

Научная статья

УДК 544.43

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-76-87

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2-ДИМЕТИЛДИСИЛЕНА ИЗ МЕТИЛСИЛИЛЕНА

Д.В. Сидоров¹, А.А. Грунин¹, А.А. Шавнев¹

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

Аннотация. Теоретическим методом квантовой химии выполнено исследование химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена, определены геометрические параметры и термодинамические характеристики структурных изомеров 1,2-диметилдисилена. Установлено, что реакция образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена является экзотермической и протекает самопроизвольно при температурах менее 1570 К, при этом скорость исследуемой химической реакции значительно увеличивается с уменьшением температуры.

Ключевые слова: химическая реакция, скорость, 1,2-диметилдисилен, метилсилилен, квантовая химия, термодинамические параметры

Для цитирования: Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Скорость химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена // Труды ВИАМ. 2025. № 5 (147). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-76-87.

Scientific article

RATE OF CHEMICAL REACTION OF FORMATION OF 1,2-DIMETHYLDISILENE FROM METHYLSILYLENE

D.V. Sidorov¹, A.A. Grunin¹, A.A. Shavnev¹

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

Abstract. The article observes a theoretical method of quantum chemistry that has been used to study the chemical reaction of 1,2-dimethyldisilene formation from methylsilylene. During the study the geometric parameters and thermodynamic characteristics of the structural isomers of 1,2-dimethyldisilene were determined. The study has defined that the reaction of 1,2-dimethyldisilene formation from methylsilylene is exothermic and occurs spontaneously at temperatures below 1570 K, at the same time the rate of the chemical reaction under study increases significantly with the decreasing of the temperature.

Keywords: chemical reaction, rate, 1,2-dimethyldisilene, methylsilylene, quantum chemistry, thermodynamic parameters

For citation: Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A. Rate of chemical reaction of formation of 1,2-dimethyldisilene from methylsilylene. *Trudy VIAM*, 2025, no. 5 (147), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-5-76-87.

Введение

Понимание фундаментальных основ протекания физических и химических процессов является базовой составляющей при разработке и изучении материалов, технологий их получения и переработки [1, 2].

Ранее считалось, что образование двойной связи между атомами кремния в кремнийорганических соединениях практически невозможно. Существование короткоживущих кремнийорганических соединений, содержащих двойную связь у атома кремния, доказано в экспериментальных работах, представленных в обзорах [3, 4]. В сообщении [5] описан стабильный при комнатной температуре силэтен с температурой плавления 95 °С, устойчивый в атмосфере аргона и реагирующий с кислородом воздуха. Позднее в работах [6, 7] синтезированы и изучены методами спектроскопии три новых стабильных дисилена с мезитильными органическими группами (например, 1,3,5-триметилбензена) и установлено довольно легкое взаимное превращение цис- и транс-стереоизомеров полученных соединений.

При помощи метода лазерного фотолиза в работе [8] изучали реакционную способность 1-метилсиленов с метильными, этильными, трет-бутильными, винильными, этинильными, фенильными, триметилсилильными и триметилсиллилметильными группами в углеводородных растворителях. Источником метилсиленов в данной работе являлись соответствующие 1-метилсилациклобутаны, которые под действием лазерного воздействия распадались на этилен и силен с оставшейся органической группой. Установлено, что реакционная способность силена возрастает с увеличением электронодонорной и индуктивной способности заместителей у кремния, но при этом существенно зависит от пространственного расположения органических групп. В дальнейшем лазерный фотолиз использован для исследования реакционной способности более чем 30 силенов, синтезированных из кремнийорганических соединений, таких как арил-, винил-, алкинилдисиланы, силациклобутены и R-силлилкетены [9, 10]. В работе [11] изучена реакционная способность 1,1-дифенил-2-неопентилсилена в различных растворителях методами лазерного флэш-фотолиза с использованием в качестве предшественника транс-1,1,3,3-тетрафенил-2,4-динопентил-1,3-дисилациклобутана. Полученный силен имел жизненный цикл ~250 мкс в сухом очищенном от примесей кислорода гексане, после чего димеризовался по механизму «голова к хвосту» со скоростью $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. В той же работе установлено, что полученный 1,1-дифенил-2-неопентилсилен активно реагирует с кислородом со скоростью $\sim 6,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. При фотолизе циклотетрасиланов в метилциклогексане обнаружены дисилены, циклотрисиланы и силилены с жизненным циклом до 50 нс [12]. Наряду с фотолизом, силилены можно получить и термическим методом [13].

По причине короткого жизненного цикла нестабильных кремнийорганических соединений с двойными связями, изучение их структуры, свойств и стабильности проводится как экспериментально, так и теоретически – при помощи неэмпирических методов квантовой химии [14]. Проведенное квантово-химическое исследование бизамещенных силенов с помощью метода с базисным набором V3Lур/сс-pVDZ показало, что эффект обратной поляризации π -электронов может быть использован для повышения кинетической стабильности силенов изогнутой пространственной структуры [15]. Эффект поляризации заряда по направлению к кремнию π -донорными заместителями у атома углерода также описан в работе [16]. В исследовании [17] по стабилизации молекул силабензолов методом с базисным набором V3Lур/6-31+G(d, p) показано уменьшение частично положительно заряженного кремния за счет π -электронов от орто- и пара-заместителей, таких как аминогруппы. Так, в случае 2,4,6-триаминозамещения в силабензоле преобладают цвиттер-ионные резонансные структуры, которые придают кремнию

отрицательный заряд и стабильность такого силабензола как в виде мономера, так и в виде димера. Присоединение воды и кинетику растворения непредельных соединений кремния исследовали методом с базисным набором V3Lyp/6-31G(d) в работе [18]. Установлено также, что полярность силена можно использовать для прогнозирования кинетической стабильности по отношению к присоединению нуклеофильных групп. Исследование механизмов циклоприсоединения ацетиленов к силенам и гермену проводили теоретическими методами V3Lyp/6-311 + G(d, p) и CCSD/6-311 + G(d, p) в работе [19].

Следует отметить, что теоретическое обсуждение стабильности молекулы метилсилилена по сравнению с силэтиленом длится на протяжении нескольких десятилетий [20]. Рассматривается также вопрос о наиболее энергетически выгодных синглетных и триплетных состояниях силиленов. Характерным (по сравнению с карбенами) является основное синглетное состояние для силиленов. Этот факт объяснен в работе [21], в которой связывают преобразование из σ^2 -конфигурации нижнего синглета в σ , π -конфигурацию нижнего триплета с увеличением одноэлектронной энергии за счет перехода неспаренного электрона с s -орбитали (для всех нелинейных силиленов) на свободную p -орбиталь. При этом наблюдается уменьшение двухэлектронной энергии за счет разделения неспаренных электронов при переходе от синглета к триплету. Для образования триплетных карбенов и их аналогов (в том числе силиленов) необходимо продвижение электрона из s^2p^2 -конфигурации основного электронного состояния в sp^3 -конфигурацию, тогда как образование синглетного состояния этого не требует. В теоретической работе [22] предсказано триплетное основное состояние для соединения (t-Bu₃Si)₂Si. Позднее в работе [23] уточненным методом функционала плотности (DFT) показано, что три-третбутилсилил(триизопропилсилил)силилен и ди(триизопропил)силилен имеют синглетное основное состояние, тогда как трет-трибутилсилилсилилен – триплетное. Для четырехчленных циклосилиленов установлено синглетное состояние при теоретическом исследовании их химической стабильности [24]. Относительно новое сравнение [25] синглетных и триплетных состояний для силилена и карбена выполнено на уровне теории статической электронной корреляции (CASSCF) с использованием больших гауссовских базисных наборов, включающих функции f -типа. Результаты расчетов показывают, что триплетное состояние для карбена более энергетически выгодно на 42 кДж/моль, по сравнению с синглетным. Для силилена ситуация обратная – энергия триплетного состояния выше синглетного на 84 кДж/моль. Объяснением служит то, что помимо граничных электронов на синглет-триплетный барьер влияют остовные электроны и энергия ядерного отталкивания. В расчете, представленном в работе [26], показано, что синглет-триплетная энергетическая щель и энергетическая щель между верхней занятой и нижней свободной орбиталями уменьшаются при увеличении нуклеофильности функциональной группы. Для оценки влияния заместителей на реакционную способность силиленов в работе [27] проведен теоретический анализ реакций димеризации силиленов, изомеризации силилена в силены. Установлено, что положение заместителя имеет решающее значение для полярности связи C–Si, а также реакционной способности силиленов. Димеризация силиленов протекает по радикальному пути, а наличие π -донорных заместителей обеспечивает лучшую стабилизацию молекулы. В работе [28] исследовали равновесную смесь, состоящую из тетрасилилдисилена и его изомерного бис(силил)силилена – первого изолированного силилена этого типа. Высокая реакционная способность полученного силилена продемонстрирована на реакциях присоединения водорода и аммиака.

В процессе термического распада кремнийорганических соединений, таких как циклические и линейные алкилсиланы и алкилхлорсиланы, образуется метилсилилен, который в дальнейшем может участвовать в реакциях радикального присоединения [29]. В частности, две молекулы метилсилилена, представляющие собой бирадикалы, при присоединении друг к другу могут образовать соединение с двойной связью между

Геометрические параметры цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена, вычисленные методом квантовой химии по теории MP2/6-311+G(d, p), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Геометрические параметры структуры изомеров 1,2-диметилдисилена при температуре 298 К

Геометрические параметры	Значения параметров для	
	цис-1,2-диметилдисилена	транс-1,2-диметилдисилена
Длина связи C1–Si5, нм	0,1883	0,1881
Длина связи Si5–Si7, нм	0,2168	0,2167
Длина связи C1–H2, нм	0,1093	0,1093
Длина связи Si5–H6, нм	0,1477	0,1478
Угол H3–C1–H4, градус	108,4	108,5
Угол C1–Si5–Si7, градус	121,6	121,5
Угол C1–Si5–H6, градус	113,1	113,3
Угол C1–Si5–Si7–C9, градус	33,8	180,0

Видно, что геометрически структуры изомеров отличаются незначительно для длины связей: кремний–углерод, кремний–кремний и кремний–водород. Основное отличие заключается в значении двугранного (диэдрального) угла C1–Si5–Si7–C9, который составляет 33,8 градуса для цис-1,2-диметилдисилена и 180 градусов для транс-1,2-диметилдисилена.

Для оценки термодинамических параметров протекания химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена при разных температурах определены изменения полной электронной энергии (ΔE), энтальпии (ΔH), энергии Гиббса (ΔG) и энтропии (ΔS). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение термодинамических характеристик химической реакции образования 1,2-диметилдисилена при разных температурах

Продукт реакции	ΔE	ΔH	ΔG	ΔS ,
	кДж/моль			Дж/(моль·К)
При температуре 298 К				
Цис-1,2-диметилдисилен	-237,93	-240,41	-191,66	-163,49
Транс-1,2-диметилдисилен	-237,95	-240,42	-191,58	-163,82
При температуре 1000 К				
Цис-1,2-диметилдисилен	-224,80	-233,11	-81,06	-152,04
Транс-1,2-диметилдисилен	-224,81	-233,12	-80,77	-152,35
При температуре 2500 К				
Цис-1,2-диметилдисилен	-189,94	-210,73	135,63	-138,54
Транс-1,2-диметилдисилен	-189,97	-210,75	136,39	-138,86

Представленные в табл. 2 результаты расчета изменения полной электронной энергии и энтальпии при образовании цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена имеют отрицательные значения, что свидетельствует о выделении тепла в ходе данных химических реакций. При этом с повышением температуры тепловой эффект снижается. Сравнение полученных значений изменения термодинамических характеристик для цис- и транс-изомеров 1,2-диметилдисилена показывает

незначительную разницу при одной и той же температуре. Анализируя изменение энергии Гиббса, можно сделать вывод, что химические реакции протекают самопроизвольно при температурах 298 и 1000 К, тогда как при температуре 2500 К их протекание затруднительно. Если допустить, что изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры изменяется линейно, то графическим методом можно установить температуру 1570 К, ниже которой реакции протекают самопроизвольно.

Для расчета скорости химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилулена использованы математические формулы [34, 35] для константы равновесия K и константы скорости k , выраженные через изменение энергии Гиббса.

Константа равновесия вычислена по уравнению (2) через величину изменения энергии Гиббса:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (2)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса; R – газовая постоянная; T – температура.

Скорость протекания химической реакции рассчитана по уравнению

$$k = \frac{k_b T}{h} K, \quad (3)$$

где k_b – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Полученные значения констант равновесия и скоростей образования изомеров 1,2-диметилдисилена из метилсилулена представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения констант равновесия и скоростей образования изомеров 1,2-диметилдисилена из метилсилулена при разных температурах

Температура, К	Значения параметров для			
	цис-1,2-диметилдисилена		транс-1,2-диметилдисилена	
	K	k , см ³ /(молекула·с)	K	k , см ³ /(молекула·с)
298	$3,94 \cdot 10^{33}$	$2,44 \cdot 10^{46}$	$3,82 \cdot 10^{33}$	$2,37 \cdot 10^{46}$
1000	$1,72 \cdot 10^4$	$3,57 \cdot 10^{17}$	$1,66 \cdot 10^4$	$3,45 \cdot 10^{17}$
2500	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$7,63 \cdot 10^{10}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$7,36 \cdot 10^{10}$

Полученные значения из табл. 3 можно использовать для определения скорости исследуемой химической реакции по уравнению Аррениуса (4), расчета предэкспоненциального множителя A и энергии активации (E_a):

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (4)$$

Проведение расчетов в температурных пределах от 1000 до 2500 К позволяет вывести уравнения (5) и (6) скоростей образования цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена соответственно:

$$k = 2,7286 \cdot 10^6 e^{\frac{212819}{RT}}, \quad (5)$$

$$k = 2,6277 \cdot 10^6 e^{\frac{212839}{RT}}. \quad (6)$$

Из полученных математических формул за энергию активации химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена можно принять значение $-212,8$ кДж/моль. Отрицательное значение энергии активации связано с тем, что данная химическая реакция является экзотермической. На рис. 2 представлена температурная зависимость логарифма скорости реакции образования 1,2-диметилдисилена. Из-за близких значений для цис- и транс-изомеров 1,2-диметилдисилена кривые скоростей сливаются на данном рисунке, а рассчитанные значения практически совпадают со значениями по выведенным уравнениям, за исключением значения при температуре 298 К, отклонение которого составляет $\sim 6\%$. Обозначено также граничное значение для начала самопроизвольного протекания реакции, исходя из отрицательного значения изменения энергии Гиббса. Из полученных графических данных видно, что скорость протекания исследуемой химической реакции увеличивается с уменьшением температуры.

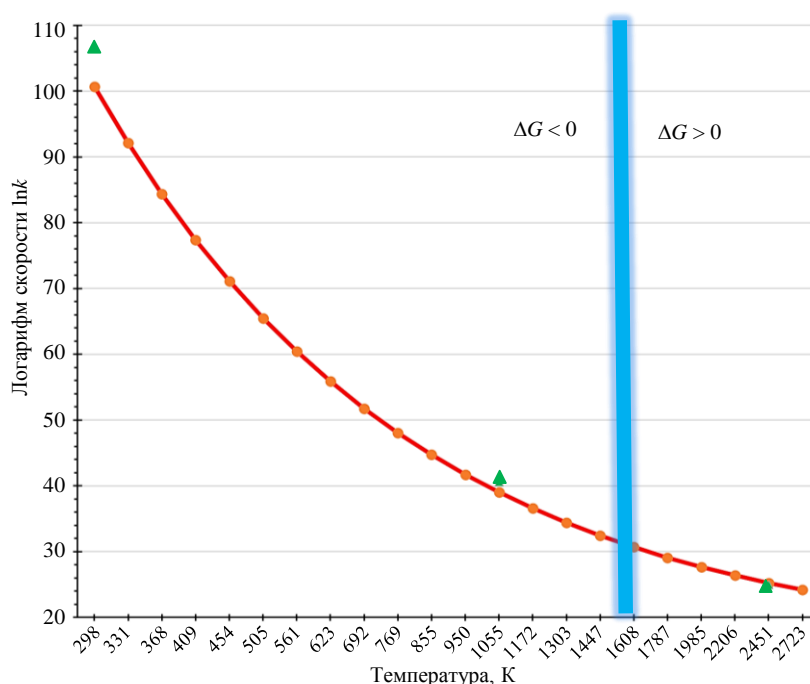


Рис. 2. Температурная зависимость логарифма скорости реакции образования 1,2-диметилдисилена (▲ – рассчитанные значения)

В связи с тем, что полученные значения полной электронной энергии для цис- и транс-изомеров 1,2-диметилдисилена имеют разницу не более $0,02$ кДж/моль, а скорость их образования сопоставима, можно сделать вывод об их одновременном образовании из метилсилилена в одинаковых количествах. В дальнейшем для упрощения расчетов предлагается принять одинаковые значения полной электронной энергии для цис- и транс-изомера. Следует отметить, что в химии углеводородов энергетически более выгодна транс-форма изомеров. Для количественного определения высоты энергетического барьера, необходимого для перехода цис-1,2-диметилдисилена в транс-1,2-диметилдисилена, проведено сканирование изменения полной электронной энергии при изменении двугранного (диэдрального) угла $C1-Si5-Si7-C9$. Сканирование проведено начиная со значения $33,8$ градуса двугранного угла $C1-Si5-Si7-C9$, характерного для стационарного состояния транс-1,2-диметилдисилена, до угла 180 градусов для цис-1,2-диметилдисилена. По результатам сканирования обнаружена структура переходного состояния (значение $55,6$ градуса двугранного угла $C1-Si5-Si7-C9$) с характерной

единственной мнимой частотой. Используя оптимизацию найденной структуры переходного состояния методом MP2/6-311 + G(d, p), определены термодинамические характеристики при разных температурах. На рис. 3 в графическом виде представлены изменение полной электронной энергии для перехода транс-1,2-диметилдисилена в цис-1,2-диметилдисилен и оптимизированная структура переходного состояния.

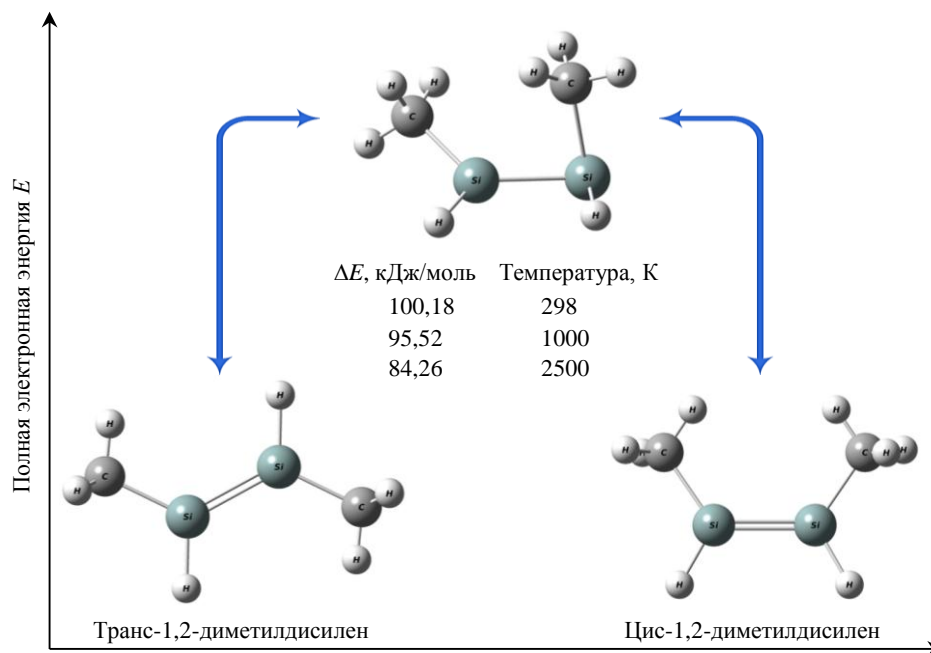


Рис. 3. Изменение полной электронной энергии для перехода транс-1,2-диметилдисилена в цис-1,2-диметилдисилен

Исходя из полученных данных видно, что высота энергетического барьера, рассчитанная на основе изменения электронной энергии, составляет 100,18 кДж/моль при температуре 298 К и 84,26 кДж/моль при температуре 2500 К. Процесс транс-цис-перехода является эндотермическим, т. е. при повышении температуры требуется большее количество энергии для такого перехода. Изменение энергии Гиббса также увеличивается с ростом температуры и имеет значение >104 кДж/моль, что позволяет сделать вывод о невозможности самопроизвольной цис-транс-изомеризации 1,2-диметилдисилена.

Заключения

Методом квантовой химии проведено исследование химической реакции образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена, в ходе которой возможно существование структурных изомеров в виде цис-1,2-диметилдисилена и транс-1,2-диметилдисилена.

На основе рассчитанных термодинамических характеристик установлено, что реакция образования 1,2-диметилдисилена из метилсилилена является экзотермической и протекает самопроизвольно при температурах <1570 К. Скорость исследуемой химической реакции значительно увеличивается с уменьшением температуры, энергия активации в количественном выражении составляет около $-212,8$ кДж/моль.

Выявлено, что образование изомеров 1,2-диметилдисилена происходит в одинаковых количествах с высокой скоростью. Высота энергетического барьера для перехода транс-1,2-диметилдисилена в цис-1,2-диметилдисилен составляет 100,18 кДж/моль при температуре 298 К и 84,26 кДж/моль при температуре 2500 К.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Хмелева К.М., Заварзин С.В., Козлов И.А., Лонский С.Л. Влияние термической обработки на характеристики алюмоцинковых покрытий, полученных методом ХГН // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.11.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-78-91.
2. 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.
3. Avakyan V.G., Gusel'nikov S.L., Gusel'nikov L.E. Classical planar doubly bonded Si-substituted silenes – a boundary system between olefins and heavier group 14 analogs geometric and electronic structures, rotational barriers about the Si=C double bond, and comparison with the analogs and isoelectronic phosphenes, further evidence against C-ylides of silicon // *Journal of organometallic chemistry*. 2003. Vol. 686. P. 257–271.
4. Gusel'nikov L., Nametkin N. Formation and properties of unstable intermediates containing multiple p-p bonded group 4B metals // *Chemical reviews*. 1979. Vol. 79. P. 529–577.
5. Brok A., Abdesaken F., Gutekunst B., etc. A solid silaethene: isolation and characterization // *Journal of the chemical society, chemical communications*. 1981. Vol. 110. P. 3877–3923.
6. West R. The disilenes: chemistry of silicon-silicon double bonds // *Pure apply chemistry*. 1984. Vol. 56. P. 163–173.
7. West R. Chemistry of the silicon-silicon double bond // *Angewandte chemie*. 1987. Vol. 26. P. 1201–1211.
8. Leigh W., Boukherroub R., Kerst K. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond. Resonance, inductive, and steric effects of substituents at silicon on the reactivity of simple 1-methylsilenes // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120. P. 9504–9512.
9. Baines K. Brook silenes: inspiration for a generation // *Chemical communication*. 2013. Vol. 49. P. 6366–6369.
10. Morkin T., Leigh W. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond // *Accounts of Chemical Research*. 2001. Vol. 34. P. 129–136.
11. Owens T., Grinyer J., Leigh W. Direct detection of 1,1-diphenyl-2-neopentylsilene and the effects of solvent polarity on its reactivity with nucleophiles // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 2307–2318.
12. Shizuka H., Murata K., Aray Y. et al. Photolysis of cyclotetrasilanes // *Journal of the chemical society, Faraday transactions*. 1989. Vol. 85. P. 2369–2379.
13. Чернышев Е.А., Комаленкова Н.Г. Генерирование и реакции силенов в газовой фазе // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. С. 918–930.
14. Fischer R., Power P. π -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds involving heavier main group elements: developments in the new millennium // *Chemical reviews*. 2010. Vol. 110. P. 3877–3923.
15. Cheng M., Chu S. Bonding pattern continuum from covalent to dative carbon-silicon bonds for substituted silenes: a theoretical study // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 3746–3752.
16. Ottoson H. Zwitterionic Silenes: Interesting goals for synthesis? // *Chemistry – A European journal*. 2003. Vol. 9. P. 4144–4155.
17. El-Nahas A., Johansson M., Ottosson H. Reverse Si-C bond polarization as a means for stabilization of silabenzenes: a computational investigation // *Organometallics*. 2003. Vol. 22. P. 5556–5566.
18. Bendikov M., Quadt S., Rabin O. et al. Addition of nucleophiles to silenes. A theoretical study of the effect of substituents on their kinetic stability // *Organometallics*. 2002. Vol. 21. P. 3930–3939.
19. Pavelka L., Hanson M., Staroverov V. et al. Mechanism of the addition of alkynes to silenes and germenes: a density functional study // *Canadian journal of chemistry*. 2014. Vol. 93. P. 132–142.

20. Gaspar P., West R. Silylenes // *PATAI's chemistry of functional groups*. John Wiley&Sons, 1998. P. 2463–2568.
21. Kutzelnigg W. Chemical bonding in higher main group elements // *Angewandte chemie*. 1984. Vol. 23. P. 272–295.
22. Holthausen M., Koch W., Apeloig Y. Theory predicts triplet ground-state organic silylenes // *Journal of the American chemical society*. 1999. Vol. 121. P. 2623–2624.
23. Yoshida M., Tomaoki N. DFT study on triplet ground state silylenes revisited: the quest for the triplet silylene must go on // *Organometallics*. 2002. Vol. 21. P. 2587–2589.
24. Ayoubi-Chianeh M., Kassae M. Stable four-membered cyclosilylenes at theoretical levels // *Journal of the Chinese chemical society*. 2021. Vol. 68. P. 541–550.
25. Apeloig Y., Pauncz R., Karni M. et al. Why is methylene a ground state triplet while silylene is a ground state singlet? // *Organometallics*. 2003. Vol. 22. P. 3250–3256.
26. Ayoubi-Chianeh M. Theoretical study of new stable triplet silylenes // *Silicon*. 2022. Vol. 14. P. 8965–8969.
27. Kizhuvethath A., Mallikasseri J., Matthew J. Electronic effects of substituents on the reactivity of silenes: a computational analysis // *Structural chemistry*. 2024. Vol. 35. P. 119–133.
28. Reiter D., Holzner R., Porzelt A. et al. Disilene–silylene interconversion: a synthetically accessible acyclic bis(silyl)silylene // *Chemical reviews*. 2019. Vol. 141. P. 13536–13546.
29. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A. Rates of formation of silaethylene and the methyl and silyl radicals by the pyrolysis of methylsilane // *Theoretical foundations of chemical engineering*. 2024. Vol. 56. P. 554–559.
30. Maier G., Reisenauer H., Glatthaar J. Reactions of silicon atoms with methane and silane in solid argon: a matrix-spectroscopic study // *Chemistry – A European journal*. 2002. Vol. 8. P. 4383–4391.
31. Gordon M. The methylsilylene–silaethylene–silylcarbene isomerization // *Chemical physics letters*. 1978. Vol. 54. P. 9–13.
32. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Грунин А.А., Шавнев А.А. Структурная изомеризация системы «метилсилулен–силаэтилен–силуленкарбен» // *Труды ВИАМ*. 2023. № 9 (127). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40.
33. 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: 18.11.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.
34. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd ed. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2015. 335 p.
35. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.

References

1. Kablov E.N., Khmeleva K.M., Zavarzin S.V., Kozlov I.A., Lonskii S.L. The effect of heat treatment on the characteristics of aluminium-zinc coatings obtained by the cold spray method. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 07. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 01, 2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-78-91.
2. Kablov E.N., Shuldeshov 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.
3. Avakyan V.G., Guselnikov S.L., Guselnikov L.E. Classical planar doubly bonded Si-substituted silenes – a boundary system between olefins and heavier group 14 analogs geometric and electronic structures, rotational barriers about the Si=C double bond, and comparison with the analogs and isoelectronic phosphenes, further evidence against C-ylides of silicon. *Journal of organometallic chemistry*, 2003, vol. 686, pp. 257–271.

4. Gusel'nikov L., Nametkin N. Formation and properties of unstable intermediates containing multiple p-p bonded group 4B metals. *Chemical reviews*, 1979, vol. 79, pp. 529–577.
5. Brok A., Abdesaken F., Gutekunst B. et al. A solid silaethene: isolation and characterization. *Journal of the chemical society, chemical communications*, 1981, vol. 110, pp. 3877–3923.
6. West R. The disilenes: chemistry of silicon-silicon double bonds. *Pure apply chemistry*, 1984, vol. 56, pp. 163–173.
7. West R. Chemistry of the silicon-silicon double bond. *Angewandte chemie*, 1987, vol. 26, pp. 1201–1211.
8. Leigh W., Boukherroub R., Kerst K. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond. Resonance, inductive, and steric effects of substituents at silicon on the reactivity of simple 1-methylsilenes. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, vol. 120, pp. 9504–9512.
9. Baines K. Brook silenes: inspiration for a generation. *Chemical communication*, 2013, vol. 49, pp. 6366–6369.
10. Morkin T., Leigh W. Substituent effects on the reactivity of the silicon-carbon double bond. *Accounts of Chemical Research*, 2001, vol. 34, pp. 129–136.
11. Owens T., Grinyer J., Leigh W. Direct detection of 1,1-diphenyl-2-neopentylsilene and the effects of solvent polarity on its reactivity with nucleophiles. *Organometallics*, 2005, vol. 24, pp. 2307–2318.
12. Shizuka H., Murata K., Aray Y. et al. Photolysis of cyclotetrasilanes. *Journal of the chemical society, Faraday transactions*, 1989, vol. 85, pp. 2369–2379.
13. Chernyshev E.A., Komalenkova N.G. Generation and reactions of silenes in the gas phase. *Uspekhi khimii*, 1990, vol. 59, pp. 918–930.
14. Fischer R., Power P. π -Bonding and the lone pair effect in multiple bonds involving heavier main group elements: developments in the new millennium. *Chemical reviews*, 2010, vol. 110, pp. 3877–3923.
15. Cheng M., Chu S. Bonding pattern continuum from covalent to dative carbon-silicon bonds for substituted silenes: a theoretical study. *Organometallics*, 2005, vol. 24, pp. 3746–3752.
16. Ottoson H. Zwitterionic Silenes: Interesting goals for synthesis? *Chemistry – A European journal*, 2003, vol. 9, pp. 4144–4155.
17. El-Nahas A., Johansson M., Ottoson H. Reverse Si-C bond polarization as a means for stabilization of silabenzenes: a computational investigation. *Organometallics*, 2003, vol. 22, pp. 5556–5566.
18. Bendikov M., Quadt S., Rabin O. et al. Addition of nucleophiles to silenes. A theoretical study of the effect of substituents on their kinetic stability. *Organometallics*, 2002, vol. 21, pp. 3930–3939.
19. Pavelka L., Hanson M., Staroverov V. et al. Mechanism of the addition of alkynes to silenes and germenes: a density functional study. *Canadian journal of chemistry*, 2014, vol. 93, pp. 132–142.
20. Gaspar P., West R. Silylenes. *PATAI's chemistry of functional groups*. John Wiley&Sons, 1998, pp. 2463–2568.
21. Kutzelnigg W. Chemical bonding in higher main group elements. *Angewandte chemie*, 1984, vol. 23, pp. 272–295.
22. Holthausen M., Koch W., Apeloig Y. Theory predicts triplet ground-state organic silylenes. *Journal of the American chemical society*, 1999, vol. 121, pp. 2623–2624.
23. Yoshida M., Tomaoki N. DFT study on triplet ground state silylenes revisited: the quest for the triplet silylene must go on. *Organometallics*, 2002, vol. 21, pp. 2587–2589.
24. Ayoubi-Chianeh M., Kassae M. Stable four-membered cyclosilylenes at theoretical levels. *Journal of the Chinese chemical society*, 2021, vol. 68, pp. 541–550.
25. Apeloig Y., Pauncz R., Karni M. et al. Why is methylene a ground state triplet while silylene is a ground state singlet? *Organometallics*, 2003, vol. 22, pp. 3250–3256.
26. Ayoubi-Chianeh M. Theoretical study of new stable triplet silylenes. *Silicon*, 2022, vol. 14, pp. 8965–8969.
27. Kizhuvadath A., Mallikasserri J., Mattew J. Electronic effects of substituents on the reactivity of silenes: a computational analysis. *Structural chemistry*, 2024, vol. 35, pp. 119–133.

28. Reiter D., Holzner R., Porzelt A. et al. Disilene–silylene interconversion: a synthetically accessible acyclic bis(silyl)silylene. *Chemical reviews*, 2019, vol. 141, pp. 13536–13546.
29. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A. Rates of formation of silaethylene and the methyl and silyl radicals by the pyrolysis of methylsilane. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2024, vol. 56, pp. 554–559.
30. Maier G., Reisenauer H., Glatthaar J. Reactions of silicon atoms with methane and silane in solid argon: a matrix-spectroscopic study. *Chemistry – A European journal*, 2002, vol. 8, pp. 4383–4391.
31. Gordon M. The methylsilylene–silaethylene–silylcarbene isomerization. *Chemical physics letters*, 1978, vol. 54, pp. 9–13.
32. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Grunin A.A., Schavnev A.A. Structure isomerization of system «methylsilylene–silaethylene–silylcarbene». *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 18, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-32-40.
33. 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: November 18, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.
34. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd ed. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2015, 335 p.
35. Chorkendorf I., Naimantsvedreit H. *Modern catalysis and chemical kinetics*. Dolgoprudny: Intellekt, 2010, 504 p.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., 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 A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Andrey A. Shavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 09.01.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.01.2025.
 The article was submitted 09.01.2025; approved and accepted for publication after reviewing 13.01.2025.