

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНГІБУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ГАЛОГЕНПОХІДНИХ ЕТАНУ, ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

О.А. Кирилов, В.В. Кукуєва

Черкаський інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля
вул. Онопрієнко 8, 18034, Черкаси-34

Напівемпіричним МНДП та ab initio методами проведено квантово-хімічні розрахунки імовірних шляхів термічної деструкції галогенпохідних етану, що за експериментальними даними проявляють істотний інгібуючий ефект. Для найбільш реакційноздатних щодо активних центрів полум'я продуктів розкладу змодельована їхня іммобілізація на поверхні кремнезему.

A quantum chemical study on the probable thermal destruction routes of halogenated ethane derivatives (which perform an essential inhibition efficiency) has been carried out by both semiempirical MNDO and ab initio methods. The immobilization on silica surface has been simulated of the destruction products that are the most active towards fire particles.

Вступ

Сучасна теорія не охоплює механізму хімічного перетворення палива у хвилі горіння і, таким чином, не містить необхідних передумов до побудови теорії інгібування процесу горіння. Основою передбачуваного механізму є конкуруюча взаємодія молекул палива і інгібітора з активними центрами полум'я. Для повної характеристики механізму інгібування необхідно знати весь ланцюг послідовних реакцій перетворення молекул палива у кінцеві продукти з одного боку і молекул вогнегасної речовини - з іншого. Таке уявлення про механізм інгібування видається цілком імовірним. Практично в усіх роботах із дослідження цього явища прийнято припущення про сталість активних центрів полум'я (Н[•], О[•], ОН[•]) для будь якої суміші. При розгляді механізму інгібування галогенвмісними сполуками більшість дослідників виходить із припущення, що найбільш активними частинками є атоми водню, взаємодіючі з атомами галогену, молекулою галогеноводню, або продуктами реакції, які утворюються в ході термічного розкладу вогнегасної речовини [1]. Квантово-хімічні методи дозволяють проаналізувати можливі інтермедіати процесу термічної деструкції досліджуваних речовин і оцінити імовірність їхньої взаємодії з активними центрами полум'я.

Результати та їхнє обговорення

Галогенпохідні вуглеводнів (хладони) широко використовуються як інгібітори горіння та найбільш активні ретарданти полум'я. Попри заборону їх виробництва за Монреальським протоколом [2], дослідження механізму їхньої інгібуючої дії, як і раніше, викликає постійний інтерес у експериментаторів та теоретиків. Під час експериментального дослідження впливу галогенпохідних етану на верхній межі розповсюдження полум'я у сумішах пропан-кисень-азот було показано [3], що тетрафтордихлоретан (C₂F₄Cl₂) має нульову глибину інгібування. Заміна в цій молекулі

одного атома хлору на атом фтору істотно змінює характер дії цієї добавки. Так, пентафторхлоретан (C_2F_5Cl) має помітну глибину інгібування, яка залежить від концентрації кисню. У атмосферному повітрі пентафторхлоретан зовсім не проявляє інгібуючої дії. Додавання тетрафтордиброметану ($C_2F_4Br_2$) у суміш пропану з повітрям інгібує не лише верхню, але і нижню межу розповсюдження полум'я. Природно було припустити, що на характер дії інгібіторів впливає перш за все хімічна будова молекули відповідної речовини і присутність кисню. Не менш важливим є реакційний шлях, за яким перебігає термічний розклад вогнегасної речовини.

Раніше [4] було досліджено вплив структури молекули на можливий реакційний шлях деструкції галогенпохідних етану за допомогою квантово-хімічних напівемпіричних розрахунків методом СУП МО ЛКАО у наближенні МНДП. Так, було показано, що для пентафторхлоретану енергетично вигідним шляхом є деструкція зв'язків з утворенням $C_2F_4Cl^{\bullet}$ і F^{\bullet} у порівнянні із симетричним розривом $CF_2Cl-CF_2Cl^{\bullet}$ в молекулі тетрафтордихлоретану. Цей результат підтверджений неемпіричним розрахунком з використанням базисного набору 6-31G*. Далі, частинка $C_2F_4Cl^{\bullet}$ розкладається з утворенням радикалів $CFCl^{\bullet}$ і CF_3^{\bullet} . При цьому розрахована теплота утворення складала лише $\Delta H_f=0,02$ ккал/моль. Необхідно зазначити, що трифторметильний радикал реагує з усіма активними центрами полум'я. Цей висновок було зроблено на основі аналізу міжмолекулярної (міжрадикальної) взаємодії шляхом оцінки глибини потенціального мінімуму (енергія зв'язування $E_{зв}$) на графіку, що характеризує залежність енергії взаємодії від відстані між досліджуваними інтермедіатами. Розраховані енергії зв'язування радикала CF_3^{\bullet} з активними центрами полум'я (АЦП) оцінені таким чином: $E_{зв}(CF_3^{\bullet}+OH^{\bullet})=6,67$ еВ, $E_{зв}(CF_3^{\bullet}+H^{\bullet})=7,8$ еВ, $E_{зв}(CF_3^{\bullet}+O^{\bullet})=3,25$ еВ. Як бачимо, трифторметильний радикал взаємодіє з усіма АЦП, і найкраще зв'язує атомарний водень. Таким чином, згідно з результатами напівемпіричних розрахунків [4], активність досліджуваних інгібіторів пояснюється наявністю трифторметильного радикала.

З метою подальшого дослідження інгібуючої дії галогенпохідних етану проведено квантово-хімічні розрахунки (неемпіричний метод, базис 6-31G*) шляхів термічної деструкції гексафторетану (C_2F_6), пентафторхлоретану (C_2F_5Cl) і тетрафтордиброметану ($C_2F_4Br_2$). Вибір об'єктів дослідження пояснюється тим, що всі речовини є галогенпохідними насиченого вуглеводню, але, як було зазначено вище, виявляють різну інгібуючу здатність. Важливим буде також аналіз інгібуючої активності в ряду галогенів-замінників F, Cl, Br. Виявлення механізму термічного розкладу і взаємодії продуктів деструкції з активними радикалами, відповідальними за ланцюгове розповсюдження полум'я, допоможе не лише пояснити дію відомих інгібіторів, але і передбачити структурні особливості і елементний склад речовин, імовірність інгібуючої дії яких може бути спрогнозована.

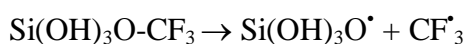
Розрахунки виконувались неемпіричним методом СУП МО ЛКАО за програмою GAMESS [5]. При оптимізації геометрії молекул використовували градієнтну методику. Величини енергії розриву зв'язку, є різницею енергій вихідних і кінцевих продуктів у їхніх рівноважних конфігураціях [6]. Оскільки для оцінки імовірних інтермедіатів важливим є порівняння енергій розриву зв'язків різних продуктів між собою, ми не ставили за мету кількісне відтворення експериментальних даних.

Найбільш імовірно термічна деструкція ізольованої молекули C_2F_6 відбувається з утворенням радикалів $C_2F_5^{\bullet}$ і F^{\bullet} за схемою: $C_2F_6 \rightarrow C_2F_5^{\bullet} + F^{\bullet}$. Звичайно, атомарний фтор легко зв'язуватиме атоми водню, тому, імовірно, основним механізмом інгібування є утворення молекули HF, що не суперечить традиційним уявленням про дію галогенвмісних інгібіторів. Видалення із сфери розгалуження ланцюгів найбільш численних радикалів H $^{\bullet}$ сприятиме значному зниженню швидкості реакцій. Розрахунки

неемпіричним методом підтвердили попередні висновки (на основі напівемпіричних МНДП МО розрахунків) [4] щодо утворення і важливої ролі радикала CF_3^{\bullet} . Енергія розриву зв'язку $CF_3^{\bullet} - CF_3^{\bullet}$ більша відповідної величини для $C_2F_5^{\bullet} - F^{\bullet}$, і оскільки раніше була доведена істотна роль цього радикала у зв'язуванні активних центрів полум'я, не можна не враховувати і цей канал постачання інгібуючих компонентів у полум'я. Енергія відщеплення атома хлору в молекулі пентафторхлоретану $C_2F_5Cl \rightarrow C_2F_5^{\bullet} + Cl^{\bullet}$ дещо менша, і це корелює із зростанням радіуса атома галогену. Цілком природно припустити, що енергія розриву зв'язку C-Br буде ще меншою, чим і пояснюється найбільший інгібуючий ефект саме бромвмісних похідних вуглеводнів.

Окремо необхідно проаналізувати збільшення рухливості атома фтору в залежності від наявності різних галоген-замінників. Так, заміна в молекулі C_2F_6 одного атома фтору на хлор призводить до зменшення енергії зв'язку C-F ($C_2F_5Cl \rightarrow C_2F_4Cl^{\bullet} + F^{\bullet}$) більш ніж удвічі, це може сприяти збільшенню реакційної здатності пентафторхлоретану, що і спостерігається в експериментальних дослідженнях [3]. Можна передбачити, що введення атома бромов Br ще більше послабить хімічний зв'язок C-F в молекулі $C_2F_4Br_2$, тому найбільшу активність тетрафтордобрметану можна пояснити участю не лише атомів бромов у зв'язуванні водневих радикалів, а й атомів фтору, які легко вивільняються під впливом галоген-замінників з більшим зарядом ядра і радіусом.

З метою пошуку шляхів пролонгування дії активних інгібуючих компонентів молекул, досліджені шляхи їхньої деструкції з поверхні кремнезему. Активована поверхня кремнезему являє собою модельну систему для вивчення реакційної здатності як власних, так і спеціально приготованих шляхом хімічної модифікації дефектів в різних гетерогенних процесах – заміщення, приєднання і окиснення [7]. Модифікацію парамагнітних центрів можливо здійснювати, обробляючи поверхню кремнезему молекулами олефінів, і одержувати прищеплені вуглеводневі радикали та їхні похідні різноманітної будови. Раніше [8] було показано, що іммобілізація молекули триметилфосфату на поверхні кремнезему сприяє зменшенню енергії зв'язку і деструкція сполуки відбувається легше. Так, зокрема, деструкція диметилфосфатного радикала з поверхні кремнезему потребує лише 19,1 ккал/моль, що значно менша за енергію відщеплення його від ізольованої молекули триметилфосфату. Для моделювання поверхні кремнезему і привитої молекули або радикалу застосований кластерний підхід, аналогічний до того, як це було зроблено в роботі [8], але розрахунки проведені більш точним *ab initio* методом. В результаті розрахунків процесу деструкції за схемою:



було з'ясовано, що радикал CF_3^{\bullet} має меншу енергію розриву зв'язку при сполученні з поверхнею $Si(OH)_3O^{\bullet}$, ніж в молекулі C_2F_6 . Тому, зважаючи на активність трифторметильного радикала щодо активних центрів полум'я, доцільно використовувати поверхню кремнезему як підкладку для підсилення і пролонгування його інгібуючої дії. Крім того, було також показано, що надзвичайно легко відщеплюється з поверхні кремнезему атомарний фтор, який відіграє значну роль у зв'язуванні активних центрів полум'я: $Si(OH)_3-F \rightarrow Si(OH)_3^{\bullet} + F^{\bullet}$. Енергія його відщеплення майже в чотири рази менша, ніж середньостатистична експериментальна енергія розриву хімічних зв'язків (~80 ккал/моль). Шляхи модифікації поверхні кремнезему атомами галогенів добре відомі [9]. Отже, як інгібітор горіння може бути також використана фторована поверхня кремнезему.

Висновки

Результати розрахунків показали, що найбільш ефективними у зв'язуванні активних центрів полум'я виявився радикал CF_3 , який взаємодіє зі всіма активними центрами полум'я, і атомарний фтор, що реагує з атомарним воднем, утворюючи стабільну молекулу HF. Доведено, що деструкція активних інгібуючих компонентів з поверхні кремнезему відбувається значно легше, ніж утворення цих частинок при дисоціації ізольованих молекул інгібіторів в газовій фазі. Відзначена переважна роль саме атомарного фтору при дії досліджуваних інгібіторів на активні центри полум'я.

Описане дослідження було проведене з використанням програмного забезпечення Інституту хімії поверхні НАН України при консультативній підтримці А.Г. Гребенюка.

Література

1. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. - М.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Miziolek A.W., Tsang W., Eds. Halon Replacements. - ACS Symp. Ser. 611. - Washington, DC, 1995.
3. Замашиков В.В., Бунев В.А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. - 2001. - Т. 37, № 4. - С.15–24.
4. Кукуева В.В., Кириллов А.А. Влияние состава и структуры галогенсодержащих огнетушащих веществ на их ингибирующую активность // Наук. вісник УКРНДІПБ, 2003. - № 1 (7). - С.93-98.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., and Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P.1347-1363.
6. Бобышев А.А., Радциг В.А., Свободно-радикальные центры заданной структуры на поверхности диоксида кремния и их реакционная способность в реакции замещения // Кинетика и катализ. - 1990. - Т. 31, № 4. - С.925-930.
7. Тертых В.А., Беякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. - 261 с.
8. Kukueva V.V., Kirilov O.A., Grebenyuk A.G., and Lobanov V.V. Theoretical analysis of thermal destruction of dimethyl phosphates immobilized on dispersed silica surfaces // Chemistry, physics and technology of surface. - 2001. – Iss. 8. - P.158-162.
9. Гохберг П.Я., Толстоногов В.А., Захаров И.П., Гараев Р.У., Но Б.И. Гетерогенно-каталитическое дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана. IV. Квантово-химическое исследование механизма дезактивации силикагелевых катализаторов // Кинетика и катализ. - 1990. - Т. 31, №. 4. - С.819-824.