

Научная статья

УДК 544.43

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-107-116

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛАЭТИЛЕНА ИЗ МЕТИЛСИЛАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 2100 К***Д.В. Сидоров<sup>1</sup>, А.Д. Кирилин<sup>2</sup>, А.А. Шавнев<sup>1</sup>, А.А. Флотский<sup>1</sup>, А.А. Грунин<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (ИТХТ), Москва, Россия; email: rector@mirea.ru

**Аннотация.** Статья посвящена теоретическому исследованию кинетики химической реакции образования силаэтилена из метилсилана при высоких температурах. Методом квантовой химии рассчитаны термодинамические характеристики (изменение энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса). С использованием теории активированного комплекса вычислены значения энергии активации, констант равновесия, скоростей протекания химических реакций. В расчетах использована структура переходного состояния в реакции «метилсилан–силаэтилен». Установлено, что активное образование силаэтилена из метилсилана начинается при температурах >1500 К.

**Ключевые слова:** кинетика, термодинамические параметры, теория активированного комплекса, метилсилан, силаэтилен, химическая реакция, квантовая химия

**Для цитирования:** Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Кинетика химической реакции образования силаэтилена из метилсилана при температурах до 2100 К // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-107-116.

Scientific article

**KINETIC FOR CHEMICAL REACTION PRODUCING SILAETHYLENE FROM METHYLSILANE AT TEMPERATURES UP TO 2100 K***D.V. Sidorov<sup>1</sup>, A.D. Kirilin<sup>2</sup>, A.A. Schavnev<sup>1</sup>, A.A. Flotskiy<sup>1</sup>, A.A. Grunin<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia; email: rector@mirea.ru

**Abstract.** The article presents a theoretical study of the producing silaethylene from methylsilane chemical reaction kinetics at high temperatures. Quantum chemistry was used for calculating of thermodynamic parameters (changes of enthalpy, entropy, Gibbs free energy). The activated complex theory was taken for calculation values activation energy, equilibrium constant, rate of chemical reactions. We used a transitional state structure in the chemical reaction of methylsilane-silaethylene. The calculations have shown active formation of silaethylene from methylsilane at temperature above 1500 K.

**Keywords:** kinetic, thermodynamic parameters, activated complex theory, methylsilane, silaethylene, chemical reaction, quantum chemistry

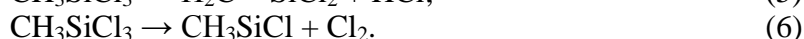
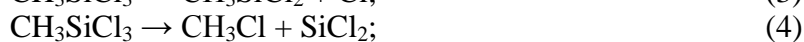
**For citation:** Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Kinetic for chemical reaction producing silaethylene from methylsilane at temperatures up to 2100 K. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-107-116.

## Введение

Применение новых научных подходов для изготовления современных высокотехнологичных материалов и внедрение цифровых технологий являются необходимыми условиями конкурентного развития промышленности [1–3]. Ускорение математических расчетов благодаря многократному повышению производительности вычислительных машин в значительной степени ускоряет разработку новых материалов и внедрение усовершенствованных технологических процессов. Так, за последние 20 лет прирост производительности вычислительных систем составил несколько порядков, за счет этого стало возможным решение сложных математических задач, которые ранее были затруднены из-за нехватки вычислительных ресурсов. Благодаря этому фактору и развитию методов квантовой химии стало возможным проводить разнообразные теоретические исследования: свойств химических соединений, химических реакций, изменения геометрических параметров молекулярных систем, термодинамических характеристик и конкурирующих химических реакций [4, 5].

Применение теоретических исследований позволяет определить наиболее вероятные пути протекания химических реакций без проведения экспериментов и выявить тонкости синтеза. Так, исследование путей термического распада изолированной молекулы этана неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета с базисным набором функций 6-311G(d, p) позволило определить энергетический барьер протекания химической реакции, предпочтительный путь термического разложения и образующиеся соединения в переходных состояниях [6, 7].

При исследовании путей термического разложения метилтрихлорсилана в работах [8, 9] неэмпирическими методами расчета исследована система Si–C–Cl–H, в которой могут протекать следующие химические реакции:



По результатам проведенных работ [8, 9] показано, что при концентрации метилтрихлорсилана до 30 % протекает реакция (1) с разрывом связи Si–C. С повышением данной концентрации происходит реакция (5) с образованием двойной связи между кремнием и углеродом.

Неэмпирическим методом Меллера–Плессета четвертого порядка с базисным набором 6-31G(d, p) изучена химическая реакция этилена с метиленом в работе [10], при этом найдены геометрические параметры соединений в переходных состояниях и скорости протекания химических реакций. Присоединение водорода к этилену, смоделированное неэмпирическим методом расчета квантовой химии, представлено в исследовании [11].

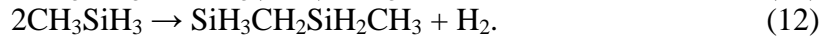
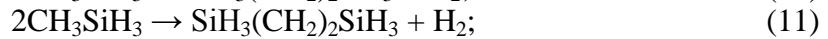
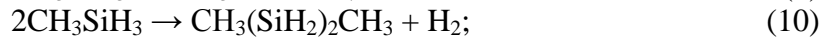
Для теоретической оценки димеризации метилена и силилена в работе [12] использован метод мультikonфигурационного самосогласованного поля. В результате расчетов установлены возможные геометрические параметры продуктов реакций и проведено сравнение молекул в синглетном и триплетном состояниях.

Примером изучения быстропротекающих превращений является работа [13], в которой уделено внимание фотодинамическому процессу для полярной  $\pi$ -связи силаэтилена.

Исследования пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе [5] неэмпирическим методом позволили установить, что предпочтительной химической реакцией разложения изолированной молекулы метилсилана будет являться 1,2-элиминирование водорода с образованием силаэтилена по уравнению



При этом возможно протекание других химических реакций по различным механизмам. В случае гомолитического разрыва связи Si–C по химической реакции (8) происходит образование свободных метильного и силильного радикалов. По химической реакции (9) 1,1-элиминирование молекулярного водорода приводит к бирадикалу метилсилилена; межмолекулярное взаимодействие метилсилана ведет к образованию 1,2-диметилдисилана, (2-силилэтил)силана, метил(силилметил)силана по химическим реакциям (10)–(12):



В работе [14] проведено теоретическое исследование неэмпирическим методом квантовой химической реакции образования силаэтилена из метилсилана с поиском переходного состояния. Для молекулярного соединения в переходном состоянии определена энергия активации, которая составила 384,81 кДж/моль. При сравнении энтальпий активации для рассматриваемой реакции с учетом переходного состояния и без него видно, что вклад в оценку термодинамических характеристик является существенным (>150 кДж/моль).

В связи этим целью данной статьи является оценка кинетических параметров химической реакции образования силаэтилена из метилсилана при температурах пиролиза до 2100 К с учетом вклада молекулярной структуры в переходном состоянии.

### Материалы и методы

Начальная оптимизация геометрических параметров молекул метилсилана, силаэтилена, молекулярного водорода и молекул в переходном состоянии выполнена полуэмпирическим методом. Окончательная оптимизация геометрических структур рассматриваемых соединений и их переходного состояния выполнена неэмпирическим методом квантово-химического расчета по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором функций: 6-31 + G (3df, 3pd), при помощи программного комплекса Gaussian [15]. Ускорению расчетов способствовала дополнительная функция квадратичной сходимости. Оптимизация расположения атомов в пространстве в исследуемых химических соединениях проведена при температурах до 2100 К путем добавления соответствующего ключевого слова в строку задания расчета. Результаты расчета проверяют на наличие мнимой частоты колебания для молекулы в переходном состоянии и на ее отсутствие для метилсилана, водорода, силаэтилена.

### Результаты и обсуждение

Проведенные в работе [14] квантово-химические расчеты химической реакции получения силаэтилена из метилсилана позволили установить образование молекулярной структуры переходного состояния и рассчитать энергетические параметры для превращений «метилсилан → промежуточное состояние → силаэтилен» при температуре 298 К. При этом определены константы скорости протекания прямой ( $2,296 \cdot 10^{-54}$  моль/с) и обратной ( $2,208 \cdot 10^{-21}$  моль/с) химических реакций образования промежуточного состояния по механизму 1,2-элиминирования водорода.

В связи с тем, что для пиролиза метилсилана интервал температур варьируется до 2100 К представляет интерес исследовать кинетику превращений для молекулярных структур «метилсилан–промежуточное состояние» (прямая реакция) и «промежуточное состояние–силаэтилен» (обратная реакция) при высоких температурах в данном диапазоне для вычисления кинетики химической реакции образования силаэтилена из метилсилана. Исследуемые молекулярные структуры метилсилана и промежуточного состояния представлены на рис. 1.

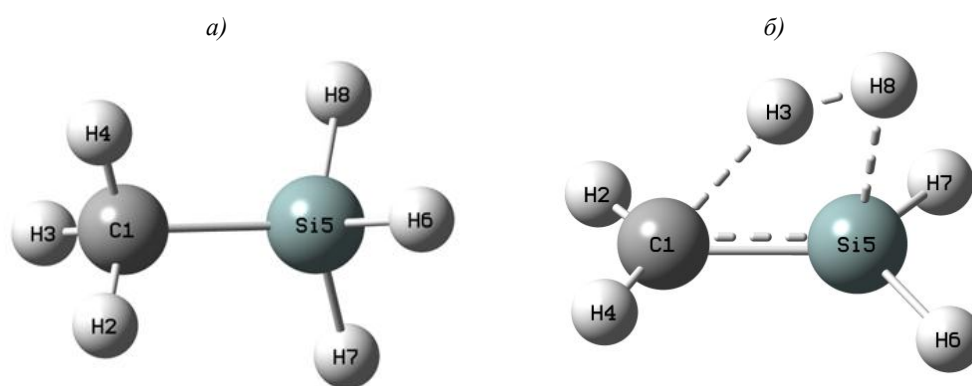


Рис. 1. Структура молекулы метилсилана (а) и молекулы в переходном состоянии (б) в химической реакции образования силаэтилена

По результатам проведенной геометрической оптимизации химических соединений, принимающих участие в рассматриваемой химической реакции (7), и расчета термодинамических функций методом MP2/6-31 + G (3df, 3pd) получены данные, представленные в табл. 1.

Таблица 1

**Термодинамические данные соединений химической реакции образования силаэтилена при разных температурах**

Соединение	<i>E</i> , кДж/моль	<i>H</i> , кДж/моль	<i>G</i> , кДж/моль	<i>S</i> , Дж/(моль·К)
<i>При температуре 500 К</i>				
Переходное состояние	-867449,07	-867444,9	-867599,1	308,3
Метилсилан	-867831,85	-867827,7	-867979,8	304,2
Силаэтилен	-3018,85	-3014,7	-3087,3	145,1
Водород	-864590,61	-864586,5	-864729,1	285,3
<i>При температуре 700 К</i>				
Переходное состояние	-867429,70	-867423,9	-867664,3	343,5
Метилсилан	-867812,70	-867806,9	-868044,2	339,0
Силаэтилен	-3014,69	-3008,9	-3117,3	154,9
Водород	-864575,58	-864569,8	-864789,0	313,3
<i>При температуре 1000 К</i>				
Переходное состояние	-867394,78	-867386,5	-867774,3	387,8
Метилсилан	-867777,67	-867769,4	-868152,8	383,4
Силаэтилен	-3008,38	-3000,1	-3165,5	165,4
Водород	-864549,17	-864540,9	-864888,4	347,5
<i>При температуре 1200 К</i>				
Переходное состояние	-867368,81	-867358,8	-867854,4	413,0
Метилсилан	-867751,30	-867741,3	-868232,1	408,9
Силаэтилен	-3004,06	-2994,1	-3199,1	170,8
Водород	-864529,72	-864519,7	-864959,8	366,7
<i>При температуре 1500 К</i>				
Переходное состояние	-867327,16	-867314,7	-867983,3	445,8
Метилсилан	-867708,67	-867696,2	-868359,9	442,5
Силаэтилен	-2997,36	-2984,9	-3251,4	177,7
Водород	-864498,62	-864486,1	-865073,7	391,7
<i>При температуре 1600 К</i>				
Переходное состояние	-867312,74	-867299,4	-868028,4	455,6
Метилсилан	-867693,85	-867680,5	-868404,6	452,6
Силаэтилен	-2995,05	-2981,7	-3269,3	179,7
Водород	-864487,86	-864474,6	-865113,2	399,2

Окончание таблицы 1

Соединение	$E$ , кДж/моль	$H$ , кДж/моль	$G$ , кДж/моль	$S$ , Дж/(моль·К)
<i>При температуре 1700 К</i>				
Переходное состояние	-867298,12	-867284,0	-868074,4	465,0
Метилсилан	-867678,77	-867664,6	-868450,4	462,2
Силаэтилен	-2992,72	-2978,6	-3287,4	181,6
Водород	-864476,95	-864462,8	-865153,5	406,3
<i>При температуре 1800 К</i>				
Переходное состояние	-867283,31	-867268,3	-868121,4	473,9
Метилсилан	-867663,49	-867648,5	-868497,1	471,4
Силаэтилен	-2990,35	-2975,4	-3305,6	183,5
Водород	-864465,89	-864450,9	-865194,5	413,1
<i>При температуре 1900 К</i>				
Переходное состояние	-867268,34	-867252,5	-868169,2	482,4
Метилсилан	-867648,01	-867632,2	-868544,7	480,2
Силаэтилен	-2987,95	-2972,2	-3324,1	185,2
Водород	-864454,72	-864438,9	-865236,1	419,6
<i>При температуре 2000 К</i>				
Переходное состояние	-867253,24	-867236,6	-868217,8	490,6
Метилсилан	-867632,37	-867615,7	-868593,1	488,7
Силаэтилен	-2985,52	-2968,9	-3342,7	186,9
Водород	-864443,44	-864426,8	-865278,4	425,8
<i>При температуре 2100 К</i>				
Переходное состояние	-867238,00	-867220,5	-868267,3	498,5
Метилсилан	-867616,58	-867599,1	-868642,4	496,8
Силаэтилен	-2983,06	-2965,6	-3361,4	188,5
Водород	-864432,06	-864414,6	-865321,3	431,7

Исходя из полученных значений полной энергии ( $E$ ), энтальпии ( $H$ ), энтропии ( $S$ ) и энергии Гиббса ( $G$ ) для молекул в переходном состоянии, метилсилана, силаэтилена и водорода, можно рассчитать изменение значений термодинамических характеристик для прямой и обратной химических реакций образования структуры переходного состояния из метилсилана и силаэтилена. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Из полученных данных по расчету изменения термодинамических параметров исследуемой химической реакции образования силаэтилена из метилсилана видно (табл. 2), что она не является самопроизвольной, а ее протекание идет с поглощением энергии. С увеличением температуры величина изменения энтальпии для протекания прямой реакции образования переходного состояния из метилсилана снижается, что, в свою очередь, свидетельствует о снижении энергетических затрат для данного превращения. Общая тенденция понижения полной энергии, энтропии и свободной энергии Гиббса для химической реакции образования переходного состояния из метилсилана также просматривается.

Определение кинетических параметров для химической реакции образования силаэтилена из метилсилана выполнено с использованием термодинамического выражения для скорости реакции в теории переходного состояния [16, 17]. С использованием данных табл. 2 рассчитанные значения для константы равновесия ( $K$ ), константы скорости ( $k$ ) и энергии активации ( $E_a$ ) при разных температурах представлены в табл. 3. Константа равновесия образования переходного состояния вычисляется по уравнению (13) через значения термодинамических характеристик:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-\Delta S}{RT}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad (13)$$

где  $\Delta G$  – свободная энергия активации Гиббса;  $\Delta S$  – энтропия активации;  $\Delta H$  – энтальпия активации;  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

Таблица 2

Термодинамические характеристики для химических реакций образования структуры переходного состояния из метилсилана и силэтилена при разных температурах ( $T$ )

$T$ , К	Реакция	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
500	Прямая	382,78	382,78	380,73	4,11
	Обратная	160,39	156,23	217,30	-122,13
700	Прямая	383,01	383,00	379,86	4,49
	Обратная	160,57	154,74	242,03	-124,70
1000	Прямая	382,88	382,88	378,51	4,37
	Обратная	162,76	154,45	279,56	-125,11
1200	Прямая	382,49	382,50	377,67	4,02
	Обратная	164,97	155,00	304,54	-124,62
1500	Прямая	381,52	381,52	376,57	3,30
	Обратная	168,82	156,34	341,78	-123,62
1600	Прямая	381,10	381,10	376,25	3,03
	Обратная	170,17	156,87	354,12	-123,29
1700	Прямая	380,66	380,66	375,96	2,76
	Обратная	171,54	157,41	366,44	-122,96
1800	Прямая	380,18	380,18	375,70	2,49
	Обратная	172,93	157,96	378,72	-122,64
1900	Прямая	379,67	379,67	375,47	2,21
	Обратная	174,32	158,53	390,97	-122,34
2000	Прямая	379,13	379,13	375,26	1,94
	Обратная	175,72	159,09	403,18	-122,04
2100	Прямая	378,58	378,58	375,08	1,67
	Обратная	177,12	159,66	415,38	-121,77

Константу скорости протекания реакции можно определить по уравнению

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (14)$$

где  $\Delta G$  – свободная энергия активации Гиббса;  $k_b$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка.

Таблица 3

Кинетические параметры для химической реакции образования силэтилена из метилсилана при разных температурах ( $T$ )

$T$ , К	$K$	$k$ , моль/с	$E_a$ , кДж/моль
500	$1,6763 \cdot 10^{-40}$	$1,74562 \cdot 10^{-27}$	382,78
700	$4,50479 \cdot 10^{-29}$	$6,5675 \cdot 10^{-16}$	383,00
1000	$1,68963 \cdot 10^{-20}$	$3,519 \cdot 10^{-07}$	382,88
1200	$3,62949 \cdot 10^{-17}$	0,000907	382,50
1500	$7,69623 \cdot 10^{-14}$	2,404	381,52
1600	$5,20202 \cdot 10^{-13}$	17,334	381,10
1700	$2,80301 \cdot 10^{-12}$	99,243	380,66
1800	$1,25038 \cdot 10^{-11}$	468,751	380,18
1900	$4,7567 \cdot 10^{-11}$	1882,294	379,67
2000	$1,58073 \cdot 10^{-10}$	6584,394	379,13
2100	$4,67827 \cdot 10^{-10}$	20461,263	378,58

По результатам полученных данных из расчетов кинетических параметров (табл. 3) видно, что при температурах до 1000 К скорость образования силэтилена из метилсилана является незначительной и можно пренебречь таким превращением. В интервале температур 1200–1500 К начинается протекание рассматриваемой химической реакции с незначительной величины (0,000907 моль/с) при 1200 К и достигает существенного значения при 1500 К. В связи с этим можно сделать вывод, что при температурах >1500 К происходит активное образование силэтилена из метилсилана по химической реакции (7). В данном случае энергия активации отождествлена с изменением полной энергии при образовании структуры переходного состояния, так как при определении графическим путем по теории столкновений возникает большое расхождение. Если проводить расчет энергии активации ( $E_a$ ) по уравнению (15), то она постоянно увеличивается с ростом температуры, что, по-видимому, несколько противоречит термодинамическому подходу.

$$E_a = \Delta H + nRT, \quad (15)$$

где  $n$  – молекулярность протекающей химической реакции.

На рис. 2 в графическом виде построена зависимость энергии активации от температуры в химической реакции образования силэтилена из метилсилана. Видно, что значение энергии активации химической реакции образования силэтилена из метилсилана зависит от температуры и имеет максимальное значение ~383,0 кДж/моль в области температур 600–1000 К, после чего линейно снижается до значения 378,6 кДж/моль при температуре 2100 К. Исходя из этого можно сделать предположение о наличии максимума энергии активации в интервале температур 700–900 К, который отражает наибольшие энергетические затраты при протекании исследуемого химического взаимодействия.

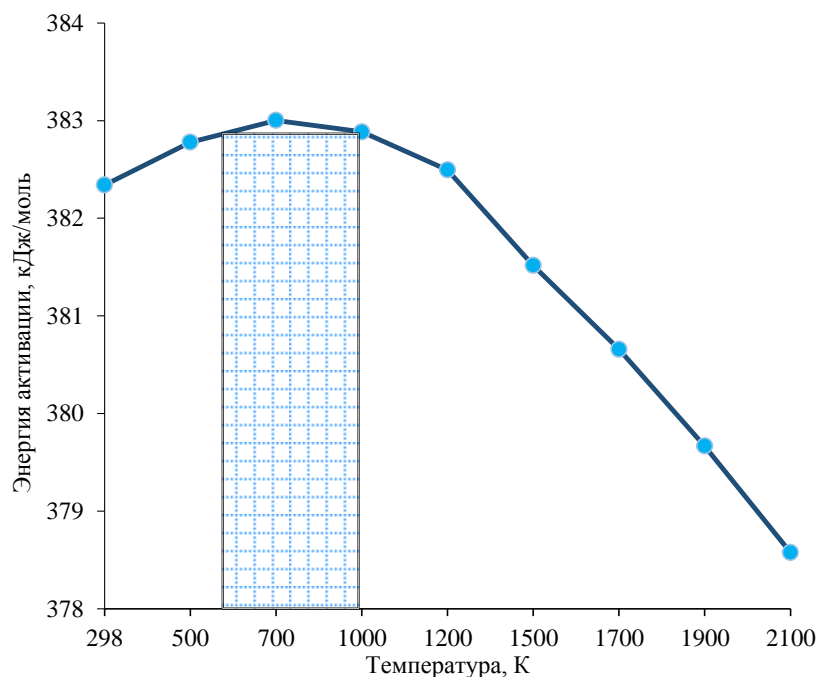


Рис. 2. Зависимость энергии активации от температуры в химической реакции образования силэтилена из метилсилана

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

## Заклучения

Методом квантово-химических расчетов вычислены термодинамические параметры (полная энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) при температурах до 2100 К для соединений, принимающих участие в химической реакции образования силэтилена из метилсилана. При проведении расчетов учтены образование молекулы переходного состояния в исследуемой системе и ее вклад в термодинамику протекания изучаемой реакции.

Кинетические параметры для химической реакции образования силэтилена из метилсилана рассчитаны с использованием термодинамического выражения для скорости реакции в теории переходного состояния. По результатам проведенных расчетов установлено, что активное образование силэтилена из метилсилана начинается при температурах >1500 К, при этом константа скорости составляет 2,4 моль/с.

Установлено, что значение энергии активации химической реакции образования силэтилена из метилсилана зависит от температуры и достигает максимального значения ~383,0 кДж/моль в интервале температур 600–1000 К, после чего линейно снижается до значения 378,6 кДж/моль при температуре 2100 К.

## Список источников

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Щербаков Е.М. Ниобий, армированный волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Часть 1. Двухкомпонентные композиции // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 13.06.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-58-77.
2. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.07.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
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: 18.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd edition. Gaussian Inc.: Wallingford, CT. 2015. 335 p.
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 H<sub>2</sub> 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 CH<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 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 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = H + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. 1996. Vol. 100. P. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH<sub>2</sub> and SiH<sub>2</sub> 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  $\pi$ : a case study of silaethylene // *Chemical Physics Letters*. 2006. Vol. 418. P. 377–382.
14. 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> (дата обращения: 18.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-09: revision A.02. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
16. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.
17. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учеб.-метод. пособие. Казань: КНИГУ, 2012. 87 с.

### References

1. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu., Shcherbakov E.M. Niobium reinforced by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers. Part 1. Two-Component Compositions. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 13, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-58-77.
2. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 08, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
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: August 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd ed. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2015, 335 p.
5. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A., Petrogradsky A.V. Investigation 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 H<sub>2</sub> 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 CH<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 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 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = H + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 100, pp. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH<sub>2</sub> and SiH<sub>2</sub> 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  $\pi$ : a case study of silaethylene. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 418, pp. 377–382.
14. 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> (accessed: September August 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian-09: revision A.02*. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
16. Chorkendorf I., Naimantsvedreit H. *Modern catalysis and chemical kinetics*. Dolgoprudny: Intellect, 2010, 504 p.
17. Tsyshkevsky R.V., Garifzyanova G.G., Khrapkovsky G.M. *Quantum-chemical calculations of the mechanisms of chemical reactions: textbook*. Kazan: KNRTU, 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., МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (ИТХТ), rector@mirea.ru

**Шавнев Андрей Александрович**, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., 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, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, rector@mirea.ru

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

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

**Alexey A. Grunin**, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.10.2022.  
The article was submitted 10.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.10.2022.