилсилана выполнена методами молекулярной механики и полуэмпирическим. Основной квантово-химический расчет молекулы метилсилана выполнен неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка с базисными наборами функций: 6-31 + G (3df, 3pd), при помощи программного комплекса Gaussian [14]. Для ускорения расчетов использована функция квадратичной сходимости. Проведена оптимизация расположения атомов молекулы метилсилана в пространстве с определением геометрической структуры метилсилана с наименьшей энергией при температуре 298 К.

Поиск переходного состояния для реакции 1,2-элиминирования водорода от метилсилана проведен путем изменения длин связей Si–C, Si–H, C–H и варьированием двугранных углов. Критерием найденного переходного состояния является максимальное значение на кривой графика энергетического профиля реакции и наличия мнимой частоты колебания.

Результаты и обсуждение

По данным ранее проведенных квантово-химических расчетов пиролизического разложения метилсилана в газовой фазе [5] сделан вывод, что с термодинамической точки зрения наиболее предпочтительной химической реакцией начального этапа разложения изолированной молекулы метилсилана будет являться 1,2-элиминирование молекулярного водорода с образованием силэтилена. Изменение энергии системы «продукты–реагенты» составляет 285,69 кДж/моль, энтальпии 288,17 кДж/моль. Исходя из этого, можно вычислить энергию активации, необходимую для протекания химической реакции.

Однако в данном случае сделано допущение отсутствия образования промежуточного переходного состояния, существование которого может внести существенную поправку в оценку протекания химической реакции пиролиза метилсилана. Так, при изучении разложения молекулы этана с поиском переходного состояния авторы работы [7] пришли к выводам, отличающимся от представленных в работе [6].

Поиск переходного состояния начат с молекулы метилсилана в синглетном состоянии, оптимизированной методом MP2 с базисным набором 6-31 + G(3df, 3pd). По результатам проведенного расчета молекула метилсилана имеет координаты атомов в пространстве, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Расположение атомов в пространстве для молекулы метилсилана

Условный номер	Атом	X	Y	Z
1	C	-0,0000528	0,0000004	1,2387348
2	H	-1,0169745	0,0075615	1,6287419
3	H	0,5151506	0,8769876	1,6283378
4	H	0,5020515	-0,8845509	1,6283378
5	Si	-0,0000130	0,0000001	-0,6328222
6	H	-0,7002813	-1,1924817	-1,1529241
7	H	-0,6824650	1,2027664	-1,1529241
8	H	1,3830172	-0,0102871	-1,1524683

Поиск возможного переходного состояния осуществлялся путем сканирования кривой графика энергетического профиля молекулы предполагаемой структуры методом HF/6-31G. Для поиска исходная геометрическая структура метилсилана модифицирована: уменьшены углы между атомами H3–C1–Si5–H8 и H4–C1–Si5–H6, укорочена длина связи Si–C (C1–Si5) и увеличена длина связей C–H и Si–H (C1–H3, Si5–H6).

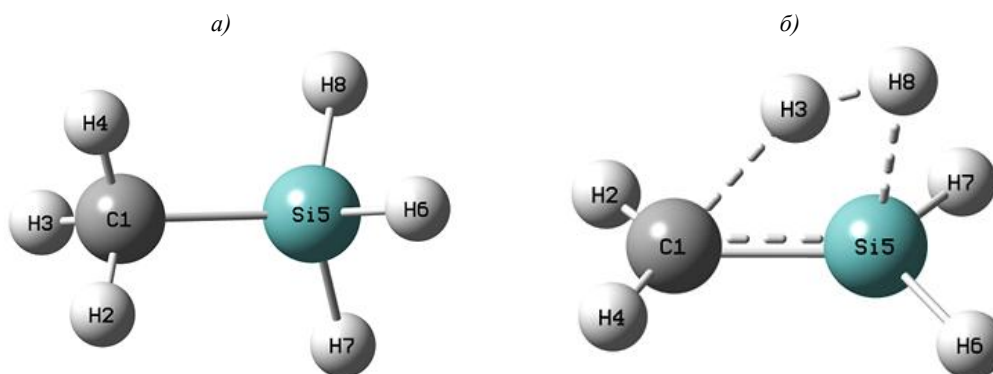
При определенном соотношении геометрических параметров удалось обнаружить предполагаемую молекулу переходного состояния по наличию максимума на кривой графика энергетического профиля. Окончательный расчет геометрических и термодинамических параметров молекулы переходного состояния выполнен методом MP2 с базисным набором 6-31 + G(3df, 3pd) для синглетного состояния.

Найденное переходное состояние характеризуется наличием мнимой частоты колебания, значение которой составляет -1665,9. В результате проведенного расчета молекула переходного состояния имеет координаты атомов в пространстве, представленные в табл. 2.

На рисунке показаны структуры молекул метилсилана и молекулы, найденной в переходном состоянии. Видно, что 1,2-элиминирование молекулярного водорода из молекулы метилсилана сопровождается образованием структуры переходного состояния, стремящейся к планарному расположению в пространстве, схожему с планарной структурой силэтилена.

Таблица 2

Расположение атомов в пространстве для молекулы в переходном состоянии				
Условный номер	Атом	X	Y	Z
1	C	-1,2094150	-0,0426900	0,0000010
2	H	-1,7693700	-0,1181440	-0,9216470
3	H	-0,1245970	1,3658650	-0,0000100
4	H	-1,7693690	-0,1181300	0,9216500
5	Si	0,5337090	-0,1274830	0,0000010
6	H	1,3156310	-0,3500220	1,2258490
7	H	1,3156300	-0,3500410	-1,2258450
8	H	0,8166460	1,6113680	-0,0000130



Структура молекулы метилсилана (а) и молекулы в переходном состоянии (б) в химической реакции элиминирования водорода

При этом исходная длина связи Si–C уменьшается с 0,187 до 0,175 нм, длина связей оставшихся атомов Si–H и C–H изменяется незначительно – с 0,148 до 0,147 нм и с 0,109 до 0,108 нм соответственно. Участвующие в элиминировании атомы водорода с порядковыми номерами 3 и 8 сближаются друг с другом на расстояние 0,097 нм и удаляются от атомов углерода и кремния на расстояния 0,178 и 0,176 нм соответственно. Угол H4–C1–Si5–H5 становится равным 2,2 градуса, вытесняемая группа (молекула водорода) находится практически перпендикулярно (угол H5–Si5–H8 равен 93,7 градуса) планарному расположению остающихся атомов. После вытеснения молекулы водорода в результате элиминирования остается силэтилен с пространственным расположением атомов, представленным в табл. 3.

Таблица 3

Расположение атомов в пространстве для молекулы силэтилена				
Условный номер	Атом	X	Y	Z
1	C	-0,0000310	-1,1565570	0,0000000
2	H	-0,9180810	-1,7293890	0,0000000
3	H	0,9182960	-1,7289670	0,0000000
4	Si	-0,0000310	0,5508080	0,0000000
5	H	1,2352070	1,3428320	0,0000000
6	H	-1,2347990	1,3435560	0,0000000

В молекуле силэтилена расстояние между атомами Si–C меньше, чем в молекуле промежуточного состояния, и составляет 0,171 нм, длина связей Si–H и C–H равна 0,146 и 0,108 нм соответственно, угол H–C–H составляет 116,1 градуса, угол H–Si–H

равен 114,6 градуса. Полученные значения для геометрических параметров силэтилена близки к значениям, представленным в работе [15].

Рассчитанные термодинамические данные методом MP2 с базисным набором 6-31 + G(3df, 3pd) при температуре 298 К для молекулы метилсилана, водорода и переходного состояния представлены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические данные соединений в химической реакции образования силэтилена				
Соединение	E , кДж/моль	H , кДж/моль	G , кДж/моль	S , Дж/(моль·К)
Метилсилан	–867846,29	–867843,8	– 867922,4	263,6
Переходное состояние	–867463,95	–867461,5	– 867540,9	266,5
Силэтилен	–864602,58	–864600,1	–864674,9	250,8
Водород	–3023,05	–3020,6	–3059,4	130,1

С использованием полученных в результате расчетов термодинамических характеристик переходного состояния, исходного метилсилана и конечного силэтилена можно вычислить энергетические параметры химической реакции 1,2-элиминирования водорода. В данном случае для прямой реакции метилсилан→переходное состояние энтальпия активации составляет 382,24 кДж/моль, энтропия активации равна 2,96 кДж/моль, свободная энергия активации Гиббса составляет 381,46 кДж/моль. Для обратной реакции силэтилен→переходное состояние энтальпия активации составляет 159,20 кДж/моль, энтропия активации равна –114,37 кДж/моль, свободная энергия активации Гиббса составляет 193,30 кДж/моль.

Исходя из теории активированного комплекса и уравнения Эйринга [16] для исследуемой химической реакции 1,2-элиминирования водорода, можно математически определить константу скорости протекания реакции, которая вычисляется по уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (15)$$

где k – константа скорости реакции; E_a – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль), T – температура.

Уравнение Эйринга (16) применяется для вычисления зависимости константы скорости реакции от константы равновесия образования активированного комплекса, который в данном случае является найденным переходным состоянием:

$$k = \frac{k_b T}{h} K, \quad (16)$$

где k_b – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); h – постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); K – константа равновесия образования активированного комплекса.

Константа равновесия образования активированного комплекса определяется по уравнению (17) через термодинамические характеристики переходного состояния:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-\Delta S}{RT}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad (17)$$

где ΔG – свободная энергия активации Гиббса; ΔS – энтропия активации; ΔH – энтальпия активации.

Исходя их уравнений (16) и (17) константу скорости протекания реакции можно выразить уравнением

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (18)$$

где ΔG – свободная энергия активации Гиббса; ΔS – энтропия активации; ΔH – энтальпия активации.

Энергия активации связана с энтальпией математическим выражением

$$E_a = \Delta H + nRT. \quad (19)$$

где n – молекулярность протекающей химической реакции.

Подставляя в уравнение (17) полученное значение свободной энергии активации Гиббса, а в уравнение (18) – рассчитанную константу равновесия образования активированного комплекса, получаем константу скорости протекания прямой реакции образования промежуточного состояния для исследуемой химической реакции 1,2-элиминирования водорода, которая составляет $2,296 \cdot 10^{-54}$ при температуре 298 К. Для обратной химической реакции константа скорости составляет $2,208 \cdot 10^{-21}$. По уравнению (19) энергия активации, необходимая для образования промежуточного состояния молекулы, составляет 384,81 кДж/моль.

Анализ полученных результатов квантово-химического расчета переходного состояния структуры в химической реакции образования силэтилена из метилсилана показал, что такая реакция протекает с очень низкой скоростью при температуре 298 К. При сравнении рассчитанных термодинамических характеристик для реакции 1,2-элиминирования водорода из изолированной молекулы метилсилана видно, что без учета образования переходного состояния молекулы энтальпия активации составляет 223,14 кДж/моль, в отличие от значения 382,34 кДж/моль с учетом рассматриваемого переходного состояния.

Заключения

Проведенные расчеты неэмпирическим методом химической реакции получения силэтилена из метилсилана выявили образование переходного состояния структуры. Определены геометрические параметры и термодинамические характеристики найденной молекулы в переходном состоянии. Для структуры переходного состояния в реакции 1,2-элиминирования водорода из изолированной молекулы метилсилана рассчитана энергия активации, которая составляет 384,81 кДж/моль.

Сравнение рассчитанных термодинамических характеристик показало, что без учета образования переходного состояния молекулы значение энтальпии активации составляет 223,14 кДж/моль, которое меньше по сравнению с найденной величиной 382,34 кДж/моль.

Таким образом, при сравнении изменения термодинамических параметров протекающих конкурирующих химических реакций важным моментом является выявление возможного промежуточного состояния молекулы, так как вклад такого промежуточного состояния с энергетической точки зрения может оказаться существенным при оценке наиболее вероятного пути протекания химической реакции.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.

2. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Исследование применения комбинированного анодного растворения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu с целью прогнозирования потери механических свойств при атмосферной коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Солодкин П.В., Кирилин А.Д. Квантово-химический расчет межмолекулярного взаимодействия метилсилана в процессе пиролиза // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
5. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Петроградский А.В. Исследование механизма пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе // *Химическая технология*. 2006. № 7. С. 22–24.
6. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal decomposition pathways of ethane // *Chemical Physics Letters*. 1986. Vol. 130. P. 245–249.
7. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H₂ elimination from ethylene: a theoretical study // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Vol. 100. P. 1981–1987.
8. Allendorf M., Melius C. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si–C–Cl–H system // *The Journal of Chemical Physics*. 1993. Vol. 97. P. 720–728.
9. Osterheld T., Allendorf M. Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculation // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Vol. 98. P. 6995–7003.
10. Diao E., Lin M., Melius C. A theoretical study of the CH₃ + C₂H₂ reaction // *The Journal of Chemical Physics*. 1994. Vol. 101. P. 3923–3927.
11. Hase W., Schlegel H., Balbyshev V., Page M. An ab initio study of the transition state forward and reverse rate constant for C₂H₅ = H + C₂H₄ // *The Journal of Chemical Physics*. 1996. Vol. 100. P. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH₂ and SiH₂ Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths // *Journal of the American Chemical Society*. 1985. Vol. 107. P. 3466–3471.
13. Zechmann G., Marbatti M., Lishka H. Multiple pathways in the photodynamics of a polar π : a case study of silaethylene // *Chemical Physics Letters*. 2006. Vol. 418. P. 377–382.
14. Gaussian-09: revision A.02 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
15. Pittonak M., Lishka H. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics // *Molecular Physics*. 2005. Vol. 103. P. 855–862.
16. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учеб.-метод. пособие. Казань: КНИТУ, 2012. 87 с.

References

1. Kablov E.N., Shuldeshev E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020. no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
2. Kablov E.N., Antipov V.V., Chesnokov D.V., Kutyrev A.E. Application of Al–Mg–Si–Cu system aluminum alloy combined anodic dissolution for prognosis of tensile strength loss during natural exposure testing. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 63–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73.
3. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.

4. Sidorov D.V., Schavnev A.A., Solodkin P.V., Kirilin A.D. Quantum chemical calculation of intermolecular interaction methylsilane molecules during the pyrolysis process. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 5. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-44-52.
5. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A., Petrogradsky A.V. The study of the mechanism of pyrolytic decomposition of methylsilane in the gas phase. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2006, no. 7, pp. 22–24.
6. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal Decomposition Pathways of Ethane. *Chemical Physics Letters*, 1986, vol. 130, pp. 245–249.
7. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H₂ Elimination from Ethylene: a Theoretical Study. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, vol. 100, pp. 1981–1987.
8. Allendorf M., Melius C. Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si–C–Cl–H System. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 97, pp. 720–728.
9. Osterheld T., Allendorf M. Unimolecular Decomposition of Methyltrichlorosilane: RRKM Calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, vol. 98, pp. 6995–7003.
10. Diau E., Lin M., Melius C. a Theoretical Study of the CH₃ + C₂H₂ Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, vol. 101, pp. 3923–3927.
11. Hase W., Schlegel H., Balbyshev V., Page M. an Ab Initio Study of the Transition State Forward and Reverse Rate Constant For C₂H₅ = H + C₂H₄. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 100, pp. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH₂ and SiH₂ Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, vol. 107, pp. 3466–3471.
13. Zechmann G., Marbatti M., Lishka H. Multiple Pathways in the Photodynamics of a Polar π : a case Study of Silaethylene. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 418, pp. 377–382.
14. *Gaussian-09: Revision a.02*. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
15. Pittonak M., Lishka H. Molecular Physics: An International Journal At the Interface Between Chemistry and Physics. *Molecular Physics*, 2005, vol. 103, pp. 855–862.
16. Tsyshkevsky R.V., Garifzyanova G.G., Khrapkovsky G.M. *Quantum-chemical calculations of the mechanisms of chemical reactions: textbook*. Kazan: KNITU, 2012, 87 p.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кирилин Алексей Дмитриевич, профессор, д.х.н., РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, mirea@mirea.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мелентьев Артем Александрович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Флотский Артем Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey D. Kirilin, Professor, Doctor of Sciences (Chem.), MIREA – Russian Technological University, IFCT named after M.V. Lomonosov, mirea@mirea.ru

Andrey A. Schavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artyom A. Melentev, Technical, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem A. Flotskiy, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey A. Grunin, Engineer, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.06.2022.

The article was submitted 21.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 28.06.2022.