

В.В. Кукуєва

Квантово-хімічне дослідження впливу поверхні кремнезему на посилення вогнегасного ефекту флуоровмісних вуглеводнів

Черкаський Інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України

Шляхом квантово-хімічних розрахунків проведено дослідження з метою пошуку імовірних продуктів деструкції молекул вогнегасних речовин. Показано, що утворення атомарного флуору і трифлуорометан радикалу сприяє сповільненню елементарних реакцій у вогнищі полум'я. Доведено, що активні інгібувальні компоненти легше дисоціюють з поверхні кремнезему, ніж у випадку молекул в об'ємі.

Ключові слова: квантово-хімічний розрахунок, інгібітор горіння, замітник хладонів, активні центри полум'я.

Стаття постуила до редакції 27.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Рік у рік усе чіткіше простежується екологічний аспект небезпеки від пожеж. Будь-яка пожежа завдає шкоди навколишньому середовищу; в деяких випадках екологічні втрати значно серйозніші від економічних: пожежі негативно впливають на атмосферу, водне середовище, ліси, рослини, ґрунт. В їх осередку з'являються токсичні продукти горіння – оксид та діоксид карбону, гідроген цїанід, шкідливі сполуки нітрогену. Згубно впливає на природу не лише пожежа, а й деякі вогнегасні речовини, що використовуються для її гасіння: піни, хладони тощо. Інколи використання вогнегасних речовин на об'єктах промисловості завдає тривалих екологічних наслідків. У 1948 році армія США, враховуючі значні втрати під час другої Світової війни ініціювала дослідження з метою пошуку ефективних, нетоксичних вогнегасних засобів. Під час досліджень, результати яких пізніше стали відомі широкому загалу, розглянули приблизно 60 сполук. Це були головним чином галогеновмісні вуглеводні (які потім назвали хладонами). Були ідентифіковані хладони 1301 (CF₃Br), 1211 (CF₂ClBr), 2402 (C₂F₄Br₂) і 1202 (CHF₂Br). Європа використовувала хладон 1211, але згодом перейшла на 1301, як менш токсичний. Росія (і країни СНД) користувалися переважно хладоном 2402 [1]. Значні зусилля по вивченню вогнегасних хладонів вчені докладали вже на початку 70-х років минулого століття, ще до того як був визначений їх негативний вплив на озон стратосфери. Дослідження стосувалися тліючого горіння, кінетики, оцінки фізичного і хімічного ефекту. Експерименти показали, що хладон 1301

виявляє хімічний ефект на 80%. Було доведено, що хімічна дія (полягає у захопленні активних центрів полум'я (АЦП) O^{••}, H[•], OH[•] та інших продуктами деструкції вогнегасних речовин) забезпечується на 25 % за рахунок уловлювання радикалів частинкою CF₃[•] і на 55 % за рахунок каталітичної рекомбінації радикалів атомами Br. Результати, що доводять високу вогнегасну ефективність CF₃[•] були пізніше застосовані, щоб обрати синтезовану молекулярну структуру гептафлуоропропану в якості перспективного кандидату для заміни хладонів [1]. Слід нагадати, що гідної альтернативи хладонам, яка б мала широке застосування, у пожежній безпеці, досі немає. Проте використання хладонів викликає занепокоєння науковців через їхню руйнівну дію на озоновий шар стратосфери. Газоподібні вогнегасні речовини, які пропонуються замість озоноруйнівних хладонів, мають низку суттєвих недоліків. Вони, як правило, поступаються озоноруйнівним хладонам у вогнегасній ефективності в 1,5 - 10 разів, що вимагає збільшення обсягів та маси вогнегасних речовин. Застосування деяких з них обмежено через велику токсичність. Тому скорочувати використання хладонів слід поступово, замінюючи їх на альтернативні вогнегасні речовини з близьким до нуля озоноруйнівним потенціалом. У них мають бути аналогічні до хладонів фізико-хімічні властивості, які б здешевили витрати на переобладнання систем пожежогасіння [2].

Хладон 1301 (CF₃Br) є високоефективною вогнегасною речовиною. Його активність в більшості робіт пояснюється каталітичним видаленням атомів гідрогену, як одного з АЦП із реакційного середовища шляхом їх взаємодії з атомами бром[3].

Однак, як зазначено вище, вплив CF_3Br на навколишнє середовище (руйнування озонового шару стратосфери) ініціює пошук альтернативних речовин для боротьби з пожежами. Найбільш обіцяючими кандидатами на заміну 3-флуорбромметану є флуоровмісні вуглеводні. Дуже багато зусиль вчених спрямовано на розуміння механізму вогнегасної дії флуоровмісних інгібіторів в присутності палива і окисника [3-7]. Підставою такої зацікавленості є розуміння, що швидкість горіння обумовлена фізико-хімічними параметрами, що характеризують вогнегасну ефективність, а також будовою молекул інгібіторів.

В роботі [7] відмічено, що CF_3Br і CF_3I проявляють інгібувальні властивості. Автори вважають, що обидва інгібітори видаляють АЦП (H^\bullet , OH^\bullet і HO_2^\bullet) шляхом добре відомих каталітичних циклів $\text{HBr} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{HBr}$ і $\text{HI} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{HI}$, відповідно. Додатково з молекулами палива також реагують інші продукти деструкції досліджуваних вогнегасних речовин (CF_3^\bullet , Br^\bullet , I^\bullet). Так, було показано експериментальними і розрахунковими методами, що 3-фторметильний радикал видаляє із полум'яної зони атоми гідрогену за реакцією: $\text{CF}_3^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HF}$.

В роботі [8] стверджується, що радикали CF_3^\bullet реагують з метил-радикалами CH_3^\bullet які в значній концентрації присутні у вуглеводневому полум'ї. При цьому утворюється флуороетилен $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ (з побічним продуктом HF). Інший шлях реакції полягає в утворенні флуороетану CH_3-CF_3 . Для того щоб передбачити продукти, що утворюються в полум'ї поряд із тепловідводом із зони реакції, необхідно правильно описати шляхи деструкції цих речовин. Корисним інструментом дослідження зміни структурних особливостей молекул в елементарних стадіях хімічного процесу є квантово-хімічні методи розрахунків. В роботі [9] досліджена ефективність одного з найпростіших флуоровмісних вуглеводнів, а саме CF_3H , як експериментально, так і теоретично. Розрахунковими методами проаналізовано хімічний і

термічний механізми гасіння, розроблена детальна кінетична модель, що включає 23 частинки в 60-ти елементарних реакціях. Було показано, що швидкість горіння значно зменшується при додаванні CF_3H . Доведено, що хімічні ефекти (захоплення активних центрів полум'я радикалами-пастками, що утворюються внаслідок термічного розкладання вогнегасної речовини) переважають реакцію обриву ланцюга: $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$ у відсутності інгібітору. Аналіз показав, що збільшення швидкості реакції $\text{CF}_3^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{F}^\bullet$ приводить до інгібування, тоді як $\text{CF}_3^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CF}_2^\bullet + \text{HF}^\bullet$ приводить до збільшення швидкості горіння. В наших попередніх роботах [10, 11] шляхом квантово-хімічних розрахунків було показано, що частинка CF_3^\bullet взаємодіє з АЦП. Крім того, показано, що як атомарний флуор так і радикал CF_3^\bullet значно легше дисоціюють з поверхні кремнезему в порівнянні з енергією деструкції від об'ємної молекули.

Метою даної роботи є квантово-хімічне дослідження енергії відриву атомів бромів і флуору від флуоровмісних вуглеводнів, які можуть бути альтернативними вогнегасними речовинами забороненим хладонам.

I. Методика дослідження

Роль квантової хімії в інтерпретації природи хімічного зв'язку в молекулах і твердих тілах важко переоцінити. Однак, значення квантово-хімічних розрахунків зростає в тих випадках, коли експериментальне дослідження того або іншого явища ускладнено, або взагалі неможливо на сучасному етапі наукового розвитку. До таких процесів належать реакції, що відбуваються у полум'ї, а також адсорбційні явища на поверхні дисперсного вогнегасного порошку. З метою пошуку шляхів оптимізації інгібувальної дії активних компонентів, а також для пояснення механізму інгібування, проведені неемпіричні квантово-хімічні

Таблиця 1

Реакції деструкції досліджуваних сполук з утворенням активних інгібувальних компонентів, розраховані методом *ab initio* в базисному наборі 6-31G*

Формула	Енергія розриву зв'язку, ΔE , ккал/моль
$\text{CF}_3\text{Br} \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{Br}^\bullet$	32.25
$\text{CF}_2=\text{CFBr} \rightarrow \text{CF}_2=\text{CF}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	42.29
$\text{CF}_2=\text{CHBr} \rightarrow \text{CF}_2=\text{CH}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	40.05
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	43.42
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}^\bullet + \text{Br}^\bullet$	38.84
$\text{CF}_3-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CBr}=\text{CH}_2^\bullet$	82.13
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2^\bullet$	68.52
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CBrF}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CF}_2^\bullet + \text{Br}^\bullet$	33.13
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CH}=\text{CHBr}^\bullet$	84.27
$\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHBr}(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3^\bullet + \text{CH}=\text{CHBr}^\bullet$	79.69
$\text{CF}_3-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{cis}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{C}^\bullet + \text{Br}^\bullet = \text{CH}_2$	42.92
$\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CBr}=\text{CH}_2(\text{trans}) \rightarrow \text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet + \text{Br}^\bullet = \text{CH}_2$	37.71
$\text{CBrF}_3 \rightarrow \text{CBrF}_2^\bullet + \text{F}^\bullet$	62.24
$(\text{OH})_3\text{SiO}-\text{F} \rightarrow (\text{OH})_3\text{SiO}^\bullet + \text{F}^\bullet$	21.46

розрахунки abinitio необмеженим методом Хартрі-Фока з використанням базисного набору 6-31*G за допомогою програми GAMESS 6.4 для Windows, створеної А. Грановським (МДУ, Москва, Росія) [12]. Ймовірно шляхи реакції розраховувалися шляхом обчислення енергії деструкції досліджуваних вогнегасних речовин і адсорбційних комплексів досліджуваних частинок на поверхні кремнезему за законом Гесса. Відповідно, чим менше енергія, тим імовірніше взаємодія.

II. Результатидослідженнятаїхобговорення

На початковому етапі внаслідок широкого літературного пошуку нами були обрані об'єкти дослідження, які, по-перше виявляють інгібувальні властивості, по-друге містять атоми, або групи атомів, наявні в більшості вогнегасних речовин такого типу. Другою обов'язковою умовою вибору є нульовий озоноруйнівний потенціал досліджуваних сполук. Для порівняння нами розрахований також хладон 1301 (CF₃Br). Результати розрахунків представлені в таблиці 1.

Як видно з результатів розрахунків (табл. 1), дійсно найлегше відщеплюється атомарний бром від всіх досліджених галогенпохідних вуглеводнів. Цей результат узгоджується з традиційними поглядами на механізм інгібувальної дії подібних речовин. Але, в той же час, можна помітити, що енергія деструкції з утворенням атомарного флуору і радикалу CF₃• лише в 1,5 - 2 рази вище у випадку об'ємних молекул, що в умовах високотемпературного режиму полум'я не має принципового значення. Якщо порівнювати енергію деструкції флуору, то вона перевищує аналогічну величину для броду лише на декілька сотих. Отже ці радикали і, відповідно, досліджувані речовини можуть бути альтернативою для заборонених хладонів. В роботі [8] на основі експериментального і розрахункового дослідження механізму дії флуоровмісних вогнегасних речовин показано, що дія таких інгібіторів, як CF₃N і C₂F₆ ґрунтується на утворенні у вогнищі полум'я частинки CF₃•, яка потім реагує з CH₃• і атомарним гідрогеном. Отже, наші розрахунки добре узгоджуються з іншими роботами.

Наступним кроком у нашому дослідженні є пошук можливості пролонгування дії активної інгібувальної компоненти шляхом іммобілізації її на поверхні кремнезему. Для розуміння механізмів елементарних фізико-хімічних процесів на поверхні недостатньо інформації про її будову. Найбільш загальні закономірності їх перебігу визначаються особливостями електронного розподілу у об'єктів, що вивчаються, які знаходяться методами квантової хімії. За допомогою квантово-хімічних розрахунків можливе вирішення таких важливих питань, як природа первинних центрів адсорбції (ЦА) полярних молекул і стереохімії адсорбційних комплексів (АК). Зазвичай при квантово-хімічному вивченні

поверхневих явищ застосовується кластерний підхід, в межах якого решітка твердого тіла моделюється його найбільшим фрагментом - кластером. В моделі молекулярного кластера тверде тіло замінюється його фрагментом, що складається з найбільшого числа атомів, допускаючи використання всіх вищезазначених засобів і можливостей сучасної квантової хімії молекул дозволяє враховувати детальну структуру фрагмента, наявність домішок, дефектів, їх вплив на властивості сусідніх центрів, вивчати елементарні акти адсорбційних і каталітичних процесів. Хімічне моделювання поверхні SiO₂ шляхом введення структурних гідроксильних груп (у деяких випадках і інших активних фрагментів приповерхневого шару) в реакції з різними реагентами відкриває більше можливостей направленої зміни хімії поверхні дисперсних кремнеземів.

В роботах [13, 14] досліджений механізм взаємодії кремнійорганічних сполук з гідроксильними групами поверхні SiO₂. Відмічена важлива роль ефективного заряду на атомі силіцію атакуючої молекули. Імовірно, розподіл зарядів на атомах функціональних груп і стереохімія поверхні сполук сильно впливає на сорбційні властивості SiO₂. На основі даних про розподіл зарядів наведена загальна характеристика можливих адсорбційних центрів модифікованої поверхні кремнезему в залежності від природи її функціонального покриття [14]. В якості ілюстрації впливу кремнезему на зменшення енергії утворення інгібувального компонента було взято атом флуору, оскільки, як було показано вище, атоми галогенів здавна визнані одними з кращих інгібіторів горіння. При заміні гідроксильної групи атомом флуору, на ньому локалізується менший негативний заряд в порівнянні з атомом О(Н), тоді як заряд на атомі силіцію збільшується за рахунок високої електронегативності флуору. Порівняно великий іонізаційний потенціал кластеру з групою ≡SiF, ототожнюваний в розрахунковому методі МО ЛКАО СУП у відповідності з теоремою Купменса з енергією ВЗМО (із зворотнім знаком), свідчить про менші електрондонорні можливості (основність) флуорованої поверхні в порівнянні з гідроксильованою. Крім того, значно зменшується енергія відриву флуору від поверхні, у порівнянні з розривом зв'язку, наприклад, в галогенпохідних насичених вуглеводнів. Характерно, що енергія деструкції флуору у півтора рази менше з поверхні кремнезему, ніж від флуорованих насичених вуглеводнів. Цей факт наочно показано нашими квантово-хімічними розрахунками, результати яких представлені в таблиці 1 і підтверджені для інших частинок в роботі [15]. Раніше було показано також вогнегасну ефективність фосфоровмісного кремнезему [16]. Отже, кремнезем може бути каталітичною підкладкою для збільшення ефективності вогнегасної компоненти, оскільки енергія розриву зв'язків значно менша у випадку утворення інгібувальної компоненти при дисоціації з поверхні дисперсного кремнезему. Отже, хладони

можуть бути замінені на кремнезем, модифікований активними інгібувальними компонентами, що утворюються в процесі деструкції вогнегасних речовин, зокрема F[•].

Висновки

В проведеному дослідженні були розраховані неемпіричними квантово-хімічними методами з використанням базисного набору 6-31* шляхи термічної деструкції галогеновмісних сполук, що проявляють вогнегасну дію. Для порівняння був також розрахований один із заборонених хладонів CF₃Br. Показано, що найменшу енергію деструкції мають бромовмісні вуглеводні. Цей результат

збігається з традиційними поглядами на механізм інгібувальної дії речовинами подібного типу. Деструкція інших інгібувальних компонентів відбувається з дещо більшою енергією, але враховуючи високотемпературний режим, в якому передбачається застосування досліджуваних речовин, вони можуть бути альтернативою для заборонених хладонів. Показано, також, що іммобілізація активних інгібувальних компонентів на поверхні дисперсного кремнезему може значно підсилити негативну каталітичну дію, оскільки енергія деструкції має меншу величину.

Кукуєва В.В. – кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] R.S. Sheinson, 12thHalonOptionsTechnicalWorkingConference, May 2, (Proceeding. - Albuquerque, 2002).P.46.
- [2] V.M.Zhartov'skij, M.Ja.Otkidach, Ju.V.Capko, Naukovijvisnik UKRNDIPB2(6), 31 (2002).
- [3] M.R. Zachariah, P.R. Westmoreland, D.R. BurgessJr., W. Tsangand C.F. Melius, J.Phys.Chem. 100, 8737 (1996).
- [4] D.R. Burgess Jr.; V.R. Zachariah; W. Tsang; P.R. Westmoreland, ACS Symp. Ser.; Washington DC.611, chapter 25 (1995).
- [5] BurgessD.R.Jr.,NIST Tech. Note 1412, 1 (1995).
- [6] G.S.Fallon, H.K.Chelliah, G.T.Linteris, CombustionInstituteSymposium (International) onCombustion, 26th. July 28-August 2, 1999. (Proceedings. Volume 1. – N 6. – Napoli, Italy, CombustionInstitute, Pittsburgh. PF., 1999).P. 1395.
- [7] VoraNamrata, Combustionandflame. 126, 1393 (2001).
- [8] G.T. Linteris, D.R. BurgessJr, V. Babushok, V. Zachariah, W. Tsangand, P. Westmoreland CombustionandFlame 113(1-2), 164 (1998).
- [9] H.Yu, E.M.Kennedy, J.C.Mackie; B.Z. Dlugogorski, HalonOptionsTechnicalWorkingConference. – May 16-18, 2006: 16thProceedings (Albuquerque, NM. 2006).P.1.
- [10] V.V. Kukueva, O.A. Kirillov, V.V.Lobanov, O.O.Chujko, Mizhvidomchijzbirniknaukovihprac' „Himija, fizika i tehnologijapoverhnosti”, Kiev, Naukovadumka, 11-12, 154 (2006).
- [11] V.V. Kukueva, A.A. Kirilov, A.G. Grebenjuk, V.V. Lobanov, Chemistry, physicsandtechnologyofsurface, Issues 7-8, 1587 (2002).
- [12] A.V. Nemuhin, B.L. Grigorenko, A.A. Granovskij, Vestn. Mosk. Un-ta, Ser. 2. Himija 45(2), 75 (2004).
- [13] Ju.I. Gorlov, Teoreticheskaja i jeksperimental'najahimija 22(5), 533 (1986).
- [14] Kremnezemy v medicine i biologii. Pod red. Chujko (Kiev-Stavropol', 1993).
- [15] V.V. Kukueva, Voprosyhimii i himicheskojtehnologii 1 40 (2005).
- [16] V.V. Kukueva, V.M.Bogatir'ov, V.V. Lobanov, Pat. №39937 Ukraïna, A62D 1/00. Zastosuvannjavisokodispersnogofosforovmishnogokremnezemu k aktivnoïosnovi dlja vognegasnihporoshkivbagatocil'ovogopriznachennja / – Zajavl. 12.06.2008;Opubl.25.03.2009; Bjul. № 6. – 4 s.

V.V.Kukueva

Quantum-Chemical Research of FluoroContainingHydrocarbons, ThatHaveFireExtinguishingEffect

InstituteofFireSafetynamedafterChernobylHeroesofCivilProtectionUniversityOfUkraine, Cherkassy

Research of probable destruction products off ireextinguishing substance shavebeenprovidedby quantum-chemical calculations. It was shown that formation of atomic fluorine and fluorine tedradicals promotetoretardation of elementary flame reactions. It wasprovedthatactiveinhibitingcomponents dissociate from silicasurface mucueasy, than molecular cases.

Keywords: quantum-chemical calculation, Halonreplacement, Flameinhibitor, active centers of flame.