

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

 $B(CH_3)_3$, $B(C_2H_5)_3$, $B_2(CH_3)_6$ И $B_2(C_2H_5)_6$ *Г. А. Поскрёбышев¹, С. М. Фролов²

Аннотация: С помощью трех квантово-химических приближений (M06-2X/6-311++G(d,p), CBSQB3 и G3B3) рассчитаны стандартные энтальпии атомизации и термодинамические свойства мономеров и димеров двух пирофорных борорганических соединений, а именно: $B(CH_3)_3$ (триметилбор, ТМБ) и $B_2(CH_3)_6$ (димер ТМБ, ДТМБ), $B(C_2H_5)_3$ (триэтилбор, ТЭБ) и $B_2(C_2H_5)_6$ (димер ТЭБ, ДТЭБ). Установлено, что значения стандартной энтальпии образования мономеров ТМБ и ТЭБ ($\Delta_f H^\circ(B(CH_3)_3)_3 = -111,3$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(B(C_2H_5)_3)_3 = -145,4$ кДж/моль), рассчитанные с использованием G3B3 приближения, наилучшим образом согласуются с литературными экспериментальными данными, находясь в пределах точности измерений: различие между рассчитанными и измеренными значениями составило 15 кДж/моль. Для ДТМБ и ДТЭБ значения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(B_2(CH_3)_6) = -180 \pm 30$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(B_2(C_2H_5)_6) = -219 \pm 30$ кДж/моль) и их температурные зависимости получены впервые. Температурные зависимости $\Delta_{r1} G^\circ$ и $\Delta_{r2} G^\circ$ реакций диссоциации ДТМБ и ДТЭБ соответственно указывают на практически полную диссоциацию димеров даже при $T < 300$ К. Как следствие, можно констатировать, что вклад димера в теплоту сгорания ТМБ и ТЭБ пренебрежимо мал.

Ключевые слова: триметилбор; триэтилбор; димер; стандартная энтальпия образования; CBSQB3; G3B3; M062X

DOI: 10.30826/CE25180408

EDN: HYYPUH

Литература

1. *Бырдin К. А., Фролов С. М., Стороженко П. А., Гусейнов Ш. Л.* Детонационная способность бор- и алюминий-содержащих соединений в воздухе, воде и диоксиде углерода // *Горение и взрыв*, 2023. Т. 16. № 2. С. 50–70. doi: 10.30826/CE23160205.
2. *Byrdin K. A., Frolov S. M., Storozhenko P. A., Guseinov S. L.* Thermochemical study of the detonation properties of boron- and aluminum-containing compounds in air and water // *Shock Waves*, 2023. Vol. 33. P. 501–520. doi: 10.1007/s00193-023-01150-5.
3. *Johnson W. H., Kilday M. V., Prosen E. J.* Heats of combustion and formation of trimethylborane, triethylborane, and tri-nbutylborane // *J. Res. NBS A Phys. Ch.*, 1961. Vol. 65A. P. 215–219.
4. *Zhao Y., Truhlar D. G.* The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.*, 2008. Vol. 120. P. 215.
5. *Montgomery J. A., Jr., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A.* A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method // *J. Chem. Phys.*, 2000. Vol. 112. P. 6532–6542.
6. *Baboul A. G., Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K.* Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies // *J. Chem. Phys.*, 1999. Vol. 110. P. 7650–7657.
7. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cosci M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J.* Gaussian 16w, Revision C.01. — Wallingford, CT, USA: Gaussian, Inc., 2016.
8. *Kashinski D. O., Chase G. M., Nelson R. G., Di Nallo O. E., Scales A. N., VanderLey D. L., Byrs E. F. C.* Harmonic vibrational frequencies: Approximate global scaling factors for TPSS, M06, and M11 functional families using several common basis sets // *J. Phys. Chem. A.*, 2017. Vol. 121. No. 11. P. 2265–2273.

* Работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ «Химическая физика окисления, горения и взрыва», регистрационный № 1024040200065-4, и имела бюджетное финансирование.

¹ Институт энергетических проблем химической физики им. В. Л. Тальрозе, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, gposkr@chph.ras.ru

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

9. Mokrushin V., Bedanov V., Tsang W., Zachariah M. R., Knyazev V. D., McGivern W. S. ChemRate. A tool for RRKM / Master Equation Modeling. Version 1.5.10. — NIST, 2011.
10. Крупнов А. А., Погосбекян М. Ю. Термодинамические свойства изомеров триэтилалюминия // Горение и взрыв, 2022. Т. 15. № 4. С. 112–122.
11. Поскрёбышев Г. А., Фролов С. М. Термодинамические свойства мономера и димера триэтилалюминия // Горение и взрыв, 2025. Т. 18. № 3. С. 71–83. doi: 10.30826/CE25180308.
12. Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. CODATA key values for thermodynamics. — New York, NY, USA: Hemisphere Publishing Corp., 1984.
13. Poskrebyshv G. A. 2022.?? The corrected values of $\Delta_r H^\circ(C_a H_b O_d, a \leq 16)$ of atomization of the aromatic compounds and their uncertainties determined using several quantum mechanical approaches // *ChemistrySelect*, Vol. 7. P. e202104502. doi: 10.1002/slct.202104502.
14. Poskrebyshv G. A. Mechanism and thermochemistry of radical driven partial oxidation of *p*-benzylphenol // *ChemistrySelect*, 2023. Vol. 8. P. e202301579. doi: 10.1002/slct.202301579.
15. Poskrebyshv G. A. Determination of standard enthalpies of formation of organic peroxides using calibration dependencies // *ChemistrySelect*, 2023. Vol. 9. P. E202304994.
16. Pittam D. A., Pilcher G. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 8. Methane, ethane, propane, *n*-butane and 2-methylpropane // *J. Chem. Soc. Farad. T. 1*, 1972. Vol. 68. P. 2224–2229.
17. Manion J. A. Evaluated enthalpies of formation of the stable closed shell C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002. Vol. 31. No. 1. P. 123–172. doi: 10.1063/1.1420703.
18. Chase M. W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical tables. 4th edition. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998. Monograph 9. 60 p.
19. Poskrebyshv G. A. The CBS values of $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ and $S_{298.15}^\circ$ of the phenoxy radicals, formed by abstraction of H atom from the components of surrogate bio-oil // *Comput. Theor. Chem.*, 2019. Vol. 1169. P. 112625.

Поступила в редакцию 22.04.2025

После доработки 29.07.2025

Принята к публикации 25.08.2025