

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМЕРА И ДИМЕРА ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ*

Г. А. Поскрёбышев¹, С. М. Фролов²

Аннотация: С помощью молекулярного моделирования рассчитаны значения энтальпии образования мономеров и димеров триэтилалюминия (ТЭА) $\Delta_f H^\circ(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3) = -65,1 \pm 14$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6) = -211 \pm 18$ кДж/моль и триметилалюминия (ТМА) $\Delta_f H^\circ(\text{Al}(\text{CH}_3)_3) = -58,5 \pm 14$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6) = -196,7 \pm 18$ кДж/моль. Установлено, что с учетом возможных ошибок расчета образование димера ТЭА ($\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$) можно ожидать при $T \leq 400$ К. Рассчитанная величина теплоты сгорания мономера ТЭА в кислороде (воздухе) $\Delta_{r,1} H^\circ (= -9894,5$ кДж/моль) хорошо согласуется с предыдущими оценками. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических свойств мономера и димера ТЭА в диапазоне температур от 0 до 4000 К.

Ключевые слова: пирофорное горючее; триэтилалюминий; триметилалюминий; мономер; димер; стандартная энтальпия образования; M062X; CBSQB3; G3B3

DOI: 10.30826/CE25180308

EDN: BYVLDU

Литература

1. Handling Chemicals Safely. Dutch Association of Safety Experts, Dutch Chemical Industry Association, Dutch Safety Institute, 1980. P. 929.
2. Бырдин 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. EDN: DUZAPT.
3. 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.
4. Фролов С. М., Шамшин И. О., Бырдин К. А., Авдеев К. А., Аксёнов В. С., Стороженко П. А., Гусейнов Ш. Л. Усиление ударной волны в двухфазной смеси перегретого водяного пара и триэтилалюминия // Докл. Российской акад. наук. Физика, технические науки, 2024. Т. 518. С. 17–22. doi: 10.31857/S2686740024050034.
5. Фролов С. М., Шамшин И. О., Бырдин К. А., Авдеев К. А., Аксёнов В. С., Стороженко П. А., Гусейнов Ш. Л. Переход ударной волны в детонацию в двухфазной смеси жидкого триэтилалюминия с перегретым паром // Горение и взрыв, 2025. Т. 18. № 1. С. 63–74. doi: 10.30826/CE25180107.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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., Cossi 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.

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

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

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; Федеральное государственное автономное учреждение «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», smfrol@chph.ras.ru

10. *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, M062X, and M11 functional families using several common basis sets // *J. Phys. Chem. A.*, 2017. Vol. 121. P. 2265–2273.
11. *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.
12. *Крупнов А. А., Погосбекян М. Ю.* Термодинамические свойства изомеров триэтилалюминия // *Горение и взрыв*, 2022. Т. 15. № 4. С. 112–122.
13. *Крупнов А. А., Погосбекян М. Ю.* Энергетические и структурные характеристики начальной стадии самовоспламенения триэтилалюминия в воздухе // *Горение и взрыв*, 2021. Т. 14. № 4. С. 91–95.
14. *Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A.* CODATA key values for thermodynamics. — New York, NY, USA: Hemisphere Publishing Corp., 1984.
15. *Afeefy H. Y., Liebman J. F., Stein S. E.* Neutral Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard. — Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology, 2025. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
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. P. 123–172. doi: 10.1063/1.1420703.
18. *Poskrebyshv G. A.* 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*, 2022. Vol. 7. P. e202104502. doi: 10.1002/slct.202104502.
19. *Poskrebyshv G. A.* Mechanism and thermochemistry of radical driven partial chain oxidation of *p*-benzylphenol // *ChemistrySelect*, 2023. Vol. 8. P. e202301579. doi: 10.1002/slct.202301579.
20. *Poskrebyshv G. A.* The standard thermochemical properties of the *p*-benzylphenol and dimethyl phthalate, and their temperature dependencies // *Comput. Theor. Chem.*, 2021. Vol. 1197. 113146.
21. *Кузнецов Н. М., Фролов С. М., Стороженко П. А.* Расчет стандартной энтальпии образования и теплоты полного сгорания триэтилалюминия в водяном паре и в воздухе // *Горение и взрыв*, 2019. Т. 12. № 2. С. 10–13. doi: 10.30826/CE19120202. EDN: CUWJBK.
22. *Frolov S. M., Basevich V. Y., Belyaev A. A., Shamshin I. O., Aksenov V. S., Frolov F. S., Storozhenko P. A., Guseinov S. L.* Kinetic model and experiment for self-ignition of triethylaluminum and triethylborane droplets in air // *Micromachines*, 2022. Vol. 13. P. 2033. doi: 10.3390/mi13112033.

Поступила в редакцию 10.02.2025

После доработки 20.06.2025

Принята к публикации 23.06.2025