

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАКЕТНЫХ ГОРЮЧИХ

© М.В.Савоськин, Л.М.Капкан, Г.Е.Вайман, А.Н.Вдовиченко,
О.А.Горкуненко, А.П.Ярошенко, А.Ф.Попов, А.Н.Машенко,
В.А.Ткачев, М.Л.Волошин, Ю.Ф.Потапов

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко
НАН Украины, Донецк
Государственное конструкторское бюро «Южное» им. М.К.Янгеля
Национального космического агентства Украины, Днепропетровск

Поступило в Редакцию 4 августа 2006 г.

Предложен подход к оперативному скринингу перспективных углеводородных ракетных горючих на основе расчета удельной тяги двигателя по данным квантово-химических расчетов их теплоты сгорания, обеспечивающий высокую точность независимо от состава и строения рассматриваемых соединений. В качестве перспективных ракетных горючих рассмотрены полициклические и каркасные углеводороды с малыми циклами.

Разработка новых углеводородных горючих для экологически чистых ракет является приоритетной областью исследований, так как использование высокоэнергетических горючих повышает полезную нагрузку ракет-носителей и делает их запуск экономически более эффективным.

Одним из подходов к увеличению эффективности углеводородных горючих является повышение их плотности за счет использования циклических и каркасных углеводородных соединений [1–7]. Получение таких горючих преимущественно основано на реакции гидрирования дициклопентадиена с последующей каталитической перегруппировкой продукта из эндо- в экзо-форму, что необходимо для понижения температуры плавления. При этом удалось получить горючие, например JP-10, RJ-4 и RJ-41, с плотностью $0.94 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. При использовании норборнана в качестве исходного соединения получено горючее RJ-5 с плотностью $1.08 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Еще одним путем повышения плотности является конденсация дициклопентадиена с производными адамантина, однако при этом существенно повышается температура плавления таких продуктов.

Для увеличения эффективности углеводородных ракетных горючих повышают теплоту их сгорания, в частности, путем использования структурно напряженных углеводородов, содержащих трех- и четырехчленные циклы [8]. Такие соединения за счет искажения валентных углов связей C–C в молекуле обладают существенно большими значениями энтальпии образования и соответственно большими значениями теплоты сгорания. Предложены ракетные горючие на основе 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропана [9] и дициклобутила [10–13], которые характеризу-

ются рекордно высокими значениями теплоты сгорания.

Использование в качестве ракетных горючих полициклических и каркасных углеводородов с малыми циклами может, по нашему мнению, обеспечить дальнейшее повышение энергетических характеристик ракетных двигателей за счет высокой плотности и повышенной теплоты сгорания таких горючих.

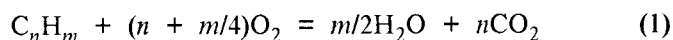
Поскольку работы по синтезу и определению характеристик новых горючих требуют значительных затрат, поиск таких соединений с заранее заданными свойствами целесообразно начинать с расчета соответствующих физико-химических характеристик. На современном уровне вычислительной техники расчетные методы квантовой химии позволяют провести быстрый скрининг потенциально перспективных соединений при несравнимо меньших затратах времени и средств, чем при экспериментальных исследованиях. При этом также легко могут быть рассчитаны характеристики труднодоступных и даже гипотетических веществ.

Различные эмпирические аддитивные схемы расчета теплоты сгорания требуют знания таких параметров молекул, как энергии связей или силовых постоянных. Особенно плохо аддитивные схемы работают при расчете соединений разных типов, например, при переходе от нормальных углеводородов к циклическим, в особенности с малыми циклами. Поэтому подобные расчеты не обладают универсальностью и точностью, которые необходимы для сопоставления параметров разнообразных по химической структуре соединений. Аналогичный недостаток характерен и для методов молекулярной механики.

Поскольку в такого рода расчетах речь идет о мак-

симальном изменении теплоты сгорания на уровне 10%, а в большинстве случаев 2–3%, единственным методом, обеспечивающим получение надежных и сопоставимых данных, является непосредственное вычисление теплоты сгорания с использованием квантово-химических расчетов в подходе *ab initio*.

Суммарное уравнение реакции горения углеводородного горючего в среде кислорода при стехиометрическом соотношении компонентов имеет вид



и соответствует реальному калориметрическому эксперименту. Хотя погрешность вычисления теплоты сгорания, как будет показано ниже, составляет 4–8 кДж·моль⁻¹, что несколько больше погрешности экспериментального определения, достигаемая точность расчетов вполне достаточна для сопоставления энергоемкости различных углеводородов.

Представленные в настоящей работе расчеты выполнены в подходе *ab initio* с помощью пакета программ GAMESS [14], который, в частности, позволяет вычислять полные энергии молекул, а также корреляционные и термодинамические поправки к ним. Полная оптимизация геометрии молекул проведена в рамках ограниченного метода Хартри–Фока (RHF) в базисе TZV(*d,p*) [15] с поляризационными *d*-функциями на атомах углерода и *p*-функциями на атомах водорода. Для определения термохимической поправки при температуре 25°C в том же приближении решали гармоническую колебательную задачу [16]. При геометрии молекулы, отвечающей минимуму полной энергии в базисе TZV(*d,p*), электронная корреляция учтена по теории возмущений Меллера и Плессе (MP2) [17, 18] в более широком базисе TZV(2*df*,2*p*). Оптимизация геометрии в данном базисе, как показали несколько пробных расчетов малых молекул, не приводит к существенному уменьшению полных энергий. Молекула кислорода в основном триплетном состоянии рассчитана ограниченным методом Хартри–Фока для открытой оболочки (ROHF), поправку MP2 на электронную корреляцию для этой молекулы определяли согласно [19]. Необходимые значения полной энергии с поправкой MP2, рассчитанные в базисе TZV(2*df*,2*p*) в атомных единицах энергии, составляют: для воды – 76.3204, углекислого газа – 188.3156 и кислорода – 150.1218 а.е. Термохимические поправки для их энтальпии при 25°C соответственно равны 70.43, 42.80 и 20.64 кДж·моль⁻¹.

Рассчитанные значения теплоты сгорания в среде кислорода различных по химическому строению насыщенных и нескольких непредельных углеводородов в газовой фазе представлены в таблице.

Для определения точности вычисления теплоты сго-

рания в рамках описанной выше схемы были рассчитаны полные энергии алифатических углеводородов, для которых указанные величины хорошо известны. Как следует из данных таблицы, относительные ошибки рассчитанных теплот сгорания гомологического ряда углеводородов (от метана до октана) находятся в пределах 0.12–0.37%. Существенно более высокая точность достигается для молекул, содержащих в своей структуре малые циклы. В этом случае ошибка не превышает 0.1% и, как правило, составляет 0.03–0.04%. Представленные экспериментальные значения теплоты сгорания веществ относятся к газовой фазе.

Отметим, что при сравнении энергоемкости различных соединений обычно приводится теплота сгорания, отнесенная к 1 г горючего, а не топлива, что может привести к неверным выводам при выборе наиболее эффективного горючего. Действительно, пусть за счет сжигания топлива массой *m* выделилось *Q* Дж теплоты. Тогда в пренебрежении теплотой диссоциации продуктов сгорания можно определить скорость их истечения *v* по закону сохранения энергии:

$$mv^2/2 = \eta Q, \quad (2)$$

где η – коэффициент полезного действия двигателя.

Откуда

$$v = \sqrt{2\eta H} \quad (3)$$

(формула Глушко), где

$$H = Q/m \quad (4)$$

теплота сгорания в расчете на единицу массы топлива (Дж·кг⁻¹), которая, как видно из формулы (3), главным образом и определяет скорость истечения, а значит, и тягу двигателя.















Если судить по удельной теплоте сгорания в расчете на 1 кг горючего *h*, наиболее эффективным горючим был бы метан (см. таблицу), в то время как ему соответствует довольно скромное значение *H*, фактически определяющее его энергетические характеристики при возможном использовании в качестве ракетного горючего.

Подчеркнем, что в формулу (3) входит теплота сгорания *H* в расчете на единицу массы топлива, т.е. суммарной массы горючего и окислителя. Между тем в литературе при сравнении энергоемкости различных соединений обычно приводится аналогичная величина *h*, отнесенная к 1 кг горючего, а не топлива, что может привести к неверным выводам при выборе наиболее эффективного горючего. Поясним это на простом примере. Так, при сгорании того же метана согласно уравнению

Расчетные значения теплоты сгорания углеводородов и удельной тяги двигателя

№ соединения	Углеводород	Формула	Теплота сгорания, кДж·моль ⁻¹		Удельная теплота сгорания, кДж·кг ⁻¹		Удельная тяга, ** с
			расчет	эксперимент *	горючего, h	топлива, H	
1	Метан	CH ₄	797	794 [20]	49657	9953	339.1
2	Этан	C ₂ H ₆	1423	1419 [21]	47312	10014	340.2
3	Пропан	C ₃ H ₈	2037	2040 [21]	46184	9978	339.6
4	Бутан	C ₄ H ₁₀	2650	2658 [22]	45595	9959	339.2
5	Октан	C ₈ H ₁₈	5106	5112 [20]	44696	9929	338.7
6	Дициклобутил		4911	4909	44561	10269	344.5
7	экзо-Тetraгидродициклопентадиен (JP-10)		5780	5770 [5]	42421	9893	338.1
8	Тетрацикло[3.3.1.0 ^{2,4} .0 ^{6,8}]нонан		5195	5193 [23]	43225	10305	345.1
9	α-Пинен		5893	5891 [24]	43253	10086	341.4
10	β-Пинен		5905	5899 [24]	43343	10108	341.8
11	Пинан		6024		43571	10003	340.0
12	Трицикло[5.2.0.0 ^{2,5}]нонан I ***		5347		43754	10240	344.0
13	Трицикло[5.2.0.0 ^{2,5}]нонан II ***		5332		43631	10211	343.5
14	Трицикло[5.2.0.0 ^{2,5}]нонан III ***		5544		45366	10617	350.3
15	Трицикло[4.1.0.0 ^{2,4}]гептан I ***		4113	4113 [25]	43682	10330	345.5
16	Трицикло[4.1.0.0 ^{2,4}]гептан II ***		4139		43957	10395	346.6
17	Трицикло[4.1.0.0 ^{2,4}]гептан III ***		4623		49096	11610	366.3
18	Трицикло[3.2.0.0 ^{2,4}]гептан I ***		4199		44595	10546	349.1
19	Трицикло[3.2.0.0 ^{2,4}]гептан II		4239		45020	10647	350.7
20	4,7,7-Триметилтрицикло[4.1.1.0 ^{2,4}]октан ****		6558		43644	10148	342.4
21	1,4,4-Триметилтрицикло[5.1.1.0 ^{3,5}]октан ****		6556		43629	10145	342.4
22	2,6-Диметилтрицикло[3.1.1.0 ^{3,6}]гептан		5384		44057	10311	345.2
23	Трицикло[3.3.1.0]нонан		5239		42870	10033	340.5
24	Трицикло[3.3.2.0]декан		5834		42825	9987	339.7

Продолжение таблицы

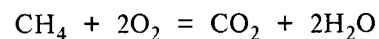
№ соединения	Углеводород	Формула	Теплота сгорания, кДж·моль ⁻¹		Удельная теплота сгорания, кДж·кг ⁻¹		Удельная тяга, ** с
			расчет	эксперимент *	горючего, <i>h</i>	топлива, <i>H</i>	
25	Бицикло[1.1.0]бутан		2520		46592	10954	355.8
26	Трицикло[2.1.0.0 ^{2,5}]пентан		3087		46699	11262	360.7
27	Бицикло[2.1.0]пентан		3089		45342	10574	349.5
28	Трицикло[3.1.0.0 ^{2,4}]гексан		3595		44864	10696	351.6
29	Призман		3646		46678	11462	363.9
30	Трицикло[3.1.0.0 ^{2,6}]гексан		3550		44301	10561	349.3
31	Квадрициклан		4050		43956	10655	350.9
32	Кубан		4733		45439	11158	363.9
33	Спиропентан		3115		45731	10664	351.0
34	Норборнан		4139		43040	9947	339.0
35	Норборнен		4043		42936	10154	342.5
36	Норборнаднен		3968		43065	10439	347.3
37	Нортрициклен		4023		42731	10105	341.7
38	Адамантан		5720		41986	9791	336.4

* Приведено к газовой фазе.

** Расчет по формуле Глушко (8) при η=0.556.

*** Жирными точками обозначены атомы водорода, находящиеся над плоскостью молекулы.

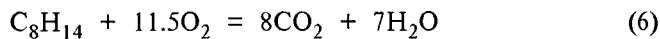
**** Из-за большого размера молекулы рассчитано в несколько менее точном базисе TZV(df,2p), что занижает удельную тягу примерно на 1 с.



на одну его массовую единицу приходится 3.9891 массовой единицы кислорода. Поэтому в случае полного сгорания метана в кислороде справедливо соотношение

$$H = h/(1 + 3.9891) = 49657/4.9891 = 9953 \text{ кДж·кг}^{-1}.$$

Аналогично при сгорании, например, дициклобутила



из уравнения (6) следует, что на одну массовую единицу дициклобутила приходится всего 3.339 единицы массы кислорода. Поэтому для дициклобутила

$$H \approx h/(1 + 3.339) = 44561/4.339 = 10269 \text{ кДж·кг}^{-1}.$$

Таким образом, хотя теплота сгорания *h* в расчете на 1 кг горючего у метана составляет 49 657 кДж·кг⁻¹, что существенно больше, чем у дициклобутила –

44 561 кДж·кг⁻¹, метан оказывается менее эффективным горючим, поскольку ему соответствует меньшее значение теплоты сгорания H в расчете на 1 кг топлива: 9953 кДж·кг⁻¹ против 10 269 для дициклобутила. Отметим, что приведенные здесь и далее рассуждения относятся только к стехиометрическому соотношению компонентов топлива – горючего и окислителя. На практике для достижения максимальной эффективности конкретного типа горючего используют оптимальное для него количество окислителя, которое определяется экспериментально и обычно существенно ниже стехиометрического. В этом случае предложенный подход к оценке эффективности ракетных горючих может быть использован в качестве предварительной оценки.

Пересчет удельной теплоты сгорания горючего h в удельную теплоту сгорания топлива H удобно проводить по формуле, являющейся следствием уравнения (1):

$$H = h(11.91 + x)/(43.66 + 8.936x), \quad (7)$$

где $x=m/n$ – отношение числа атомов водорода к числу атомов углерода в молекуле углеводородного горючего C_nH_m .

Из уравнения (7) следует важный вывод о том, что с убыванием доли атомов водорода x в горючем растет значение коэффициента пересчета при переходе от h к H . Таким образом, ракетное горючее с низким содержанием водорода может обладать большей удельной тягой, даже если ему соответствует относительно небольшая энергоемкость h в расчете на 1 кг углеводородного горючего.

Умножив скорость истечения газообразных продуктов сгорания v из формулы (3) на расход топлива (кг·с⁻¹), можно получить силу тяги в ньютонах. В литературе по ракетным двигателям принято использовать удельную тягу $p_{уд}$, т.е. силу тяги при расходе топлива 1 кг·с⁻¹, причем измерять ее в килограммах силы (кгс). В соответствии с этим формула (3) преобразуется к виду

$$p_{уд} = \frac{\sqrt{2\eta H}}{g}, \quad (8)$$

т.е. размерность величины $p_{уд}$ (с) (кгс·кг⁻¹·с) или в согласии с общепринятой практикой после «сокращения» кг с кг «секунда». Результаты расчета по формуле (8) приведены в таблице. Значение коэффициента полезного действия выбрано равным $\eta=0.556$ для совпадения рассчитанной и экспериментальной [10–12] удельной тяги дициклобутила и использовано для расчета удельной тяги всех остальных соединений, приведенных в таблице. Таким образом, параметр η выполняет роль калибровочного множителя, в первом приближении учитывающего нестехиомет-

рическое соотношение горючего и окислителя, частичную диссоциацию продуктов сгорания и др. Предполагается, что перечисленные факторы действуют на удельную тягу рассчитанных веществ примерно так же, как и в случае дициклобутила.

Приведенные в таблице значения удельной тяги для рассмотренных соединений находятся в диапазоне от 336.4 для адамантана до 366.3 с для одного из стереоизомеров трицикло[4.1.0.0^{2.4}]гептана III (№ 17). Отметим, что значения удельной тяги для адамантана и горючего JP-10 близки к значению удельной тяги керосина 337.9 с [10–12]. Использование содержащихся в скипидаре природных терпенов – α - и β -пинена обеспечивает повышение удельной тяги до уровня 341.4–341.8 с. Значения удельной тяги в интервале 345–350 с имеют, например, такие соединения, как 2,6-диметилтрицикло[3.1.1.0^{3.6}]гептан (№ 22), норборнодиен (№ 36), трицикло[3.1.0.0^{2.6}]гексан (№ 30) и бицикло[2.1.0]пентан (№ 27). Отметим, что тетрацикло[3.3.1.0^{2.40}6⁸]нонан (№ 8), предложенный в работе [23] в качестве перспективного авиационного горючего, по данным наших расчетов имеет значение удельной тяги 345.1 с, которое лишь незначительно превышает значение 344.5 с для дициклобутила.

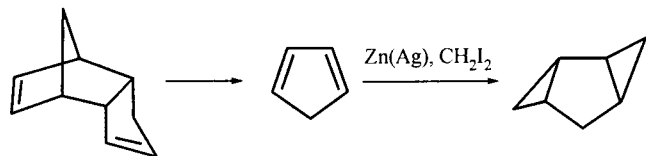
Близкие к рекордным значения удельной тяги (более 350 с) характерны для таких напряженных каркасных углеводородов, как квадрициклон (№ 31), спиропентан (№ 33), бицикло[1.1.0]бутан (№ 25), кубан (№ 32), трицикло[2.1.0.0^{2.5}]пентан (№ 26) и призматан (№ 29). Многие из соединений последней группы являются гипотетическими, т.е. не синтезированными до настоящего времени. Синтез остальных из перечисленных соединений крайне сложен и трудоемок и вряд ли в ближайшее время может быть реализован в промышленном масштабе. Кроме того, такие соединения характеризуются высокой симметрией молекул и как следствие должны иметь высокую температуру плавления и низкую температуру кипения и по этим параметрам, по-видимому, не будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к ракетным горючим.

Обращают на себя внимание три ряда стереомеров трицикло[3.2.0.0^{2.4}]гептана (№ 18, 19), трицикло[5.2.0.0^{2.5}]нонана (№ 12–14) и трицикло[4.1.0.0^{2.4}]гептана (№ 15–17). Как видно из данных таблицы, переход от «трансоидной» креслоподобной к «цисоидной» ванноподобной конфигурации молекулы повышает значение удельной тяги всего на 0.5–1.6 с. Поразительно, однако, что для «скошенной» конфигурации молекулы удельная тяга возрастает сразу на 6.8 с в случае трицикло[5.2.0.0^{2.5}]нонана III (№ 14) и даже на 20.8 с для трицикло[4.1.0.0^{2.4}]гептана III (№ 17) относительно соответствующих трансоидных структур. Отметим, что последнее соединение по зна-

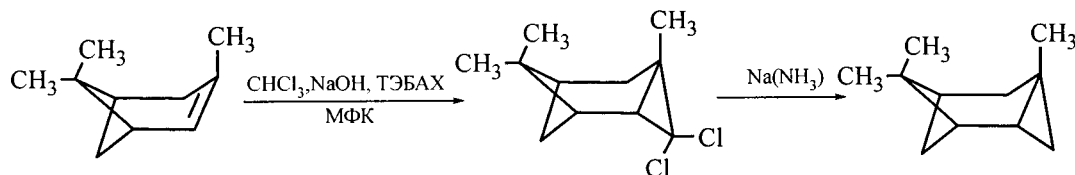
чению удельного импульса превосходит даже призманы (№ 29) и является абсолютным рекордсменом среди выбранных структур.

Анализ данных таблицы с учетом комплекса требований, предъявляемых к ракетным горючим (температуры плавления и кипения, плотность, вязкость, стабильность и др.), показывает, что наиболее перспективными для дальнейших экспериментальных исследований являются производные терпенов (№ 20, 21) и трициклопентаны (№ 15–17), тем более что сырье для их получения (живичный скипидар и циклопентадиен) дешево и доступно.

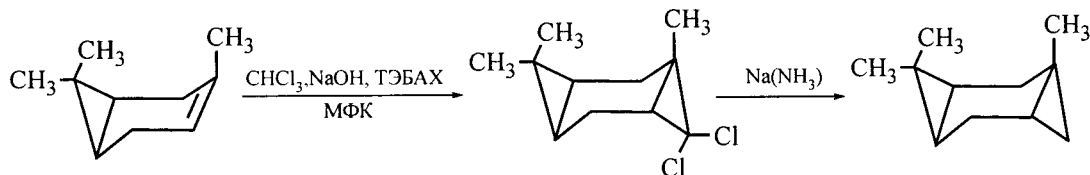
Для первичной оценки свойств потенциально перспективных горючих были синтезированы лабораторные образцы некоторых из них. Синтез трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана осуществлен по реакции Симмонса–Смита [26], применяемой для формирования трехчленных углеводородных циклов. Предварительно путем термической деполимеризации дициклопентадиена был получен циклопентадиен, который далее под воздействием иодистого метилена в присутствии посеребренной цинковой пыли гладко превращается в трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан:



По данным спектроскопии ЯМР ¹H продукт идентифицирован как трансoidalный стереомер трицикло-



а при использовании в качестве реагента карена – к 1,4,4-триметилтрицикло[5.1.0.0^{3,5}]октану (№ 21) с



Поскольку описанный двустадийный синтез с индивидуальными компонентами скипидара протекает очень гладко и с высоким выходом продуктов, была предпринята попытка использования в качестве исходного реагента живичного скипидара – сложной смеси природных терпенов. В результате такого синтеза получено горючее с плотностью 0.882 г·см⁻³, температурой замерзания ниже –90°C и закипающее при 186°C. Ожидаемый удельный импульс должен составлять 342–343 с.

[4.1.0.0^{2,4}]гептан I (№ 15) с расчетным значением удельной тяги 345.5 с. Полученное соединение обладает высокой плотностью 0.908 г·см⁻³ (0.8912 [25]), замерзает при температуре ниже –130°C и кипит при 104°C (103°C [25]). К сожалению, стереомеров (№ 16 и 17) в синтезированном образце не обнаружено.

По-видимому, целенаправленный синтез высоконапряженных стереоизомеров типа № 14 и 17 требует использования иного уровня препаративной органической химии. Возможно, такой синтез удастся осуществить при использовании координирующих матриц или катализаторов, которые позволили бы создать и сохранить необходимую напряженную стереохимическую конфигурацию.

Для химической модификации природных терпенов оказалось возможным применить двустадийную схему синтеза, включающую присоединение дихлоркарбена по двойной связи субстрата в условиях межфазного катализа (катализатор – триэтилбутиламмоний хлорид – ТЭБАХ) и последующее восстановительное дегалогенирование промежуточного продукта натрием в жидком аммиаке. Данная схема предпочтительнее реакции Симмонса–Смита из-за доступности реагентов и растворителей, а также высоких выходов и чистоты продуктов.

При использовании в качестве реагента α-пинена упомянутая схема ведет к 4,7,7-триметилтрицикло[4.1.1.0^{2,4}]октану (№ 20) с расчетным удельным импульсом 342.4 с:

таким же удельным импульсом:

Выводы

1. Показано, что расчет удельной тяги ракетного двигателя, основанный на квантово-химических расчетах теплоты сгорания углеводородных горючих, является эффективным подходом к их оперативному скринингу. Предложенный подход характеризуется высокой точностью в широком интервале составов и строения углеводородов.
2. Использование в качестве ракетных горючих по-

лициклических и каркасных углеводородов с малыми циклами может обеспечить дальнейшее повышение энергетических характеристик ракетных двигателей за счет высоких значений плотности и теплоты сгорания таких соединений.

3. Найдено, что энергетические характеристики напряженных полициклических углеводородов кардинальным образом зависят от их стерической конфигурации. Так, удельная тяга стереоизомеров трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана различается более чем на 20 с.

4. Путем присоединения карбенов по двойным связям природных терпенов и циклопентадиена синтезированы напряженные полициклические и каркасные углеводороды, предварительно отборанные по данным расчета. Полученные продукты обладают повышенным удельным импульсом и плотностью, а также удовлетворяют другим требованиям, предъявляемым к ракетным горючим.

Список литературы

- [1] *Burdette G.W.* // AIAA Pap. 1978. N 267. P. 1–6.
- [2] *Burdette G.W., Landert H.R., McCoy J.R.* // J. Energy. 1978. V. 5. N 2. P. 289–292.
- [3] *Бердем Г.В., Лэндер Г.Р., Маккой Дж.Р.* // Ракетная техника и космонавтика. 1978. Т. 16. № 11. С. 157–161.
- [4] *Winter F.H., James G.S.* // Acta Astronaut. 1995. V. 35. N 9–11. P. 677–698.
- [5] *Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. и др.* Химмотология ракетных и реактивных топлив. М.: Химия, 1987. 304 с.
- [6] *Большаков Г.Ф.* Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л.: Химия, 1983. 320 с.
- [7] *Chung H.S., Chen C.H.S., Kremer R.A. et al.* // Energy a. Fuels. 1999. V. 13. N 3. P. 641–649.
- [8] *Григорьев А.А., Флид В.Р., Белов А.П.* // Катализ и нефтехимия. 2001. № 8. С. 26–35.
- [9] Пат. 2233385 РФ, МКИ⁷ F 02 К 9/42. Топливо для жидкостных ракетных двигателей.
- [10] Пат. 2146334 РФ, МКИ⁷ F 02 К 9/42. Способ повышения удельного импульса жидкостного ракетного двигателя и ракетная двигательная установка для осуществления способа.
- [11] Заявка 00/06883 WO, МКИ⁷ F 02 К 9/80. Способ повышения удельного импульса жидкостного ракетного двигателя и ракетная двигательная установка для осуществления способа.
- [12] Пат. 6415596 США, МКИ⁷ F 02 К 9/72; НКИ 60/205. Method for increasing the specific impulse an liquid-propellant rocket engine and rocket power unit for realizing the same.
- [13] Пат. 2175212 РФ, МКИ⁷ C 07 C 13/28. Способ получения дициклобутила.
- [14] *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. N 5. P. 1347–1365.
- [15] *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 2. P. 716–723.
- [16] *Boatz J.A., Gordon M.S.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. N 5. P. 1819–1826.
- [17] *Moller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. V. 46. N 7. P. 618–622.
- [18] *Pople J.A., Binkley J.S., Seeger R.* // Int. J. Quantum Chem. Symp. 1976. V. 10. P. 1–19.
- [19] *Lee T.J., Jayatilaka D.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 201. N 1–4. P. 1–10.
- [20] Химическая энциклопедия. Т. 3 / Под ред. И.Л.Кнунянца. М.: Большая Рос. энцикл., 1992. 639 с.
- [21] *Никольский Б.П.* Справочник химика. Т. 1. Общие сведения: Строение веществ: Свойства важнейших веществ: Лабораторная техника. М.; Л.: Химия, 1962. 1072 с.
- [22] Химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И.Л.Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1988. 623 с.
- [23] *Большаков Г.Ф.* // Вопр. авиац. химмотол. (Киев). 1980. С. 59–61.
- [24] *Hawkins J.E., Eriksen W.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N 10. P. 2669–2671.
- [25] *Пименова С.М., Фогель Л., Козина М.П. и др.* // ЖОХ. 1974. Т. 44. № 6. С. 1383–1385.
- [26] *Wittig G., Winberg F.* // Chem. Ber. 1964. Bd 97. N 8. S. 2146–2164.