

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ РАДИКАЛОВ, ПРИВЫТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

В.В. Кукуева¹, А.А. Кириллов¹, В.В. Лобанов, А.А. Чуйко

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины,
ул. Ген. Наумова 17, 03680, Киев-164*

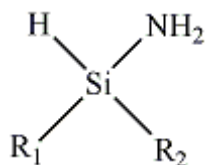
¹*Черкасский институт пожарной безопасности им. Героев Чернобыля,
ул. Оноприенко, 8, 18034, Черкассы-34*

Выполненные квантово-химические расчеты пространственного и электронного строения фосфорсодержащих радикальных центров поверхности аэросила показали перспективность использования химически модифицированных кремнеземов в качестве дешевых огнетушащих средств. Их эффективность обусловлена невысокой энергией деструкции поверхностных соединений по сравнению с энергией диссоциации молекул соответствующих модификаторов. Теоретически обоснована последовательность элементарных стадий ингибирования активных центров пламени под влиянием поверхностных центров кремнезема.

The quantum chemical calculations on the spatial and electronic structure of phosphorus-containing radical sites of aerosil surface have shown a good opening of the use of chemically modified silica materials as cheap fire extinguishing compositions. Their effectiveness is conditioned by low destruction energy of surface compounds as compared with the dissociation energies of the molecules of relative modifiers. A consequence of the elementary steps has been substantiated theoretically for the inhibiting flame active centers due to effect of silica surface sites.

Введение

Среди многообразных сфер научной деятельности А.А. Чуйко значительное место занимают вопросы модифицирования поверхности кремнезема с целью увеличения активности определенных групп атомов, в том числе и для повышения эффективности огнетушения. Так, в работе [1] говорится о том, что кремний-органические радикалы образуют на поверхности волокон прочную гидрофобную пленку, полученную в результате взаимодействия активных групп типа



с гидроксильными группами, находящимися на поверхности оксидов. Именно этот полимерный слой покрывает поверхность волокнистых материалов и отталкивает молекулы воды, а также других веществ и выдерживает перепады температур от -50°C до $+550^{\circ}\text{C}$, не боится солевой агрессии, высоких давлений 50-150 МПа и обладает пеногасящими свойствами. В работе [2] методом MNDO была изучена структура возможных адсорбционных комплексов и сделан вывод, что двухцентровая адсорбция

моноэтаноламина на поверхности кремнезема происходит как двухстадийный процесс с участием обеих функциональных групп. Связывание объяснялось протоноакцепторными свойствами аминогруппы. Продолжая исследования, начатые акад. А.А. Чуйко, мы ищем возможности повышения ингибирующей эффективности аминогруппы, а также других активных радикалов путем иммобилизации их на поверхности кремнезема.

Объекты исследования

Известно, что в состав многих огнетушащих порошков (Пирант-А, П-1А, П-2А, П-4АП) входит триаммонийфосфат $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$. Ингибирующее действие этого вещества доказано экспериментально [3], однако его механизм до сих пор является предметом научных споров. Вопрос состоит в том, какое именно вещество влияет на скорость горения – молекула исходного вещества, продукты ее деструкции или, возможно соединения, образующиеся в очаге пламени. Экспериментально исследовать такие скоротечные процессы трудно, а иногда практически невозможно. Полезным инструментом познания в таких случаях могут быть квантово-химические методы исследования.

Механизм любой химической реакции в конкретных условиях зависит, главным образом, от реакционной способности реагентов. Особенности реакций на поверхности твердого тела определяются ограниченной подвижностью поверхностных реакционных центров. Зона реакции при этом формируется из двух частей: области локализации упомянутых центров, подвижность которых определяется тепловыми колебаниями их атомов, и диффузной области высокоподвижных молекул модификаторов. Естественно, что реакционная способность участников химического взаимодействия на поверхности даже при наличии в составе их молекул групп одинаковой активности существенно различается. При значительной ионности связей в твердом теле (как в случае кремнезема) молекулы химических реагентов, атакующие поверхностные центры, испытывают сильное ориентационное, поляризующее и деформирующее воздействие электростатического поля решетки [4]. Можно ожидать, что перестройка структуры и электронных оболочек молекул модификаторов при формировании переходного состояния (в конечном счете, их реакционная способность) будет определяться особенностями распределения электростатического потенциала (ЭСП) в приповерхностном слое [5]. Реакционная способность активных центров поверхности существенно зависит от их типа. Она различна у функциональных терминальных групп и «матричных» центров, образованных структурными элементами решетки. Как правило, весьма реакционноспособны дефектные структуры поверхностного слоя, выступающие в роли хемосорбционных центров.

Для понимания механизмов элементарных физико-химических процессов на поверхности недостаточно информации об ее строении. Наиболее общие закономерности их протекания определяются особенностями электронного распределения в изучаемых объектах, которые находятся методами квантовой химии. С помощью квантово-химических подходов можно решать такие важные вопросы, как природа первичных центров адсорбции (ЦА) полярных молекул и стереохимия адсорбционных комплексов (АК). Обычно при квантово-химическом изучении поверхностных явлений используется кластерный подход, в рамках которого решетка твердого тела моделируется его небольшим фрагментом – кластером [6]. В модели молекулярного кластера твердое тело заменяется его фрагментом, состоящим из небольшого числа атомов, что допускает использование всех вычислительных средств и возможностей современной квантовой химии молекул и позволяет учитывать детальную структуру фрагмента, наличие примесей, дефектов, их влияние на свойства соседних центров, изучать элементарные акты адсорбционных и каталитических процессов. Эта модель обеспечивает рассмотрение структурно выделенных локальных центров, которые обуславливают адсорбционную и каталитическую активность твердых веществ [7]. Наиболее строгий и последовательный

подход к анализу механизмов и маршрутов реакций основан на использовании неэмпирических методов квантовой химии. Он связан с выполнением большого объема вычислений при построении поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействующих систем, что далеко не всегда возможно и к тому же нередко не дает наглядного представления результатов в обычных химических терминах. Использование для построения ППЭ различных полуэмпирических методов, основанных на приближении нулевого дифференциального перекрытия, нецелесообразно в силу их принципиальных дефектов при вычислении активационных барьеров [7]. Поэтому во многих случаях более удобными оказываются модельные подходы, акцентирующие внимание на энергетике превращения в реакционном узле и стереохимии переходных состояний. В данной работе поверхность кремнезема моделировалась набором кремний-кислородных тетраэдров общей формулы $[(\text{OH})_3\text{Si}]-\text{OH}$. На молекулярный кластер «прививались» исследуемые радикалы, и путем анализа изменений энергетических характеристик были исследованы особенности структуры и свойства привитых частиц.

Результаты и их обсуждение

Химическое модифицирование поверхности SiO_2 путем введения структурных гидроксильных групп (в некоторых случаях и других активных фрагментов приповерхностного слоя) в реакции с различными реагентами открывает большие возможности направленного изменения химии поверхности дисперсных кремнеземов. За счет варьирования природы поверхностных функциональных групп образуются новые сорбционные центры с разнообразными свойствами, изменяются физико-химические свойства поверхности кремнеземов, что значительно расширяет область их практического применения. Планово направленные синтезы в поверхностном слое SiO_2 с целью получения материалов с заданными свойствами требуют знания не только закономерностей соответствующих химических превращений, но и природы активных центров модифицированной поверхности, их строения и реакционной способности. Отметим, что теоретическому изучению химически модифицированной поверхности SiO_2 , а тем более влияния подложки на структуру и реакционную способность модифицирующего покрытия не уделялось должного внимания [8, 9].

В работах [10, 11] по исследованию механизмов взаимодействия кремнийорганических соединений с гидроксильными группами поверхности SiO_2 отмечалась важная роль эффективного заряда на атоме кремния атакующей молекулы. Вероятно, зарядовое распределение на атомах функциональных групп и стереохимия поверхностных соединений сильно влияют на сорбционные свойства SiO_2 . На основании данных о зарядовом распределении приведена общая характеристика возможных адсорбционных центров модифицированной поверхности кремнезема в зависимости от природы ее функционального покрова [12]. В качестве иллюстрации взят атом фтора, поскольку атомы галогенов издавна признаны одними из лучших ингибиторов горения. При замене гидроксильной группы атомом фтора на нем локализуется меньший отрицательный заряд по сравнению с атомом $\text{O}(\text{H})$, тогда как заряд на кремнии возрастает вследствие высокой электроотрицательности фтора. Сравнительно большой ионизационный потенциал кластера с группой $\equiv\text{SiF}$, отождествляемый в расчетах методом МО ЛКАО ССП в соответствии с теоремой Купменса с энергией ВЗМО (с обратным знаком), свидетельствует о меньшей электронодонорной способности (основности) фторированной поверхности по сравнению с гидроксильной. Кроме того, значительно уменьшается энергия отрыва фтора от поверхности, по сравнению с разрывом связи, например, в галогенпроизводных предельных углеводородов. Этот факт наглядно демонстрируется нашими квантовохимическими расчетами [12], результаты которых представлены в табл. 1. Из приве-

денных в ней данных видна тенденция к уменьшению энергии разрыва связи от фторзамещенных к предельным углеводородам, замещенным атомами различных галогенов, и существенное её уменьшение при отрыве исследуемого атома от поверхности кремнезема. При этом наименьшая энергия соответствует отрыву атома фтора, связанного с поверхностью через кислород. При априорной оценке возможного механизма и условий проведения реакции конкретного соединения с функциональными группами поверхности представляется естественным исходить из информации об энергиях разрыва (образования) химических связей в предполагаемых циклических комплексах и эмпирических соотношений, связывающих тепловой эффект и энергию активации реакции. Хорошо известно, что теплота диссоциации адсорбированной молекулы гораздо ниже, чем теплота диссоциации молекулы, находящейся в объеме. Если считать, что энергия активации процесса диссоциации близка к энергии диссоциации, то скорость диссоциации молекул на поверхностях будет выше, чем скорость диссоциации в объеме. Поверхность будет играть роль катализатора. Как известно, галогенсодержащие вещества оказывают разрушающее воздействие на озоновый слой Земли, поэтому поиск альтернативных экологически безопасных ингибиторов является актуальной научной проблемой.

Таблица 1. Энергии разрыва связи радикала F[•] в молекулах и с поверхностью кремнезема, рассчитанные ab initio методом (6-31G базис)

№	Элементарный процесс	Энергия разрыва связи, E, ккал/моль.
1	$C_2F_5 - F \rightarrow C_2F_5^{\bullet} + F^{\bullet}$	239,5
2	$C_2F_4Cl_2 - F \rightarrow C_2F_3Cl_2^{\bullet} + F^{\bullet}$	91,5
3	$(OH)_3SiF - F \rightarrow (OH)_3SiF^{\bullet} + F^{\bullet}$	87,9
4	$(OH)_3Si - F \rightarrow (OH)_3Si^{\bullet} + F^{\bullet}$	28,99
5	$(OH)_3SiO - F \rightarrow (OH)_3SiO^{\bullet} + F^{\bullet}$	21,52

Замещение поверхностных гидроксильных групп другими функциональными группами без изменения состава и структуры подложки - не единственный прием модифицирования поверхности кремнезема, обеспечивающего широкий спектр ее сорбционных свойств. Источником новых активных центров служит, в частности, термическая или радиационная деструкция гидроксильного покрова и введение в поверхностный слой примесных атомов различных элементов. Поскольку природа центров и структура поверхности модифицированного таким образом кремнезема окончательно не установлены, представляет интерес исследование электронного строения и сопоставление свойств поверхностных фрагментов, возникновение которых возможно вследствие деструкции OH-групп и легирование кремнийкислородной матрицы атомами примесей.

Общеизвестна роль квантовой теории в интерпретации природы химической связи в молекулах и твердых телах. Однако её значение значительно возрастает в тех случаях, когда экспериментальное исследование того или иного объекта (явления) усложнено или вообще невозможно на современном этапе развития науки [5]. Именно к такому типу относятся процессы, происходящие в очаге пламени, а также адсорбционные явления на поверхности дисперсного огнетушащего порошка. Одним из главных крите-

риев огнетушения, как известно, является прекращение реакции, поэтому существует ряд различных методов для изучения ингибирования.

Изучению горения, как сложного физико-химического процесса, а также его ингибирования, посвящено много экспериментальных и теоретических работ, в которых обсуждается тушение пламени, с точки зрения эффектов на уровне элементарных реакций. Кинетический механизм в рамках подхода закона действующих масс, использованный для описания на молекулярном уровне превращения реагентов в продукты, таких как горение метана в воздухе, может быть приблизительно описано суммарным уравнением:



Однако, как хорошо известно, в процесс углеводородного горения вовлечено огромное количество элементарных стадий. Набор дифференциальных уравнений, описывающих скорости образования и деструкции каждой молекулы, затем численно интегрирован, и рассчитаны концентрации реагентов, интермедиатов и продуктов в сравнении с экспериментом. Эта процедура, известная как моделирование, широко используется при изучении горения, а также для других сложных химических явлений, таких как реакции в атмосфере и химическом паре, астрохимии и даже крекинге нефти в геологических бассейнах. В последние годы было установлено, что разветвленно-цепной механизм (РЦП) – конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей – является определяющим в газофазном горении не только при очень низких давлениях, как считали до недавнего времени, но также в области атмосферного и более высоких давлений. Было показано, что во всей области давлений – от условий разреженного пламени до атмосферного и выше – фактор разветвления цепей является доминирующим в газофазном горении водородсодержащих соединений, в том числе углеводородного топлива, неорганических гидридов, а также многих пирофорных веществ, не содержащих водород [14]. Конечно, действительное число элементарных реакций, требуемое для выяснения точного механизма реакции, может быть объектом дебатов со многими авторами, использующими основной механизм, который пренебрегает некоторыми интермедиатами полностью или не проводит дифференциацию между различными квантовыми состояниями одного соединения. Так, в работах [14, 15] было показано, что процесс распространения пламени может быть представлен комплексом цепных реакций, скорость которых лавинообразно увеличивается. В [16] отмечается, что химия пламени может быть представлена, как минимум, 13 реакциями. Поскольку число стадий и частиц, требующих описания процесса окисления увеличивается, компьютерная нагрузка возрастает, становятся необходимыми упрощения. Поэтому, в нашем исследовании в качестве иллюстрации использован упрощенный подход к рассмотрению химии водород-кислородного пламени. Как отмечается в большинстве работ [17-22], в определяющих скорость реакции стадиях принимают участие, главным образом, такие радикалы как H^\bullet , OH^\bullet , O^\bullet . Они названы активными центрами пламени (АЦП), и именно на эти частицы направлено химическое действие ингибиторов. Другими словами, подача частиц порошка в зону горения должна увеличить скорость гибели активных центров реакции. Как известно [23], ингибитор цепной реакции – это вещество, взаимодействие которого с активными промежуточными частицами (чаще всего радикалами) цепной реакции приводит к образованию более стабильных продуктов, и, следовательно, к обрыву цепи. Механизмы влияния ингибиторов обычно разделяют на две категории [24]: физический механизм, где преобладают эффекты теплопотери и разбавления, и химический механизм, где важным является «улавливание» радикалов. Широко используемый в зарубежной научной литера-

туре термин «scavenging effect» как раз и означает влияние частиц-ловушек для радикалов на скорость протекания реакции [25]. В работе [26] квантово-химическими расчетами обосновано преобладание химического механизма в случае ингибирования цепного горения.

Особенность механизма ингибирования газовых пламен состоит в том, что элементарные процессы основной реакции горения находятся в тесной связи с процессами ингибирования. Это определяет потенциальную возможность использования явления ингибирования как метода изучения кинетического механизма и метода управления скоростью горения, соответствующим образом изменяя параметры процесса и подбирая состав смеси и ингибиторы. При этом важно общее давление смеси, облегчающее протекание тримолекулярных процессов. При ингибировании такими процессами могут быть: рекомбинация радикалов топлива или окислителя (например, $H^{\bullet} + H^{\bullet} + M \rightarrow H_2 + M$), процессы прямого ингибирования ($H^{\bullet} + Br^{\bullet} + M \rightarrow HBr + M$ в системе H_2-O_2), рекомбинация радикалов ингибитора ($Br^{\bullet} + Br^{\bullet} + M \rightarrow Br_2 + M$), процессы каталитической рекомбинации ($H^{\bullet} + SO_2 + M \rightarrow HSO_2 + M$ в системе $H_2 - SO_2$) и т. д. [27].

Добавление в очаг химических веществ ингибиторов может существенно снизить скорость горения или полностью его прекратить. В [28, 29] сообщалось, что введение добавок фосфина в камеру сгорания авиационных двигателей со сверхзвуковым горением способствует увеличению полноты сгорания, температуры горения водородно-кислородных топлив за счет катализа оксидами фосфора реакции рекомбинации атомов водорода и гидроксила в продуктах горения. В работе [30] было показано, что усиление рекомбинации $H^{\bullet} + OH^{\bullet}$ обусловлено наличием фосфорсодержащих веществ. Среди возможных продуктов горения и разложения фосфина экспериментально обнаружено наличие таких частиц: PO^{\bullet} , PO_2^{\bullet} , PO_3 , $HOPO$, $HOPO_2$, HPO , P , P_2 , P_4 , PH_3 , PH_2^{\bullet} , PH^{\bullet} , P_2O , $HPOH^{\bullet}$, H_2POH) [29]. Также было показано [31], что ингибирование обусловлено не только фосфином и продуктами деструкции молекулы, но, главным образом, оксидами фосфора и другими фосфорсодержащими частицами, которые в данном случае образуются. В [32, 33] квантово-химические расчеты подтвердили образование почти всех этих фосфорсодержащих продуктов. Можно предположить ингибирующую способность таких частиц в составе других огнетушащих веществ. К тому же тушение пламени фосфином усложняется из-за его высокой стоимости и токсичности, вследствие чего целесообразно использовать смеси фосфина с высокодисперсными порошками или добавлять другие фосфорсодержащие соединения.

В результате проведения расчетов с использованием различных квантово-химических методов были исследованы пути деструкции многих веществ, которые применяются в качестве ингибиторов горения [33, 26]. Так, в [33] было показано, что деструкция аммофоса происходит по такой схеме:



Рассчитанная энтальпия реакции составляет 68,9 ккал/моль. Установлено, что теплота реакции радикала PO^{\bullet} со всеми активными центрами пламени достаточно низкая, что позволяет говорить о связывающей эффективности этой частицы. Результаты расчета соответствующих реакций представлены в табл. 2.

Радикал NH_2^{\bullet} , согласно нашим расчетам, реагирует только с гидроксильным радикалом. Также было показано, что поверхность кремнезема может быть использована в качестве подложки для пролонгирования каталитического действия ингибитора [34]. Естественно предположить возможность увеличения эффективности действия активных ингибирующих компонентов, образующихся в результате деструкции исследуемых фосфорсодержащих соединений путем иммобилизации на поверхности кремнезема.

Вопросу исследования частиц, привитых к поверхности дисперсного кремнезема, посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ. Так, в [35] при рассмотрении электронного строения кластеров, моделирующих различные структурные единицы дегидроксилированной поверхности кремнезема дана критическая оценка существующих точек зрения на пространственное строение поверхности кремнезема, подвергнутого термической деструкции. В [36] разработан метод синтеза на поверхности кремнезема радикалов $\equiv\text{Si-N}^{\bullet}\text{-H}$; методом ЭПР спектроскопии с привлечением результатов квантово-химических расчетов модельных систем получены сведения об их структуре и спектральных характеристиках. Было отмечено, что точечные дефекты, стабилизированные на поверхности активированного кремнезема, обладают высокой реакционной способностью, и их можно использовать в качестве «фундамента» для конструирования привитых к поверхности интермедиатов как парамагнитной, так и диамагнитной природы. В [37] предложен оригинальный метод получения свободно-радикальных интермедиатов, привитых к поверхности твердого тела (активированного кремнезема) и экспериментально исследованы механизмы и кинетические закономерности реакций внутримолекулярного переноса атома Н в оксисилильных радикалах. Однако, несмотря на обилие научных публикаций, все же некоторые особенности образования адсорбционных комплексов на поверхности кремнезема, а также механизм деструктивных процессов все еще не установлены. Особенно это касается тех случаев, когда поверхность используется для активизации конкретных радикалов и увеличения эффективности вещества в целом.

Таблица 2. Энергия взаимодействия продуктов деструкции триаммонийфосфата с активными центрами пламени

Исследуемые частицы	Энергия взаимодействия E, ккал/моль		
	H [•]	OH [•]	O [•]
PO [•]	60,1	43,9	43,1
NH ₂ [•]	91,1	25,1	94,1
PH ₂ [•]	56,4	37,6	18,8

С целью поиска путей оптимизации ингибирующего действия активных компонентов, а также для объяснения механизма ингибирования, проведены неэмпирические квантово-химические расчеты адсорбционных комплексов исследуемых частиц на поверхности кремнезема в базисе 6-31G**. Результаты представлены в табл. 3.

Как показывают результаты расчетов, все частицы легко образуют поверхностные соединения путем дегидроксилирования кремнезема. Несколько большая энергия необходима для образования поверхностного соединения фосформонооксида. Энергетически наиболее выгодна иммобилизация аминорадикала. При этом расчеты доказывают вероятность адсорбции всех исследуемых частиц непосредственно к поверхности, а не через атом кислорода. Так, например, присоединение NH₂ через атом кислорода требует энергии в 10 раз больше. Эти результаты находятся в хорошем согласии с другими экспериментальными и теоретическими работами. Так, в [35] экспериментально получены радикалы типа $\equiv\text{Si-N}^{\bullet}\text{H}_2$ и обоснована их относительная устойчивость. В [1] экспериментально показана ингибирующая активность такого соединения. Таким образом, наше

исследование теоретически доказывает возможность иммобилизации исследуемых частиц на поверхности аэросила.

Следующая стадия исследования – это расчет энергии отрыва активных ингибирующих компонентов от поверхности кремнезема.

Таблица 3. Реакции образования поверхностных соединений ингибирующих компонентов на кремнеземе и их энтальпии

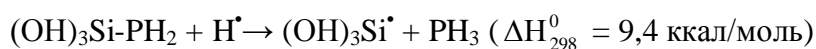
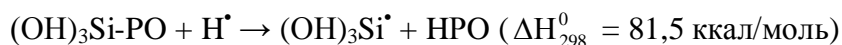
№	Реакции образования поверхностных соединений	Энтальпия ΔH_{298}^0 , ккал/моль
1	$(\text{OH})_3\text{Si-OH} + \text{HPO} \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-PO} + \text{H}_2\text{O}$	75,1
2	$(\text{OH})_3\text{Si-OH} + \text{PH}_3 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-PH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	12,5
3	$(\text{OH})_3\text{Si-OH} + \text{PH}_3 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-OPH}_2 + \text{H}_2$	12,8
4	$(\text{OH})_3\text{Si-OH} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	6,3
5	$(\text{OH})_3\text{Si-OH} + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si-ONH}_2 + \text{H}_2$	63

Таблица 4. Реакции деструкции поверхностных соединений с образованием активных ингибирующих компонентов PO^\bullet , NH_2^\bullet , PH_2^\bullet

№	Реакции деструкции	Энтальпия ΔH_{298}^0 , ккал/моль
1	$(\text{OH})_3\text{Si-PO} \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{PO}^\bullet$	21,3
2	$(\text{OH})_3\text{Si-NH}_2 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$	87,8
3	$(\text{OH})_3\text{Si-PH}_2 \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{PH}_2^\bullet$	50,1

Полученные результаты (табл. 4) показывают, что только фосфорсодержащие радикалы достаточно легко отрываются от поверхности. При этом PO^\bullet – с энергией в 2,4 раза меньшей, чем PH_2^\bullet , и в 3,2 меньшей, чем от изолированной молекулы триаммонийфосфата. Следовательно, логично предположить, что иммобилизация фосформоноксид-радикала будет энергетически более выгодной по сравнению с деструкцией изолированной молекулы триаммонийфосфата.

Нельзя исключать также вероятность ингибирующего действия иммобилизованных на поверхности активных компонентов в связанном виде. Так, например, фосфорсодержащие частицы, привитые к аэросилу, легко захватывают атомарный водород, который играет определяющую роль в распространении пламени. Примеры наиболее вероятных превращений могут быть представлены следующим образом:



При этом образуются молекулы, которые участвуют в ингибирующем цикле газовой фазы, и их действие обосновано и теоретически и подтверждено экспериментально [1, 26-28].

Для полноты картины необходимо также выяснить поведение самой поверхности кремнезема по отношению к АЦП. Поэтому проведены также расчеты взаимодействия смоделированного кластера с активными частицами пламени. Результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5. Энергии взаимодействия поверхностных радикалов кремнезема с активными центрами пламени

№	Схема взаимодействия	Энтальпия, ΔH_{298}^0 , ккал/моль
1	$(\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow (\text{OH})_3\text{SiH}$	75,2
2	$(\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow (\text{OH})_3\text{SiOH}$	56,4
3	$(\text{OH})_3\text{SiH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	6,3
4	$(\text{OH})_3\text{SiOH} + \text{H}^\bullet \rightarrow (\text{OH})_3\text{Si}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	6,3

Анализ приведенных в табл. 5 данных показывает, что поверхность кремнезема улавливает все активные центры пламени. При этом следует отметить, что легче всего захватывается гидроксильный радикал. При взаимодействии поверхностного радикала $(\text{OH})_3\text{Si}^\bullet$ с гидроксидом образуется силанольная группа, которая в дальнейшем будет реагировать с атомарным водородом с регенерацией поверхностного радикала. Энергия взаимодействия кремнезема с атомом водорода несколько больше, но гидрогенизированная поверхность в 9 раз легче взаимодействует с гидроксильным радикалом с образованием молекулы воды. Аналогично действует на атомарный водород поверхность кремнезема с адсорбированным на ней гидроксильным радикалом. Поскольку, как видно из табл. 5, количество $(\text{OH})_3\text{Si}^\bullet$ постоянно регенерируется, можно утверждать, что приведенные реакции являются одними из основных каналов ингибирования пламени. При этом образуются стабильные молекулы воды.

Выводы

Таким образом, методами квантовой химии показаны перспективы использования химически модифицированного кремнезема в качестве дешевого огнетушащего состава. Эффективность обусловлена тем, что энергия деструкции поверхностных соединений значительно меньше энергии разложения молекул соответствующих веществ. Выведены последовательности элементарных реакций с участием поверхности кремнезема в качестве регенерирующегося в процессе ингибирования активного центра.

Литература

1. Чуйко А.А., Павлик Г.Е., Ставицкий В.В., Бочманов А.Д., Хейфец И.Б., Токунов В.И. А.с. 1081195 СССР. Пенoгаситель для буровых растворов. Оpubл. 23.03.84. Бюл. № 11.
2. Lobanov V.V., Chuiko A.A., Burlaenko N.A., Klymenko V.E., Tertych V.A., Yanishpolskij V.V., Teretz M.I. // J. Therm. Analysis and Calorimetry. - V. 62, 200. - P.381-387.
3. Краснянский М.Г. Огнетушащие и взрывоподавляющие порошки. - Донецк, Донбасс, 1990.

4. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко Т. 1, Ч. 2. Химические реакции на поверхности SiO₂. - Киев, 2001.
5. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А., Пинчук В.М., Синекон Ю.С. Якименко Ю.И. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. - Киев: ТОО «Век +», 1999. - С.7.
6. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. – М.: ВИНТИ, 1984. – 161с. (Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и хим. Связь. - Т. 9).
7. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наук. думка, 1992. – 248 с.
8. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. – М.: Мир, 1980. - 288 с.
9. Ермаков А.И., Кириченко Э.А., Жариков Е.А. // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, № 5. – С.1261-1263.
10. Горлов Ю.И., Заец В.А., Чуйко А.А. // Теорет. и эксперим. химия. – 1986. – Т. 22, № 5. – С.533-545.
11. Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. А.А.Чуйко. - Киев-Ставрополь, 1993. – 260 с.
12. Кукуева В.В. Квантово-химические исследования элементарных реакций в газовой фазе и на поверхности кремнезема в процесса ингибирования цепного горения // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005, № 1. – С.40-42.
13. Simmie J. M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels // Progress in Energy and Combustion Science. – 2003. - V. 29. - P.599-634.
14. Азатян В.В. Особенности неизотермических разветвленно-цепных реакций и новые аспекты теории // Кинетика и катализ. - 1999. – Т. 40, № 6. - С.818-834.
15. Семенов Н.М. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). - АН СССР. - М., 1958.
16. Twarowski A., J. Reduction of a Phosphorus Oxide and Acid Reaction Set // Combust. Flame. – 1995. – V. 102. - P.41-54.
17. Баратов А.Н., Добриков В.В., Шамонин В.Г. О роли гомогенных факторов при ингибировании метано-воздушного пламени порошками // Хим. физика. – 1988. – Т. 7, № 6. – С.112-120.
18. Глазкова А.Г.П., Карпов В.П., Филь П.В. Ингибирование горения метано-воздушных смесей // Archium combustions. - 1988. - V. 8, N 2. – P.234-238.
19. Inhibition Effectiveness of Halogenated Compounds / T. Noto, V. Babushok, A. Hamins, W. Tsang. // J. Combustion and flame. - 1998. - V. 112. - P.147-160.
20. Williams F.A. Review of Flame Extinction // Fire Safety Journal. - 1981. - V. 3, P. 163-175.
21. Babushok V., Tsang W. Inhibitor Rankings for Alkane Combustion // J. Combustion and Flame. - 2000. - V. 123, P.488–506.
22. Dixon-Lewis, G., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981. - P.369-384.
23. Опейда Й., Швайка О., Николаєвський А. Глумачний термінологічний словник з хімічної кінетики. - Донецьк: ТОВ «Юго-Восток, Лтд», 2003. – С.66.
24. Ингибирование развившейся детонации водородо-воздушных смесей / В.В. Азатян, Д.И. Бакланов, Л.Г. Гвоздева, Ю.П. Лагутов, А.Г. Мержанов, Н.М. Рубцов, Г.И. Цветков, Ю.Л. Шаров, Н.Б. Щербак // Докл. АН СССР. - 2001. - Т. 376, № 1. - С. 55-58.

25. Namrata V., Jia Eng S., Normand M. L. Chemical Scavenging Activity of Gaseous Suppressants by using Laser-induced Fluorescence Measurements of Hydroxyl // *J. Combustion and flame*. - 2001. - V. 126. - P.1393-1401.
26. Кукуєва В.В., Хімічна природа інігуючої дії вогнегасних речовин // *Пожежна безпека* – 2004. - № 1. - P.52-54.
27. Замашиков В.В., Бунев В.А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // *Физика горения и взрыва*. - 2001. – Т. 37, № 4. – P. 345-349.
28. Twarowski A.J. The influence of Phosphorus oxides and acids on rate of H+OH Recombination // *Combust. and Flame*. - 1994. - V. 94. - P.91-107
29. Twarowski A.J., The effect of Phosphorus Chemistry on Recombination Losses in a Supersonic Nozzle // *Combust. and Flame*. - 1995. - V. 102. - P.55-63.
30. Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах // *Физика горения и взрыва*. - 1997. - Т. 33, № 3. - С.32-48.
31. Twarowski A. The Temperature Dependence of H+OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post-Combustion Gases // *J. Combustion and Flame*. - 1966. - V. 105. - P.407-413.
32. Кукуєва В.В., Биков О.С. Теоретичне дослідження інігуючої дії вогнегасних порошків у гомогенній фазі // *Вісник ЧІТІ*. - 2001. - № 3. - С. 66-69.
33. Кукуєва В.В., Кирилов О.А. Дослідження кінетики реакцій в газовій фазі при інігуванні полум'я фосфорвмісними вогнегасними порошками // *Вісник ЧДУ. Серія Хімічні науки*. - Черкаси. - 2002. - С.133-138.
34. Theoretical analysis of thermal destruction of dimethyl phosphates immobilized on dispersed silica surface / V.V. Kukueva, A.A. Kirillov, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov // *Chemistry, physics and technology of surfaces, Issues 7-8*. – Київ: Видавничий дім „КМ Академія”, 2002. - С.158-162.
35. Гузикевич А.Г., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Применение метода РВХ_α к изучению структуры дегидроксилированной поверхности кремнезема // *Теорет. и эксперим. химия*. - 1980. - Т. 16, № 4. - С.458-464.
36. Радциг В.А., Получение, структура и реакционная способность радикалов ≡Si-N[•]-H // *Кинетика и катализ*. - 2002, - Т. 43, № 6. - С.862-887.
37. Радциг В.А. Кинетические закономерности реакций внутримолекулярного переноса атома водорода в радикалах >Si(O[•])(R) (R= H, D, CH₃, CD₃, C₂H₅) // *Кинетика и катализ*. – 2002. – Т. 43, № 4. - С.538-549.