

Д.Г. Трегубов, к.т.н., доцент, НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. каф., НУЦЗУ

ЗВ'ЯЗОК ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ АЛКАН-ПОХІДНИХ СПОЛУК З СЕРЕДНЬОЮ ДОВЖИНОЮ ЇХ МОЛЕКУЛ

(представлено д-ром техн. наук Куценком Л.М.)

В статті розглянуто проблему розрахунку середньої довжини молекул алкан-похідних. Показано, що існуючі методи розрахунку цього параметру не завжди дозволяють адекватно прогнозувати температуру самоспалахування (t_{cc}) органічних речовин та їх пожежну небезпеку. Запропоновано нові принципи розрахунку середньої довжини молекул органічних речовин з врахуванням ефектів перерозподілу електронної щільності. Показано можливість підвищення збіжності прогнозу пожежної небезпеки речовин за запропонованими принципами.

Ключові слова: температура самоспалахування, алкан-похідні, середня довжина карбонового ланцюга молекули.

Постановка проблеми. Інтенсифікація промислових процесів привела до використання різноманітних горючих органічних речовин, що мають різноманітні функціональні групи у молекулі та можуть бути ізомерної або циклічної будови. Молекули таких речовин мають властивості відмінні від аналогічних для молекул нормальної будови або молекул з іншою схемою розташування функціональних груп. Це визначається наявністю ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі, що змінює її реакційну спроможність та обумовлює зміну температур, за яких відбувається “вибухоподібне” самоприскорення хімічних реакцій окиснення.

З точки зору пожежної небезпеки речовин це найбільш впливає на значення їх температури самоспалахування (t_{cc}). Так, кетони відрізняються від альдегідів місцем розташування карбонільної групи, і виявляється, що для багатьох кетонів значення t_{cc} близько до 400 °С, а для альдегідів з тією самою брутто-формулою – близько до 200 °С. Можливість адекватного розрахункового визначення відповідних параметрів горючої речовини лежить в основі наглядово-пофілактичних дій і дозволяє попередити виникнення надзвичайних ситуацій на підприємствах внаслідок самоспалахування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існує значна кількість методик розрахункового прогнозу t_{cc} алкан-похідних, що свідчить про неповноту або низьку точність кожної з них [1, 2]. Апроксимація зміни t_{cc} від середньої довжини карбонового ланцюга молекули ($l_{сер}$) проводиться двома залежностями за формулами Монахова В.Г.:

$$t_{cc} = 300 + 116\sqrt{5 - l_{сер}}, \text{ } ^\circ\text{C, для } l_{сер} \leq 5, \quad (1)$$

$$t_{cc} = 300 - 38\sqrt{l_{сер} - 5}, \text{ } ^\circ\text{C, для } l_{сер} \geq 5. \quad (2)$$

де $l_{сер}$ – умовна середня довжина ланцюга молекули, як середнє арифметичне усіх можливих довжин l_i ланцюгів молекули.

Також, проводиться розрахунок t_{cc} за гомологічними класами; визначення t_{cc} за таблицями $t_{cc}(l_{сер})$ для різних гомологічних класів [1, 2]; розрахунок на основі довжини головного карбонового ланцюга молекули та місця метилової або іншої групи у молекулі [3], які прогнозують t_{cc} органічних речовин нормальної та ізомерної будови з низьким коефіцієнтом кореляції близьким до 0,9.

Таке становище виникає внаслідок похибок ще на стадії розрахунку середньої довжини карбонового ланцюга молекули, оскільки підхід до вирішення цього питання в означених роботах прийнято суто апроксимаційний, без глибокого аналізу причин зміни t_{cc} зі зміною середньої довжини молекули, що і призводить до помилок розрахунку у багатьох граничних випадках.

У пожежно-технічних розрахунках розгалуження молекули враховують показниками її середньої довжини $l_{сер}$ з врахуванням кількості кінцевих груп, від чого й залежить довжина молекули. Більш розгалужена молекула має меншу $l_{сер}$ та більшу t_{cc} . Критичною середньою довжиною молекули є значення «5», більше й менше за яке використовуються різні апроксимаційні залежності (1) та (2). При визначенні $l_{сер}$ молекули використовують принципи розрахунку, які пояснюють зміну $l_{сер}$ зміною ступенів свободи молекули. Для алканів такий метод розрахунку виявляється точним способом прогнозу t_{cc} , оскільки в них спостерігається тільки індуктивний ефект. Точність розрахунку падає після значення $l_{сер} = 10 \div 12$. Так, найменшу t_{cc} має додекан – 202 °С. Надалі t_{cc} алканів зростає і для гексадекану досягає 227 °С. Це можна пояснити появою в середині карбонового ланцюга молекули області, що не має впливу індуктивного ефекту кінцевих груп.

У випадку роботи [1] зроблено великий крок у бік врахування особливостей електронної будови молекули, але при розповсюдженні правила головного карбонового ланцюга на ізомерні сполуки було введено ряд розрахункових припущень, які призводять до значних похибок у розрахунку. Так, для тетрабутилового спирту t_{cc} за довідником 460 °С [4], а за даною методикою, що не враховує у карбоновому ланцюзі метилові групи у положенні «1», – 400 °С. Алкіл-замісники в іншому положенні, за даною методикою, збільшують довжину основного карбонового ланцюга молекули: метил- на 0,5, етил- на 1,5, пропил- на 2,5, бутил- на 3,5.

Постановка завдання та його вирішення. Метою даної роботи є підвищення точності прогнозу t_{cc} органічних речовин на основі вдоско-

налення методики розрахунку середньої довжини відповідних молекул.

Наявність в молекулах функціональних груп найчастіше приводить до накладання індукційного й мезомерного ефектів, як однакової, так і протилежної дії. Неточність методик визначення $l_{\text{сер}}$ обумовлена тим, що існуючі методики опосередковано враховують ефекти перерозподілу електронної щільності хімічних зв'язків у молекулі. Розрізняють мезомерний та індуктивний ефекти, які бувають позитивної та негативної дії [5]. Мезомерний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по π -зв'язку, він слабо згасає по системі сполучених зв'язків. Індуктивний ефект – це зміщення електронної щільності хімічного зв'язку по σ -зв'язку за наявності певних замісників. Мезомерний та індуктивний ефекти можуть додаватися або компенсувати вплив один одного. Дія ефектів по насиченому карбоновому ланцюгу вуглеводнів поширюється не більше ніж до п'ятого атому карбону від функціональної групи по безперервному ланцюгу зв'язків. Сукупна дія означених ефектів і визначає відмінність окремих класів речовин у реакційній здатності і в значенні $t_{\text{сс}}$.

Особливості запропонованого розрахунку $l_{\text{сер}}$ молекул різних гомологічних класів кисневмісних сполук наведені в табл. 1-2.

Табл. 1. Особливості визначення $l_{\text{сер}}$ молекул різних гомологічних класів кисневмісних сполук

Гомологічний ряд	l_e
кетони	$m_c/2^1$
складні ефіри ³	$m_e/2^1$
альдегіди	$1 + 3m_c$
спирти ² $l_e < 5$ $l_e \geq 5$	$(m_{\text{сп}} + m_{\text{ссер}})/2 - (3n_{\text{гр}} - 2)/m_c$ $m_{\text{сmax}}$
прості ефіри нормальної будови $l_e < 5$ $l_e \geq 5$	$2 + m_c$

¹ – як для молекул нормальної, так і ізомерної будови;

² – $m_{\text{сп}}$ – максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга (для багатоатомних спиртів – від групи ОН у боковому положенні);

$m_{\text{ссер}}$ – середня довжина карбонового ланцюга молекули спирту (для багатоатомних спиртів – найменша між групами ОН);

$n_{\text{гр}}$ – число метилових груп в положенні «1» або «2» від групи ОН (для молекул нормальної будови у розрахунку приймаємо $(3n_{\text{гр}} - 2) = 0$);

$m_{\text{сmax}}$ – максимальна довжина карбонового ланцюга молекули спирту; для карбінолів та багатоатомних спиртів – середня довжина найдовшого карбонового й найменшого гідроксильно-карбонового ланцюгів;

³ – m_e – еквівалентна кількість атомів у ланцюгу молекули складного ефіру, яку визначають відповідно до табл. 2.

У молекулах кетонів та складних ефірів присутні мезомерний ефект в обидві боки від групи С=О до п'ятого атома карбону й індукційний ефект. Відповідно молекула набуває підвищеної здатності до опору

температурному впливу до десяти атомів карбону в ланцюгу. Цей вплив є сильнішим за індукційний ефект метилових груп ізомерних сполук, тому t_{cc} більшості кетонів слабо залежить від ступеня ізомеризації молекули, а середня довжина становить половину від числа атомів карбону у молекулі (без карбону карбонільної групи).

В альдегідів накладання електронних ефектів знижує стійкість молекули і значно збільшує їх середню довжину: $l_e = 3m_c + 1$.

Складні ефіри мають у своєму складі спиртовий та кислотний залишок та функціональні групи $-O-$ та $C=O$, що ускладнює закономірність розподілу мезомерного та індуктивного ефектів у молекулі. Тому за запропонованою методикою необхідно спочатку визначити еквівалентну кількість атомів карбону у молекулі за табл. 2, а вже потім скористатися табл. 1 [5].

Табл. 2. Еквівалентна кількість атомів карбону у складному ефірі

Гомологічний клас складного ефіру	Еквівалентна кількість атомів	
	$m_{c\text{сп}} \leq 3$	$m_{c\text{сп}} > 3$
форміати	$m_e = 3 + m_c$	$m_e = 6 + m_c$
ацетати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 4 + m_c$
пропіонати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 3 + m_c$
бутирати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 2 + m_c$
валеріати	$m_e = 1 + m_c$	$m_e = 1 + m_c$
гексаноати та інші	$m_e = m_{c\text{к}} + 0,25(m_{c\text{сп}} - 1)$	
ізомерна будова: $m_c < 9$ $m_c \geq 9$	$m_{e\text{із}} = m_e - 0,25$	
	$m_{e\text{із}} = m_e + 1,5/n_{\text{із груп}}$	

m_c – число атомів карбону у молекулі складного ефіру або у найдовшому його ланцюгу для ізомерних молекул;

$m_{c\text{сп}}$ – число атомів карбону у спиртовому радикалі молекули складного ефіру;

$m_{c\text{к}}$ – число атомів карбону у кислотному радикалі молекули складного ефіру;

$m_{e\text{із}}$ – еквівалентна кількість атомів у ланцюгу ізомерної молекули; розрахунок для складних ефірів з ізомерною будовою кислотного залишку проводити по відповідному гомологічному класу;

$n_{\text{із груп}}$ – кількість бокових ланцюгів у молекулі ізомерної будови.

У молекулах спиртів присутні мезомерний та індуктивний ефект та є можливість розташування алкільних та ОН- груп у бокових положеннях, що дуже ускладнює врахування означених електронних ефектів. У порівнянні з алканами група ОН змінює перерозподіл електронної щільності за рахунок від'ємного мезомерного та індуктивного ефектів. Але цей ефект слабкіший ніж в групи $C=O$ кетонів та альдегідів. Якщо молекула спирту має в сусідніх ізомерних положеннях алкільну та гідроксильну групи то електронні ефекти компенсуються і молекула поводить себе як така, що має лише головний ланцюг. Взаємно компенсуються електронні ефекти гідроксильних груп і в діолів нормальної будови. Тому прийнята наступна формула: $l_{\text{сер}} = (m_{\text{сп}} + m_c)/2 - (3n_{\text{гр}} - 2)/n_c$, для $l_{\text{сер}} \leq 5$.

Якщо максимальна довжина гідроксильно-карбонового ланцюга

молекули дорівнює або є більшою за «5», то $l_{\text{сер}}$ молекули одноатомного спирту ізомерної будови приймають рівною довжині цього ланцюга; для карбінолів та багатоатомних спиртів – за середнім значенням між найдовшими карбоновим та найменшим гідроксильно-карбоновим ланцюгами (який для багатоатомних спиртів – між групами ОН). Якщо багатоатомний спирт має більш ніж один ізомерний карбоновий ланцюг, додатково враховують найдовший карбоновий ланцюг такої молекули.

$l_{\text{сер}}$ молекули спирту приймають за найдовшим карбоновим ланцюгом, якщо молекула має ОН та метилову групи у сусідніх положеннях, а також більше ніж «3» атоми карбону в ланцюгу від групи ОН.

Для нормальних простих ефірів, спостерігається мінімум стійкості молекули за $l_{\text{сер}} = 10$; середня довжину молекули: $l_{\text{сер}} = 2 + m_c$, де «2» – еквівалентна довжина групи –О–. Для простих ефірів ізомерної будови t_{cc} можна визначити за методикою для спиртів ізомерної будови в залежності від максимальної довжини гідроксильно-карбонового ланцюга.

Означені принципи розрахунку середньої довжини молекул кисневмісних органічних сполук дозволяють підвищити коефіцієнт кореляції прогнозу температури самоспалахування за формулами (1) та (2).

Дані розрахунку середньої довжини та температури самоспалахування кетонів різної будови за стандартною та запропонованою методикам показують, що коефіцієнт кореляції підвищено з 0,73 до 0,95.

Для спиртів різної будови запропонована методика дозволила підвищити коефіцієнт кореляції з 0,87 до 0,97 [7].

Для альдегідів та простих ефірів нормальної будови формули Монахова (1) та (2) не працюють, оскільки середня довжина за ступенем розповсюдження електронних ефектів виявляється значною, а означені формули не враховують ефект збільшення t_{cc} після значення середньої довжини молекули «10». Тому для кисневмісних алкан-похідних була розроблена нова формула, яка враховує цей ефект [4]:

$$l_{\text{сер}} < 5: \quad t_{\text{cc}} = K_1 \cdot 200 + K_2 \cdot 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{\text{сер}}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (3)$$

$$l_{\text{сер}} \geq 5: \quad t_{\text{cc}} = K_1 \cdot 200 + \frac{K_2 \cdot 100}{(2l_{\text{сер}} - K_3)} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{\text{сер}}}}} + K_4(2l_{\text{сер}} - 10), \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

де K_1 – коефіцієнт базової t_{cc} , дивись табл. 3; K_2 – коефіцієнт збільшення/зменшення t_{cc} в гомологічних рядах; K_3 – подвійна критична середня довжина молекули, за якої спостерігається початок області мінімуму t_{cc} ; K_4 – коефіцієнт збільшення t_{cc} для молекул з $l_{\text{сер}}$ більше за «10».

Табл. 3. Коефіцієнти рівнянь (3) та (4) для різних класів органічних сполук [4] та [7]

Гомологічний ряд	K_1	K_2	K_3	K_4
кетони	1,0	1,0	9,4	0,25
складні ефіри	1,0	1,0	9,0	0,25
альдегіди	1,1	-1	9,0	0,25
спирти $l_{\text{сер}} < 5$	0,675	1,1	9,0	0,2
$l_{\text{сер}} \geq 5$	1,175			
прості ефіри нормальної будови ¹	$l_{\text{сер}} < 5$	0,925	0,8	
	$l_{\text{сер}} \geq 5$	0,925	-0,24	19

¹ – для диметилового ефіру (перший гомолог ряду простих ефірів) $K_2 = 0,9$.

Використання для розрахунку t_{cc} формул (3) та (4) дозволяє додатково зменшити похибку розрахунку та підвищити коефіцієнти кореляції: для кетонів до 0,98, для простих ефірів, альдегідів, спиртів, складних ефірів – до 0,99.

Висновки. 1. Стандартна методика розрахунку середньої довжини молекул алкан-похідних сполук не повною мірою враховує зміну електронних ефектів у молекулі зі зміною її будови, що у деяких випадках призводить до значних похибок розрахунку t_{cc} .

2. Запропоновано більш ґрунтований підхід для розрахунку середньої довжини молекул алкан-похідних сполук, що дозволило підвищити коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc} за стандартною методикою.

3. В деяких випадках, наприклад при розрахунку t_{cc} альдегідів та простих ефірів, стандартна методика не дозволяє проводити розрахунки з низькою похибкою, тому для алкан-похідних сполук розроблена загальна формула прогнозу t_{cc} у вигляді (3) та (4).

ЛІТЕРАТУРА

1. Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: в 2 частях / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко – М.: Пожнаука. – 2004. – 1448 с.

2. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ / В.Т. Монахов – М.: Химия. – 1979. – 424 с.

3. Алексеев С.Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. / С.Г. Алексеев и др. // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. – М: Пожнаука. Том 19, № 5. – 2010. – С. 23-30.

4. Трегубов Д.Г. Узагальнений розрахунок температури самоспалахування деяких класів органічних сполук [Електронний ресурс] / Д.Г. Трегубов // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 35. – 2014. – С. 201-204. Режим доступа к журналу: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/tregubov.pdf>.

5. Трегубов Д.Г. Спрощення та підвищення точності розрахунку

температури самоспалахування складних ефірів [Електронний ресурс] / Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно, В.В. Коврегін // Проблеми пожарной безопасности. – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 36. – 2014. – С. 266 – 271. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol36/tregubov.pdf>.

6. Трегубов Д.Г. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови / Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно // Проблеми пожарной безопасности – Харьков: НУГЗУ. – Вып. 32. – 2012. – С. 168 – 174. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol32/tregubov.pdf>.

7. Трегубов Д.Г. Спрощення та підвищення точності розрахунку температури самоспалахування спиртів / Д.Г. Трегубов, С.Ю. Гонар // Науковий вісник будівництва – Харків: ХНУБА. – Вип. 80. – 2015. – С. 278-281.

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно

Связь пожарной опасности алканов-производных соединений со средней длиной их молекул

В статье рассмотрена проблема расчета средней длины молекул алкан-производных. Показано, что существующие методы расчета этого параметра не всегда позволяют адекватно прогнозировать температуру самовоспламенения органических веществ и их пожарную опасность. Предложены новые принципы расчета средней длины молекул органических веществ с учетом эффектов перераспределения электронной плотности. Показана возможность повышения сходимости прогноза пожарной опасности веществ по предложенным принципам.

Ключевые слова: температура самовоспламенения, средняя длина углеродной цепи молекулы, алкан-производные.

D.G. Tregubov, O.V. Tarahno

Connection fire danger alkane-derived compounds to an average length of the molecules

In the article the problem of calculating of the alkane derivatives molecules average length is considered. It is shown that the existing methods for calculating this parameter is not always possible to adequately predict the auto-ignition temperature of organic substances and their fire danger. New principles for calculating the average length of the molecules of organic substances, taking into account the effects of electron-electron density redistribution are proposed. The possibility of increasing convergence-term forecast of the fire danger of substances on the proposed principles is shown.

Keywords: auto-ignition temperature, an average length of the molecule carbon chain, alkane-derived compounds.