

Научная статья

УДК 546.271+546.171.7+547.874

DOI: 10.37102/0869-7698\_2023\_232\_06\_8

EDN: IJUMEW

## Термические и термодинамические свойства гидрата додекагидро-клозо-додекабората 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триамина

В.И. Салдин✉, Л.Н. Игнатьева, В.А. Машенко, В.В. Суховой, Ю.В. Марченко

*Виталий Иванович Салдин*

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

vitaliy.saldin.52@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8155-195X>

*Лидия Николаевна Игнатьева*

доктор химических наук, заведующая лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ignatieva@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

*Вадим Анатольевич Машенко*

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mba1111@mail.ru

*Василий Викторович Суховой*

кандидат химических наук, научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sukhov-1@mail.ru

*Юрий Владимирович Марченко*

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

gor\_dvo@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

**Аннотация.** Прямым сжиганием в калориметре KL-5 определена удельная теплота сгорания гидрата додекагидро-клозо-додекабората 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триамина, из которой рассчитаны его стандартные энтальпии сгорания (–14606 кДж/моль) и образования (–797 кДж/моль). С привлечением ДСК, ТГ, РФА, ИК и ХМС установлено, что на первой стадии термораспада  $(C_4H_7N_5H)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$  (265–290 °С) выделяется ацетонитрил,

в результате горения которого может развиваться температура до 4700 °С. В условиях калориметрической бомбы (высокое давление кислорода и температура) это вызывает полное сгорание продуктов полураспада  $(C_4H_7N_5H)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$  без образования В–С–N-содержащих остатков. Обсуждается важность учета влияния состава продуктов сгорания соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  на точность расчета их термодинамических характеристик.

**Ключевые слова:** термические исследования, бомбовая калориметрия, энтальпии сгорания и образования, гидрат додекагидро-*клозо*-додекабората 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина

**Для цитирования:** Салдин В.И., Игнатьева Л.Н., Мащенко В.А., Суховой В.В., Марченко Ю.В. Термические и термодинамические свойства гидрата додекагидро-*клозо*-додекабората 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С. 92–104. [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_232\\_06\\_8](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_8).

**Финансирование.** Статья подготовлена в рамках госзадания ИХ ДВО РАН, номер темы FWFN (205)-2022-0003.

Original article

## Thermic and thermodynamic properties of 2,4-diamine-6-methyl-1,3,5-triazine dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrate

V.I. Saldin, L.N. Ignatieva, V.A. Mashchenko, V.V. Sukhovey,  
Yu.V. Marchenko

*Vitaliy I. Saldin*

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
[vitaliy.saldin.52@bk.ru](mailto:vitaliy.saldin.52@bk.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-8155-195X>

*Lidia N. Ignatieva*

Doctor of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
[ignatieva@ich.dvo.ru](mailto:ignatieva@ich.dvo.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

*Vadim A. Mashchenko*

Junior Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
[mba1111@mail.ru](mailto:mba1111@mail.ru)

*Vasiliy V. Sukhovey*

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
[sukhov-1@mail.ru](mailto:sukhov-1@mail.ru)

*Yury V. Marchenko*

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

**Abstract.** By direct combustion in the KL-5 calorimeter, the specific heat of combustion of 2,4-diamine-6-methyl-1,3,5-triazine dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrate was determined, from which its standard enthalpies of combustion (–14606 kJ/mol) and formations (–797 kJ/mol) were calculated. Using DSC, TG, X-ray, IR and CMS, it was found that at the first stage of the thermal decomposition of  $(C_4H_7N_5H)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$  (265–290 °C), acetonitrile is released, and as a result of its combustion the temperature up to 4700 °C can develop. Under the conditions of a calorimetric bomb (high oxygen pressure and temperature), this causes complete combustion of the half-life products of  $(C_4H_7N_5H)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$  without the formation of B–C–N-containing residues. The importance of taking into account the composition of the combustion products of the  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  anion compounds for the accuracy of calculating their thermodynamic characteristics is discussed.

**Keywords:** thermic study, bomb calorimetry, enthalpies of combustion and formation, 2,4-diamine-6-methyl-1,3,5-triazine dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrate

**For citation:** Saldin V.I., Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Sukhovoy V.V., Marchenko Yu.V. Thermic and thermodynamic properties of 2,4-diamine-6-methyl-1,3,5-triazine dodecahydro-*closo*-dodecaborate hydrate. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;(6):92-104. (In Russ.). [http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698\\_2023\\_232\\_06\\_8](http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_8).

**Funding.** The article was prepared within the framework of the budget topic FWFN (205)-2022-0003 of the state task of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

## Введение

Химия бороводородов, особенно соединений, содержащих в своем составе полиэдрические боргидридные анионы, активно развивается в связи с перспективностью их практического применения в различных областях жизнедеятельности человека [1–7]. Не ослабевает к ним интерес и как к энергоемким соединениям. Особое внимание уделяется сочетанию додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  с насыщенными азотом гетероциклическими соединениями [8, 9]. Известен ряд работ [10–16], в которых определены термические и термодинамические характеристики подобного рода соединений, позволяющие говорить о хороших перспективах их применения в качестве энергоемких компонентов различных составов. Однако таких работ по сравнению с огромным числом соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  относительно мало. Наличие обширной базы по термодинамическим свойствам додекагидро-*клозо*-додекаборатов позволит расчетными методами оценивать перспективность новых соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в качестве энергоемких компонентов на стадии их молекулярного дизайна, а также возможность проведения тех или иных реакций с их участием (обменных, окислительно-восстановительных и др.).

Целью работы является исследование термических свойств, определение энтальпий сгорания и образования гидрата додекагидро-*клозо*-додекабората 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина  $(C_4H_7N_5H)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$  его прямым сжиганием в калориметрической бомбе. Предлагаемое исследование направлено на пополнение сведений о термических и термодинамических свойствах соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

## Экспериментальная часть

**Синтез  $(C_4H_7N_5H)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$  (I).** Аналогично синтезу додекагидро-*клозо*-додекабората меламина\* водную дисперсию исходных реагентов:  $C_4H_7N_5$  и додекагидро-*клозо*-додекаборатную кислоту  $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ , взятых в мольном соотношении 2 : 1, перемешивали в течение 1 сут. при 60 °С до установления нейтральной реакции раствора. После охлаждения тонкокристаллический осадок отделяли фильтрованием и сушили при 100 °С до постоянного веса. Выход I составлял 99,0 %, чистота, определенная по содержанию аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  – 99,0 масс. %.

Для получения кислоты проводили пиролиз смеси  $NaBH_4-KBF_4$  [17] с последующим выделением аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  из реакционного продукта в виде хитозановой соли [18], щелочной обработкой которой получали  $K_2B_{12}H_{12}$ , а затем  $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$  посредством катионно-обменного процесса на смоле КУ-2.

Содержания углерода, азота и водорода определяли методом высокотемпературного сжигания на элементном анализаторе EuroVector-EA3000 (Италия) с использованием в качестве стандарта цистеина.

Определение аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в додекагидро-*клозо*-додекаборатах проводили его осаждением азотнокислым серебром в виде  $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$  [19].

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометрах ДРОН-3 и D8 ADVANCE по методу Брегга–Брентано ( $\lambda CuK_\alpha$ ).

ИК спектры регистрировались с помощью вакуумируемого ИК-Фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы BRUKER методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке НПВО BRUKER Platinum A225 ATR-Einheit (Германия) с алмазным оптическим элементом в диапазоне 350–4000  $cm^{-1}$ . Для преобразования в спектры поглощения спектры НПВО подвергали математической обработке с использованием стандартных программ OPUS, входящих в программное обеспечение прибора. Образцы для регистрации готовились в виде суспензий порошков в вазелиновом масле и в таблетках с KBr.

Калориметрические исследования соединений проводили на установке DSC-204-F1 Phoenix® фирмы NETZSCH (Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 18–450 °С в атмосфере аргона. Мелкодисперсные образцы помещали в контейнер из алюминиевой фольги, масса образцов составляла от 10 до 15 мг. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К.

Содержание воды и весовые изменения при нагревании соединений определяли с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур 30–900 °С в режиме нагревания со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в платиновый или корундовый тигель. Масса образцов составляла 20–30 мг.

Исследование продуктов термического разложения проводили методом пиролитической газовой хроматомасс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС). Анализ выполняли на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 (Япония) с пиролитической приставкой Frontier Lab Py-2020iD. Образцы массой ~0,1 мкг вводили в камеру пиролизера, нагретую до 400 и 600 °С, в специальных одноразовых капсулах. Разделение продуктов пиролиза проводили на капиллярной колонке Ultra

\* Полугидрат додекагидро-*клозо*-додекабората меламина и способ его получения: пат. 2617778 РФ / В.И. Салдин, В.В. Суховой; опублик. 26.04.2017, Бюл. № 12.

ALLOY-5 (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки фазы – 0,25 мкм) при программировании температуры от 40 (3 мин) до 320 °С, скорость подъема температуры 20 °С/мин, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура инжектора 300 °С, делитель потока 1:60. Температура интерфейса 280 °С и ионного источника 260 °С, напряжение на детекторе 1,3 кВ, диапазон масс 29–850 м/з. Для идентификации компонентов проб пользовались библиотеками масс-спектров Wiley 11 и NIST 11.

Определение удельной энтальпии сгорания **I** производилось методом бомбовой калориметрии с использованием калориметра KL-5 (Польша) по приложенной к нему инструкции. Процедура и условия проведения экспериментов стандартные: давление кислорода в бомбе 2–4 МПа;  $V = \text{const}$ ; масса сжигаемого образца 0,8–1,0 г. Для определения водного эквивалента калориметра использовали эталонную бензойную кислоту марки К-1. Ее теплота сгорания по паспортным данным Института метрологии им. Д.И. Менделеева определена с точностью 0,02 %. Из полученной величины удельной энтальпии сгорания рассчитывали стандартные энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ ) и образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) **I**.

### Обсуждение результатов

Образование **I** помимо результатов элементного анализа подтверждается рядом физико-химических методов исследования.

Так, сравнение рентгенограмм исходного  $C_4H_7N_5$  (рис. 1, а) и **I** (рис. 1, б) четко показывает образование новой кристаллической фазы. Однако в отличие от исходного  $C_4H_7N_5$  соединение **I** обладает заметной аморфностью, что видно по диффузному гало на его рентгенограмме.

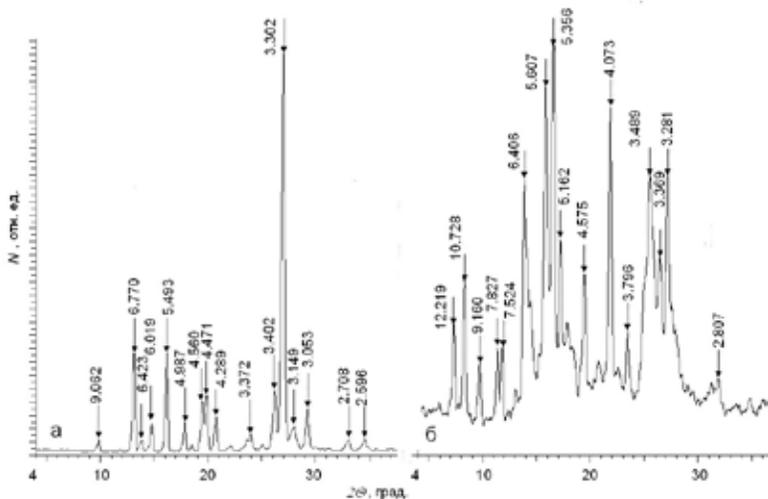


Рис. 1. Рентгенограммы исходного  $C_4H_7N_5$  (а) и **I** (б)

Анализ ИК спектров исходного  $C_4H_7N_5$  (рис. 2, 1) и **I** (рис. 2, 2) также подтверждает образование нового соединения. В ИК спектре **I** появляется интенсивная полоса при  $2484 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, 2), согласно [1–3] характеризующая валентные колебания В–Н-связи  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  аниона. Эта полоса отсутствует в ИК спектре  $C_4H_7N_5$

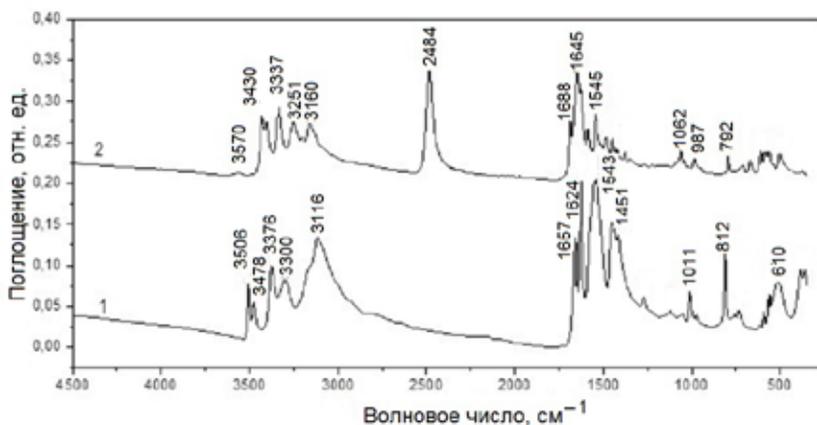


Рис. 2. ИК спектры исходного  $C_4H_7N_5$  (I) и I (2)

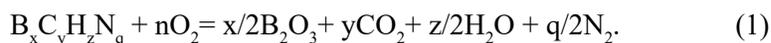
(рис. 2, I). Наличие в структуре I кристаллогидратной воды подтверждается присутствием в его ИК спектре полосы при  $3570\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям O–H в молекуле воды. В ИК спектре  $C_4H_7N_5$ , как и ожидалось, эта полоса отсутствует. Заметные изменения ИК спектра в области  $3520\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания N–H [20], могут быть связаны с протонированием триазина. В частности, смещение полосы при  $1657\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область ИК спектра ( $1688\text{ см}^{-1}$ ) согласно данным [21] говорит о протонировании триазина по кольцевому атому азота.

Опыты по сжиганию I, представленные в таблице, по результатам 5 экспериментов приводят к значению теплоты сгорания  $\Delta_c U$ , равному в среднем  $-14577\text{ кДж/моль}$ .

Данные экспериментов по сжиганию  $(C_4H_7N_5 \cdot H_2O)_2 \cdot [B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$

| № п/п   | Навеска, г | $-Q_c$ , Дж | $-\Delta_c U$ , Дж/г (кДж/моль) | $p$ , МПа |
|---------|------------|-------------|---------------------------------|-----------|
| 1       | 0,7653     | 28163       | 36800 (14506)                   | 3,2       |
| 2       | 0,7128     | 26351       | 36968 (14572)                   | 3,5       |
| 3       | 0,7911     | 29444       | 37219 (14671)                   | 3,7       |
| 4       | 0,8015     | 29697       | 37052 (14605)                   | 3,6       |
| 5       | 0,7516     | 28087       | 36884 (14539)                   | 3,5       |
| Среднее |            |             | 36981 (14577)                   |           |

Для расчета стандартных энтальпий сгорания и образования I надо знать уравнение, по которому оно сгорает. В ряде работ [10, 12, 13] для расчета этих термодинамических характеристик принимают уравнение, учитывающее сгорание элементов, входящих в состав соединения, до их оксидов и азота:



Однако исследование твердых остатков, образующихся в калориметрической бомбе после сгорания додекагидро-клозо-додекаборатов хитозана [11], уротропина [14], а позднее бис(гуанидина), бис(аминотетразола) [16], показали, что они представляют собой борную кислоту  $H_3BO_3$  с примесью метаборной кислоты  $HBO_2$  [16]. Авторами работ [11, 14, 16] предположено, что образование  $H_3BO_3$

можно объяснить вторичным взаимодействием воды с борным ангидридом  $B_2O_3$ , т.е. его гидратацией:



При соотношении воды к  $B_2O_3$  меньшем чем 3 : 1 в первую очередь должно идти образование менее гидратированной формы борного ангидрида – метаборной кислоты [16]:



Вода, оставшаяся после образования  $HBO_2$ , переводит ее в ортоборную кислоту:



Исходя из вышеизложенного, в результате сгорания I первично должен образоваться следующий набор продуктов:



С учетом вторичных взаимодействий с образованием борных кислот уравнение примет следующий вид:



Вместе с тем, как отмечалось в работах [11, 14, 22], в результате сгорания исследуемых соединений обнаружено образование азотной кислоты. По данным [22] около 10 % азота, содержащегося в сжигаемых навесках аминокоборанов, окислялось до азотной кислоты. Это вполне возможно. Так, теплота, выделяющаяся при образовании азотной кислоты при расходе 1 моля воды согласно уравнению



равна  $-62,4$  кДж. (Термодинамические данные, используемые в работе, для всех расчетов взяты из справочника [23].) Аналогично при расходе 1 моля воды на реакцию с борным ангидридом согласно уравнению (3) выделяется  $-19,4$  кДж. Из этого следует, что образование азотной кислоты термодинамически более выгодно, чем образование борных кислот. Однако известно, что прямая реакция между газообразными азотом и кислородом возможна только при очень высокой температуре ( $2000$  °С) в электрической дуге или молнии при грозе. Чем более длителен процесс горения вещества и выше температура, развиваемая при этом, тем выше выход азотной кислоты. Возможно, этот случай и реализуется при сгорании аминокоборанов [22].

Другим фактором, влияющим на точность определения термодинамических характеристик веществ, является полнота их сгорания. В работах [11, 14, 16, 22] отмечается, что в продуктах сгорания исследуемых соединений были обнаружены темные оплавленные частицы, которые после отмывки горячей водой от борной кислоты рассыпались в черный порошок. По данным физико-химических исследований (РФА, ИК, РФЭС) они представляют собой смесь графитизированного углерода, нитрида бора и сложных полимерных структур, включающих неупорядоченно расположенные икосаэдры  $B_{12}$ , пространственно связанные межикосаэдрическими атомами азота, углерода или бора. Как отмечают многие исследователи, неполнота окисления соединений, содержащих в своем составе бор, связана с

тем, что образующиеся при их горении тугоплавкие боркислородные соединения создают защитный слой на поверхности частиц, блокируя подход кислорода к их ядру.

В проведенных нами экспериментах по сжиганию **I** после вскрытия калориметрической бомбы обнаружены остатки в виде обильного рыхлого инея. По данным РФА и ИК спектроскопических исследований они представляют собой ортоборную кислоту  $H_3BO_3$  с примесью метаборной  $HBO_2$ , образующихся в результате вторичных взаимодействий. Напротив, при сгорании эталонной бензойной кислоты вода видна в виде росы на стенках бомбы. Это не наблюдается при сгорании **I**, что подтверждает ее взаимодействие с борным ангидридом согласно уравнению (6).

Для выяснения причин полноты сгорания **I** проведено исследование его термических свойств.

Как следует из анализа ДСК- и ТГ-кривых **I** (рис. 3), потеря массы в районе 20–89 °С связана с удалением адсорбированной воды, сопровождающимся эндотермическим эффектом. В интервале 89–230 °С, по-видимому, идет удаление кристаллогидратной воды. В интервале 230–285 °С происходит резкая потеря массы образца. По виду ДСК-кривой (рис. 3, б) можно предположить, что выше 256 °С начинается эндотермичное плавление **I** с его последующим экзотермическим разложением. Это подтверждается видом продукта отжига **I** при 280 °С, представляющего собой объемный хрупкий вспененный расплав желто-коричневого цвета.

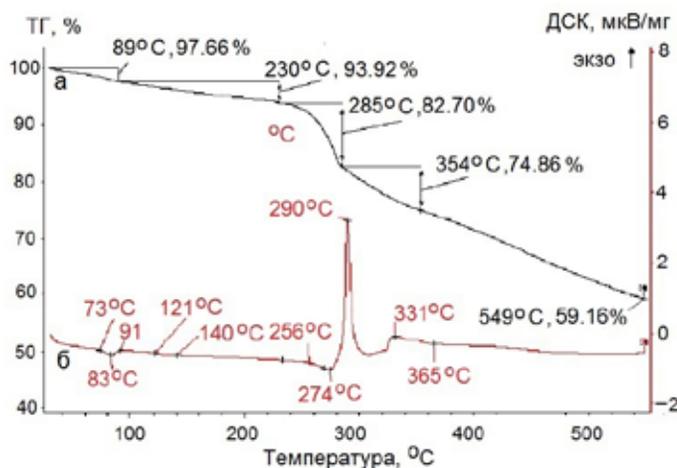


Рис. 3. ТГ- (а) и ДСК-кривые (б) **I**

При поджигании на воздухе **I** активно разлагается с образованием объемного, хрупкого и высокопористого остатка темного цвета. По данным РФА и ИК спектроскопии в состав остатка входит борная кислота, нитрид бора и графитизированный углерод.

Характерный запах и покраснение влажной универсальной индикаторной бумажки, поднесенной к струе газообразных продуктов, сравливаемых из бомбы после сжигания **I**, подтверждают образование азотной кислоты. Однако количественно определить ее содержание не представляется возможным из-за конструктивных особенностей бомбы.

Также обнаружено, что в продуктах сжигания **I** отсутствовали темные оплавленные каплевидные включения, которые наблюдались нами в продуктах сгорания додекагидро-*клозо*-додекаборатов хитозана [11] и уротропина [14]. Кроме того, о таких включениях упоминается в [16, 22]. Это означает, что входящие в состав **I** бор и углерод полностью окисляются до их оксидов.

Вещественный состав продуктов термического разложения **I** был определен методом хроматомасс-спектрометрии (рис. 4). Первые два пика на хроматограмме образца **I** принадлежат воздуху и углекислому газу. Они есть практически на всех порошкообразных образцах. Третий пик был идентифицирован как ацетонитрил  $\text{CH}_3\text{CN}$  [24]. Четвертый пик относится к  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5$ , который входит в состав **I** и частично возгоняется при таких температурах. На наш взгляд образование  $\text{CH}_3\text{CN}$  может происходить при термодеструкции  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5$  за счет разрыва триазинового кольца (рис. 5). Известно, что  $\text{CH}_3\text{CN}$  является огнеопасным веществом, горение которого на воздухе проходит с большим выделением теплоты (1299 кДж/моль) [25]. При этом, как легко подсчитать, разделив энтальпию сгорания ацетонитрила на сумму теплоемкостей продуктов его сгорания, развивается температура порядка 4700 °С. Естественно, что этот полупродукт, образующийся при сжигании **I** на воздухе, полностью сгорает в бомбе в условиях высокой температуры и давления кислорода.

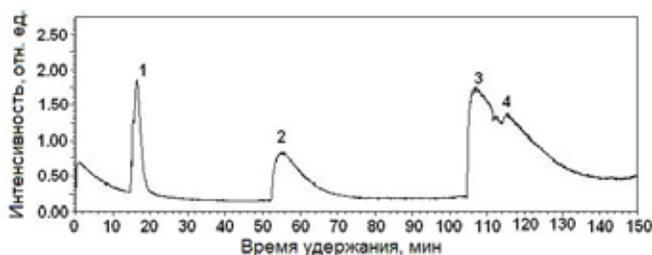


Рис. 4. Хроматограмма  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{H})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

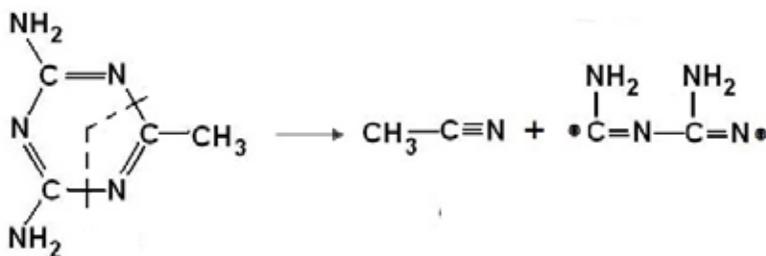


Рис. 5. Схема образования ацетонитрила

Интересное наблюдение было сделано при отжиге **I** на воздухе. По мере повышения температуры от 290 до 700 °С цвет пористых вспененных остатков менялся от желтого, через коричневый, до черного. При разрушении некоторых образцов отжига скальпелем или перетирании пестиком в агатовой ступке они проявляют пирофорность, т.е. искрят. С чем это связано, нам пока не удалось объяснить. Но, во всяком случае, пирофорность продуктов распада **I** также способствует его активному и полному сгоранию в калориметрической бомбе.

Влияние первичных продуктов распада на горючие свойства соединений, содержащих анион  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , замечено в работе [11]. Высокая полнота сгорания додекагидро-*клозо*-додекаборатов производных амидазола, содержащих в своем составе ацетиленовую группу, объясняется авторами тем, что первичная стадия разложения соединений начинается с термодеструкции органического катиона, сопровождающейся образованием ацетилена. Под высоким давлением кислорода в бомбе температура, развиваемая при его горении, достигает 3000–3300 °С, что и приводит к полному окислению боргидридного и углеродного компонентов таких соединений.

Таким образом, учитывая все вышеприведенные доводы, можно утверждать, что сгорание **I** проходит согласно уравнению (6) с полным окислением бора и углерода, входящих в его состав. Сумма теплот образования продуктов, получаемых при его сгорании, составляет:

$$\begin{aligned} (\Delta_f H^\circ)(\mathbf{I}) &= 8 \times \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 9 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{BO}_3) + 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{HBO}_2) = \\ &= (-393,3) \times 8 + (-1094,2) \times 9 + (-802,8) \times 3 = -15403 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Это же уравнение (6) использовано для перехода от экспериментально определенной теплоты сгорания **I** ( $\Delta_c U$ ) к стандартной энтальпии сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ ), с учетом 2 поправок:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U + \Delta C_p \times \Delta T + \Delta n \times R \times T. \quad (8)$$

Первая ( $\Delta C_p \times \Delta T$ ) – это поправка на переход от реальной температуры опыта, в среднем составляющей 20 °С, к стандартной (25 °С).

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{конечных продуктов реакции сгорания } \mathbf{I}) - C_p \mathbf{I}. \quad (9)$$

Поскольку теплоемкость  $C_p \mathbf{I}$  неизвестна, то она оценена по правилу Неймана–Коппа как сумма теплоемкостей составляющих его элементов  $C_8H_{30}N_{10}OB_{12}$ .

Вторая ( $\Delta n \times R \times T^\circ$ ) – это поправка, учитывающая работу, которую совершает система в результате ее изменения в ходе сгорания **I**:

$\Delta n$  – разница между суммой газообразных продуктов конечной системы и суммой газообразных продуктов исходной системы в молях;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 0,00831 кДж/моль×К;

$T^\circ$  – стандартная температура, равная 298 К.

С учетом этих поправок рассчитали стандартную энтальпию сгорания **I**:

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ \mathbf{I} &= -14577 + 0,48 \times (-5) + (-11) \times 0,00831 \times 298 = -14577 - 2 - 27 = \\ &= -14606 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Теперь можно рассчитать стандартную энтальпию образования **I**:

$$(\Delta_f H^\circ) \mathbf{I} = -15403 - (-14606) = -797 \text{ кДж/моль}.$$

В работе [16] приведен расчет стандартной энтальпии образования одного из соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  с амидозолом. В первом случае принималось, что сгорание соединения происходит без вторичных взаимодействий борного ангидрида с водой; во втором – что в результате взаимодействия этих первичных продуктов между собой образуются борные кислоты. Значение стандартной энтальпии образования этого соединения в первом случае составило –301 кДж/моль. Это почти в 2 раза отличается от значения –635 кДж/моль, рассчитанного с учетом вторичных взаимодействий. Такая разница не означает, что стандартные энтальпии

сгорания и образования этого соединения имеют переменное значение. Эти величины строго определенные, фундаментальные для каждого индивидуального соединения. Однако эти значения, рассчитанные с учетом вторичных взаимодействий, более корректно отражают истинные значения его стандартных энтальпий сгорания и образования.

Такой же расчет был сделан без учета вторичных взаимодействий при сгорании **I**. При этом варианте стандартная энтальпия образования составляет  $-461$  кДж/моль. Это в 1,7 раза отличается от величины, рассчитанной с учетом вторичных взаимодействий ( $-797$  кДж/моль), значение которой намного ближе к истинной стандартной энтальпии образования **I**.

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований показана перспективность гидрата додекагидро-*клозо*-додекабората 2,4-диамин-6-метил-1,3,5-триазина в качестве термостойкого энергоемкого компонента для различных функциональных применений. Полученные данные расширяют базу термических и термодинамических характеристик соединений аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 520 с.
2. Muetterties E.L. Boron hydride chemistry. N.Y.; Sun Francisco; L.: Academic Press, 1975. 532 p.
3. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры / Ин-т общ. и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН. М.: Наука, 2009. 486 с.
4. Barth R.F., Mi P., Yang W. Boron delivery agents for neutron capture therapy of cancer // Cancer Commun. 2018. Vol. 38. 35. DOI: 10.1186/s40880-018-0299-7.
5. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu., Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T., Novikov A.S., Karpechenko N.Yu., Grigoriev M.S. Primary amine nucleophilic addition to nitrilium *closo*-dodecaborate  $[B_{12}H_{11}NCCH_3]^-$ : A simple and effective rout to the new BNCT drug design // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22 (24). P. 13391–13410. DOI: 10.3390/ijms222413391.
6. Hagemann H. Boron hydrogen compounds: Hydrogen storage and battery applications // Molecules. 2021. Vol. 26 (24). 7425. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>.
7. Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A., Kuznetsov N.T. A new approach to the synthesis of nanocrystalline cobalt boride in the course of the thermal decomposition of cobalt complexes  $[Co(DMF)_6]^{2+}$  with boron cluster anions // Molecules. 2023. Vol. 28 (1). 453. DOI: 10.3390/molecules28010453.
8. Steinhäuser G., Klapotke T.M. "Green" Pyrotechnics: A Chemists' Challenge // Ang. Chem. Int. Ed. 2008. Vol. 47. P. 3330–3347. <https://doi.org/10.1002/anie.2007045>.
9. Wang H-R., Zhang C., Hu B-C., Ju X.-H. Theoretical investigation of Energetic Salts with Pentazolate Anion // Molecules. 2020. Vol. 25 (48). 1183. <https://doi.org/10.3390/molecules25081783>.
10. Hanumantha M., Muralidharan K. Syntheses, characterization and energetic properties of *closo*- $(B_{12}H_{12})^{2-}$  salts of imidazolium derivatives // Dalton Trans. 2013. Vol. 42, N 24. P. 8854–8860. DOI: 10.1039/c3dt32834a.
11. Салдин В.И., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Ганина Л.В. Термодинамические свойства додекагидро-*клозо*-додекабората хитозана // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 3. С. 392–395. DOI: 10.7868/S004445371402023X.
12. Rao M.H., Muralidharan K. Closo-Dodecaborate  $(B_{12}H_{12})^{2-}$  salts with nitrogen based cations and their energetic properties // Polyhedron. 2016. Vol. 115, N 1. P. 105–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062>.
13. Сиваев И.Б. Соли азотсодержащих гетероциклических соединений с полиэдрическими борановыми анионами: от ионных жидкостей до высокоэнергетических материалов // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53, № 6/7. С. 638–658.

14. Салдин В.И., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Ганина Л.В. Термодинамические свойства додекагидро-κлозо-додекабората гексаметилентетраммония // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 4. С. 548–550. DOI: 10.1134/S0044453718110353.
15. Zhang Z., Zhang Ya., Li Z. et al. B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>-Based Metal (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) Complexes as hypergolic fuels with superior hypergolicity // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018, N 8. P. 981–986. DOI: 10.1002/ejic.201701206.
16. Sharon P., Afri M., Mitlin S., Gottlieb L., Schmerling B., Gristein D., Welner S., Frimer A.A. et al. Preparation and characterization of bis(guanidinium) and bis(aminotetrazolium)dodecaborate salts: Green high energy nitrogen and boron rich compounds // Polyhedron. 2019. Vol. 157, N 1. P. 71–89. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>.
17. Салдин В.И., Слободюк А.Б., Суховой В.В. О синтезе комплекса серебра(I) [Ag<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]] // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67, №7. С. 953–958. DOI: 10.31857/S0044457X22070212.
18. Салдин В.И., Суховой В.В., Игнатъева Л.Н. и др. Извлечение додекагидро-κлозо-додекаборатного аниона из водных растворов с помощью хитозана // Хим. технол. 2009. Т. 10, № 4. С. 193–196.
19. Кузнецов Н.Т., Куликова Л.Н., Канаева О.А. Гравиметрическое определение додека-κлозо-додекаборатов // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31, № 7. С. 1382–1383.
20. Marchewka M.K. Infrared and Raman spectra of melaminium chloride hemihydrate // Mater. Sci. Eng. B. 2002. Vol. 95. P. 214–221.
21. Коновалов А.И., Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Тимошева А.П., Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В., Аввакумова А.В., Фаиахов С.Г. Супрамолекулярные структуры системы на основе дигидрата меламина соли бис(гидрокси-метил)-фосфиновой кислоты (мелафена) и поверхностно-активных веществ. Сообщ. 1. Строение и самоассоциация мелафена в воде и хлороформе // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2008. № 6. С. 1207–1215.
22. Гальченко Г.Л., Аммар М.М., Скуратов С.М., Бубнов Ю.Н., Михайлов Б.М. Теплоты образования ди-н-бутил(амино)бора и ди-н-бутил(н-бутиламино)бора // Вестн. Моск. ун-та. 1965. № 3. С. 10–14.
23. Термические константы веществ: справочник / отв. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
24. Химическая энциклопедия / ред. кол. И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энциклопедия, 1998. 623 с.
25. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.

## REFERENCES

1. Mikhailov V.M. Khimia borovodorodov = [Chemistry of borohydrides]. M.: Nauka; 1967. 520 s. (In Russ.).
2. Muettterties E.L. Boron hydride chemistry. N.Y.; Sun Francisco; L.: Academic Press; 1975. 532 p.
3. Kuznetsov N.T., Ionov S.P., Solntsev K.A. Razvitie kontseptsii aromaticnosti. Poliehdricheskie struktury = [Development of the concept of aromaticity. Polyhedral structures]. M.: Nauka; 2009. 486 s. (In Russ.).
4. Barth R.F., Mi P., Yang W. Boron delivery agents for neutron capture therapy of cancer. *Cancer Communications*. 2018;38. 35. DOI: 10.1186/s40880-018-0299-7.
5. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu., Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T., Novikov A.S., Karpechenko N.Yu., Grigoriev M.S. Primary amine nucleophilic addition to nitrilium closo-dodecaborate [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: A simple and effective rout to the new BNCT drug design. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(24):13391-13410. DOI: 10.3390/ijms222413391.
6. Hagemann H. Boron hydrogen compounds: Hydrogen storage and battery applications. *Molecules*. 2021;26(24). 7425. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>.
7. Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A., Kuznetsov N.T. A New Approach to the Synthesis of Nanocrystalline Cobalt Boride in the Course of the Thermal Decomposition of Cobalt Complexes [Co(DMF)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> with Boron Cluster Anions. *Molecules*. 2023;28(1). 453. DOI: 10.3390/molecules28010453 January.
8. Steinhäuser G., Klapotke T.M. “Green” Pyrotechnics: A Chemists’ Challeng. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008;47:3330-3347. <https://doi.org/10.1002/anie.2007045>.
9. Wang H-R., Zhang C., Hu B-C., Ju X.-H. Theoretical investigation of Energetic Salts with Pentazolate Anion. *Molecules*. 2020;25(48). 1183. <https://doi.org/10.3390/molecules25081783>.

10. Hanumantha M., Muralidharan K. Syntheses, characterization and energetic properties of *closo*-(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup> salts of imidazolium derivatives. *Dalton Transactions*. 2013;42(24):8854-8860. DOI: 10.1039/c3dt32834a.
11. Saldin V.I., Buznik V.M., Mikhailov Yu.M., Ganina L.V. Thermodynamic properties of chitosan dodecahydro-*closo*-dodecaborate. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2014;88(3):377-380. DOI: 10.1134/S0036024414020216.
12. Rao M.H., Muralidharan K. Closo-Dodecaborate (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup> salts with nitrogen based cations and their energetic properties. *Polyhedron*. 2016;115(1):105-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062>.
13. Sivaev I.B. Soli azotsoderzhashchikh geterociklicheskikh soedinenii s poliehdricheskimi boranovymi anionami: ot ionnykh zhidkosti do vysokoenergeticheskikh materialov = [Nitrogen heterocyclic salts of polyhedral borane anions: from ionic liquids to energetic materials]. *Khimiya geterotsiklicheskikh soedinenii*. 2017;53(6/7):638-658. (In Russ.). DOI: 10.1007/s10593-017-2106-9.
14. Saldin V.I., Bouznic V.M., Mikhailov Yu.M., Ganina L.V. Thermodynamic Properties of Hexamethylenetetrammonium Dodecahydro-*closo*-dodecaborate. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(4):653-655. DOI: 10.1134/S0036024418040258.
15. Zhang Z., Zhang Ya., Li Z. et al. B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup>-Based Metal (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) Complexes as Hypergolic Fuels with Superior Hypergolicity. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;2018(8):981-986. DOI: 10.1002/ejic.201701206.
16. Sharon P., Afri M., Mitlin S., Gottlieb L., Schmerling B., Gristein D., Welner S., Frimer A.A. Preparation and characterization of bis(guanidinium) and bis(aminotetrazolium)dodecaborate salts: Green high energy nitrogen and boron rich compounds. *Polyhedron*. 2019;157(1):71-89. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>.
17. Saldin V.I., Slobodyuk A.B., Sukhovei V.V. Synthesis of the Silver(I) Complex [Ag<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(7):1012-1017. DOI: 10.1134/S003602362207021X.
18. Saldin V.I., Sukhovei V.V., Ignatieva L.N., Slobodyuk A.B., Buznik V.M., Mikhailov Yu.M. Isolation of the Dodecahydro-*closo*-Dodecaborate Anion with Chitosan from Aqueous Solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2010;44(4):467-470. DOI: 10.1134/S0040579510040172.
19. Kuznetsov N.T., Kulikova L.N., Kanaeva O.A. Gravimetricheskoe opredelenie dodeka-klozo-dodekaboratov = [Gravimetric determination of dodec-*closo*-dodecaborates]. *Zhurn. analit. khim.* 1976;31(7):1382-1383. (In Russ.).
20. Marchewka M.K. Infrared and Raman spectra of melaminium chloride hemihydrate. *Material Sciences and Engineering B*. 2002;95:214-221.
21. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Timosheva A.P., Shagidullin R.R., Chernova A.V., Avvakumova A.V., Fattakhov S.G. Supramolecular systems based on the melamine salt of bis(hydroxymethyl)phosphinic acid (melafen) dehydrate and surfactants: 11. Structure and self-association of melafen in water and chloroform. *Russ. Chem. Bull.* 2008;579(6):1231-1238. DOI: 10.1007/s11172-008-0156-y.
22. Gal'chenko G.L., Ammar M.M., Skuratov S.M., Bubnov Yu.N., Mikhailov B.M. Teploty obrazovaniya di-n-butyl(amino)bora i di-n-butyl(n-butylamino)bora = [The heat of formation of di-n-butyl(amino)boron and di-n-butyl(n-butylamino)boron]. *Vestnik Moskovskogo universiteta*. 1965;(3):10-14. (In Russ.).
23. Glushko V.P. (ed.). Termicheskie konstanty veshchestv: spravochnik = [Thermal constants of substances: handbook]. M.: VINYTY;1965–1982.Vyp.1-10. (In Russ.).
24. Knunyants I.L. i dr. (ed.). Khimicheskaya ehntsiklopediya = [Chemical Encyclopedia]. M.: Sovetskaya Ehntsiklopediya; 1988. 623 s. (In Russ.).
25. Reid R.C., Prausnitz Jo.M., Sherwood Th.K. The properties of gases and liquids. New York.; St. Louis; San Francisco et al.: McGraw-Hill Book Company; 1977.

