

В.В. Кукуєва

Квантово-хімічне дослідження елементарних реакцій на поверхні кремнезему в процесі інгібування ланцюгового горіння

*Академія пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля,
180034, м. Черкаси вул. Онопрієнко, 8, тел. 80504161451, e-mail: kukueva@yahoo.com*

Шляхом неемпіричних квантово-хімічних розрахунків в базисному наборі 6-31G** проведено дослідження елементарних реакцій, що відбуваються в процесі інгібування ланцюгового горіння хімічно активними речовинами. Показано, що в процесі деструкції досліджуваних молекул утворюються радикали, що можуть зв'язувати активні центри полум'я, і, таким чином, впливати на загальну швидкість поширення полум'я. Доведено, що з поверхні кремнезему активні інгібувальні компоненти легше підлягають деструкції ніж в процесі розкладу ізольованої молекули вогнегасної речовини.

Ключові слова: поверхневі сполуки, квантово-хімічні розрахунки, адсорбція, кластери, інгібітори горіння.

Стаття поступила до редакції 0712.2007; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Гетерогенна каталітична реакція спостерігається у випадках, коли швидкість хімічної реакції зростає завдяки присутності поверхні розділу фаз. Поверхні твердих тіл мають особливо важливе значення як гетерогенні каталізатори для реакцій між газами або між газом і рідиною. На протязі багатьох років теоретичний розгляд цих каталітичних реакцій відставав від практики, а практика в свою чергу мало допомагала теорії. Зміна наступила, коли Ленгмюр припустив [1], що проміжними речовинами в цих реакціях є поверхневі сполуки, утворені шляхом хемосорбції реагуючих речовин у вигляді йонів, радикалів або атомів на поверхні твердого тіла. Адсорбовані частинки отримали назву модифікуючих реагентів, оскільки істотно впливають на структуру поверхні.

Дослідження хімічних реакцій на поверхні дисперсних твердих оксидів пов'язано з вивченням особливостей взаємодії молекул модифікуючого реагента з активними центрами в процесі адсорбції і хемосорбції. В ході хімічного модифікування утворюються нові активні центри, властивості яких будуть визначатися природою і будовою одержаного модифікованого шару [2]. В наш час стрімко зростає кількість квантово-хімічних підходів в області хімії поверхні завдяки технологічній доречності у таких важливих прикладних сферах, як каталіз. Зокрема існують методи прийнятні для розв'язання проблеми моделювання електронної структури на поверхні. Адсорбція – достатньо близький зв'язок молекул на

поверхні твердої фази, проявляється завжди як перша стадія хімічної реакції. Хоча всі атоми і молекули біля поверхні знаходяться під впливом Ван-дер-Ваальсових сил, але ті з них, що мають відкриті оболонки, проявляють набагато більшу реакційну здатність на близьких відстанях [3]. Хемосорбція на противагу Ван-дер-Ваальсовим силам, вимагає істотної енергії активації. Теплота утворення поверхневих сполук включає енергію утворення хімічного зв'язку між адсорбентом і модифікуючими реагентами. Адсорбція проходить шляхом утворення активованого комплексу між молекулою, що адсорбується і активним центром поверхні. Швидкість процесу, при цьому, визначається, подоланням бар'єру, що ми можемо спостерігати на кривій потенційної енергії при зближенні молекул [4]. Структура поверхневих хімічних сполук обумовлена не тільки особливостями хемосорбції, але й модифікаційними перетвореннями поверхні. Є підстави вважати, що властивості груп атомів, прищеплених до поверхні будуть суттєво змінюватись під впливом поверхні. Так, наприклад, може полегшуватись деструкція речовини за гомолітичним механізмом. Отже, поверхня відіграватиме роль промотору хімічної реакції.

Добре відомо [5, 6], що в механізмі поширення водневого полум'я при підвищеному тиску суттєву роль відіграють надрівноважні концентрації атомів і радикалів, пов'язаних з реакціями розгалуження ланцюгів. Додавання малої кількості інгібітору, який здатний уловлювати радикали, може істотно знизити швидкість горіння. Негативна каталітична дія

полягає у здатності інгібітору зв'язувати активні центри полум'я (АЦП: Н•, ОН•, О• і інші) [7]. Про глибину взаємодії активного інгібувального компонента з АЦП можна зробити висновок із дослідження зміни потенційної енергії в залежності від відстані між реагентами. Так, в роботах [8,9] показано, що із продуктів деструкції амоній фосфату (основна складова вогнегасного порошку П-1А) найбільш активними інгібувальними компонентами є радикали $\text{NH}_2\bullet$ і $\text{PO}_2\bullet$, відповідно. Інгібувальна дія першого радикалу виявляється у міцному зв'язуванні ($E_{\text{зв}} \sim 85,6$ кДж/моль) атомарного Гідрогену в стійку молекулу амоніаку, про що свідчить глибокий мінімум на потенційній кривій взаємодії $\text{NH}_2\bullet \dots \text{H}$ [8]. Активність другого радикалу доведена експериментальними роботами Тваровського [10,11,12], а також нашими попередніми дослідженнями [9,13,14]. Є підстави вважати, що іммобілізація активних інгібувальних компонентів на поверхню аеросилу може значно пролонгувати дію негативного каталізатору. Крім того, сама поверхня може сприяти дезактивації АЦП [15,16].

Для дослідження шляхів хімічної деструкції органічних молекул, іммобілізованих на поверхні кремнезему, у попередніх роботах [13] був застосований напівемпіричний метод МПДП. Об'єктом дослідження було обрано триметилфосфат (ТМФ) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$, як один із представників фосфорорганічних сполук, що проявляють інгібувальні властивості у полум'ї [10-12]. Досліджувалась як ізольована молекула, так і іммобілізована на поверхні кремнезему. Доведено, що активним інгібувальним компонентом при розкладі ТМФ є диметоксифосфіт, при цьому енергія відриву цього радикалу від поверхні кремнезему значно менша, ніж від ізольованої молекули ТМФ

[13]. Так, було показано, що енергія розриву зв'язку в ізольованій молекулі $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}=\text{O}$ майже у 7,5 разів більше, ніж аналогічна величина для іммобілізованого диметоксифосфіту [13]. В іншій роботі [15] було вивчено утворення поверхневих сполук активними інгібувальними компонентами на поверхні кремнезему для багатьох радикалів. Було показано, що на поверхні кремнезему достатньо легко утворюються адсорбційні комплекси і, таким чином, відбувається активація досліджуваних інгібувальних частинок ($\text{PO}\bullet$, $\text{NH}_2\bullet$, $\text{PH}_2\bullet$). Було показано, що сама поверхня кремнезему стає пасткою для АЦП, що створює додатковий канал підсилення каталітичної дії [15].

В даній роботі проведені неемпіричні квантово-хімічні розрахунки (базисний набір 6-31G**) елементарних реакцій, що відбуваються при деструкції вогнегасних речовин, проаналізовано їх

Таблиця 1

Імовірні продукти термічної деструкції вогнегасних речовин

№ п/п	Загальна назва речовин, що використовуються в якості інгібіторів процесів горіння	Імовірні продукти термічної деструкції
1	Галогенпохідні	$\text{CF}_3\bullet$, $\text{Br}\bullet$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{CF}_2\text{Br}\bullet$, $\text{F}\bullet$, $\text{CFBr}_2\bullet$, $\text{CF}_2\text{Cl}\bullet$
2	Нітрогенмісні	$\text{NH}\bullet$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\bullet$, $\text{NH}_2\bullet$
3	Фосформісні	$\text{P}_2\text{O}_5\bullet$, $\text{HPO}\bullet$, $\text{PO}_2\bullet$, $\text{PO}\bullet$
4	Солі лужних металів	Na^+ , Na , $\text{NaCO}_2\bullet$, NaCO_3^-

Таблиця 2

Енергія взаємодії можливих продуктів термічної деструкції речовин з АЦП, розрахована неемпіричним методом з базисним набором 6-31**

№ п/п	Інгібувальна компонента	Енергія взаємодії з активними центрами полум'я, E кДж/моль		
		Н•	ОН•	О•
1	F•	65,2	18,9	37,8
2	Cl•	62,7	50,2	6,3
3	Br•	52,8	3,2	52,8
5	$\text{CF}_2\text{Br}\bullet$	37,3	46,9	51,1
6	NaCO_3^-	156,1	144,8	-
7	$\text{NaCO}_2\bullet$	94,8	113,4	76,1
8	Na	19,5	35,6	88,7
9	Na^+	94,1	97,2	84,6
10	$\text{PO}\bullet$	50,2	56,4	62,7
11	$\text{PO}_2\bullet$	56,4	50,2	87,8
12	$\text{HPO}\bullet$	50,2	43,9	69
13	$\text{NH}\bullet$	56,5	24,8	74,9
14	$\text{NH}_2\bullet$	85,6	25,8	94,7
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\bullet$	56,4	25,7	94,2
16	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\bullet$	75,3	18,7	90,4

інгібувальний ефект на АЦП і обґрунтовано пролонгування каталітичної дії шляхом прищеплення до поверхні кремнезему. Об'єктом дослідження обрані галогенвмісні, фосфорвмісні і нітрогеновмісні вогнегасні речовини, щоб прослідкувати вплив як молекулярної будови сполук, так і їх елементного складу на інгібувальні властивості.

На першому етапі роботи ми вивчили відомі вогнегасні речовини. Аналіз експериментальних даних, що висвітлені в науковій літературі, показав, що найбільш широко використовуються суміші на основі амонійних, фосфорвмісних солей, карбонатів, а також галогенопохідних насичених вуглеводнів. З метою пошуку закономірностей, ми детально вивчили вплив вогнегасних речовин на процеси інгібування полум'я. Для цього, було проведено розрахунки імовірних шляхів термічної деструкції молекул речовин, що складають ці суміші. Серед багатьох можливих продуктів термічного розкладу, ми помітили, що майже завжди в інгібіторах горіння присутня певна група радикалів, таких як $PO\bullet$, $PO_2\bullet$, $HPO\bullet$, $NH\bullet$, $NH_2\bullet$, $CF_3\bullet$, $CF_2Br\bullet$, $CFBr\bullet$ та вільні атоми галогенів. Результати дослідження зведені у табл. 1.

Отже, припускаємо, що саме ці частинки є відповідальними за процеси інгібування в полум'ї. Участь більшості із одержаних нами в результаті розрахунків активних компонентів інгібувального циклу підтверджена експериментом [12,17]. На наступному етапі нашої роботи були проведені розрахунки на предмет взаємодії даних радикалів з АЦП. Результати цих розрахунків підтвердили наші припущення (табл. 2). Як видно із табл. 2, всі галогенопохідні добре взаємодіють з АЦП. Цей факт є загальновідомим і неодноразово підтверджувався експериментально. Як відомо, галогеновмісні сполуки негативно впливають на озоновий шар Землі, тому ми у своїй роботі намагаємось знайти альтернативу таким речовинам. В результаті порівняльного аналізу зроблено висновок, що серед натріймісних сполук найбільш активним елементом виступає металічний натрій, який за деякими

показниками не поступається галогенам. Але досить значна енергія дисоціації солей натрію, не дозволяє їм ефективно конкурувати з галогенопохідними вуглеводнями.

Що стосується фосфорвмісних сполук, то можна відмітити їх значну ефективність при взаємодії з АЦП. Майже всі частинки однаково добре дезактивують радикали, які відповідальні за процеси поширення полум'я. Цей факт підтверджується і тим, що до складу більшості сучасних вогнегасних сумішей входять фосфорвмісні речовини. Отже, можна припустити, що ефективність інгібітору значно залежить від енергії термічної дисоціації молекул речовини, тобто від легкості їх розкладання з утворенням активних частинок в зоні горіння.

Не менш поширеними інгібіторами процесів горіння є нітрогеновмісні речовини, серед яких найбільш широкого використання здобули амонійні солі. І хоча деякі значення енергій взаємодії основних продуктів термічної деструкції свідчать про високу активність даних частинок, ми відмічаємо певну вибірковість їх взаємодії з АЦП. На противагу відомим неорганічним нітрогеновмісним речовинам, ми дослідили можливість використання в якості інгібітора процесів горіння такої речовини як диетиламін (ДЕА), інгібувальна здатність якого доведена експериментально [18]. Цей вибір був мотивований також тим, що за нашими розрахунками [19], ця сполука досить легко розкладається з утворенням радикалів $NH\dot{}$ та $NH_2\bullet$, які здатні ефективно реагувати з АЦП. До того ж, в процесі термічної деструкції ДЕА утворюються нові, не менш ефективні частинки такі як етиламін та диетиламід, які дезактивують АЦП на рівні відомих інгібіторів.

Наступним етапом було вивчення шляхів пролонгування дії радикалів на хімічні реакції в зоні горіння, шляхом іммобілізації їх на поверхні кремнезему, оскільки, як показують розрахунки, при цьому знижується теплота розкладання даної речовини з утворенням необхідної інгібувальної

Таблиця 3

Енергія деструкції активних інгібувальних компонентів в молекулах вогнегасних речовин, і від поверхні кремнезему, розрахована методом *ab initio* (6-31G**)

№	Шлях деструкції	енергія розриву зв'язку, кДж/моль
1	$C_2F_6 \rightarrow C_2F_5\bullet + F\bullet$	36,824
2	$C_2F_5Cl \rightarrow C_2F_4Cl\bullet + F\bullet$	14,075
3	$(OH)_3SiF\bullet \rightarrow (OH)_3Si\bullet + F\bullet$	4,457
4	$(OH)_3SiOF \rightarrow (OH)_3SiO\bullet + F\bullet$	3,309
5	$(OH)_3SiNH_2 \rightarrow (OH)_3Si\bullet + NH_2\bullet$	16,690
6	$NH_2\bullet \rightarrow NH\dot{ } + H\bullet$	9,647
7	$(OH)_3SiNH\bullet \rightarrow (OH)_3Si\bullet + NH\dot{ }$	21,224
8	$(OH)_3SiPO \rightarrow (OH)_3Si\bullet + PO\bullet$	21,3
9	$OP(OCH_3)_3 \rightarrow OCH_3\bullet + OP(OCH_3)_2\bullet$	22,005
10	$(OH)_3SiOP(OCH_3)_2 \rightarrow (OH)_3Si\bullet + OP(OCH_3)_2\bullet$	3,377

компоненти. Також, при цьому утворюється активна поверхня, що також дезактивує АЦП. Наші попередні розрахунки [15] показали, що всі частинки легко адсорбуються на поверхні шляхом дегідроксилювання кремнезему. Дещо більшої енергії потребує утворення фосформонooksиду, адсорбованого на поверхні. Найменша енергія необхідна для іммобілізації амідоген радикалу. При цьому, наші розрахунки довели безпосередню адсорбцію всіх частинок без утворення кисневого містка. Наступною стадією дослідження був розрахунок енергії відриву активних інгібувальних компонентів від змодельованого кластеру. В табл. 3 представлені результати квантово-хімічних розрахунків енергії деструкції з поверхні кремнезему тих радикалів, що виявили найбільшу активність по відношенню до АЦП.

Як видно з табл. 3, в усіх випадках ми можемо спостерігати зменшення енергії розриву при іммобілізації радикалів на поверхні кремнезему. Особливо слід відмітити легкість відриву атомарного фтору ($E_{\text{розр.зв}} \sim 4,457$ кДж/моль). Енергія відщеплення інших радикалів від відповідних молекул значно відрізняється (в бік зменшення) від аналогічної величини при деструкції їх від поверхні кремнезему. Отже, зазначені елементарні реакції можуть впливати на швидкість реакції і, в цілому, визначати реакційний шлях складних фізико-хімічних процесів, що відбуваються при горінні і гасінні полум'я хімічно-активними речовинами.

Таким чином, як неодноразово було доведено попередніми дослідженнями як теоретичного, так і експериментального характеру, по-перше, в інгібувальному циклі для придушення радикальних ланцюгових реакцій принципове значення має не вся молекула вогнегасної речовини, а лише деякі радикали, що утворюються при її термічному розкладі. По-друге, тверда поверхня кремнезему може слугувати підкладкою для посилення каталітичної дії інгібувальної компоненти. І, по-третє, сама поверхня кремнезему, активізована відривом інгібувальної компоненти уловлює АЦП з утворенням стабільних молекул води. Теоретичне дослідження шляхом квантово-хімічних розрахунків не тільки дає можливість передбачити реальні шляхи деструкції активних компонентів вогнегасних речовин, але також доводить більшу їх інгібувальну активність при іммобілізації на поверхні кремнезему, що може пролонгувати дію вогнегасних речовин. Високоорганізована система (іммобілізація на кремнеземі) енергетично вигідна для посилення інгібувальних властивостей досліджуваних речовин. Розрахунки такого типу надають можливість дослідити складні хімічні процеси на молекулярному рівні для вибору найбільш ефективних умов інгібування полум'я.

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

- [1] J. H. Knox J. H., Norrish R. G. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A221**, 151 (1954).
- [2] В.В. Лобанов, Ю.И. Горлов, А.А. Чуйко, В.М. Пинчук, Ю.С. Синекоп, Ю.И. Якименко *Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов*, Киев ТОО «Век +», 228, с. 7, (1999)
- [3] Van Santen Rutger A., Neurock Matthew. Concepts in Theoretical Heterogeneous Catalytic reactivity // *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **37** (4); pp. 557-698 (1995).
- [4] J.K. Norskov Lang, Effective-medium theory of chemical binding: Application to chemisorption // *Phys. Rev. B.*, **21** (6), (1980).
- [5] Н.М. Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции)*, АН СССР, М. (1958).
- [6] В.В. Азатян, Особенности неизотермических разветвленно-цепных реакций и новые аспекты теории // *Кинетика и катализ*, **40**(6), с. 818-834 (1999).
- [7] Vora Namrata, Jia Eng Siow, Laurendeau Normand M., Chemical Scavenging Activity of Gaseous Suppressants by using Laser-induced Fluorescence Measurements of Hydroxyl // *Combustion and flame*, 126, pp. 1393-1401 (2001).
- [8] В.В. Кукуєва. Хімічна природа інгібуючої дії вогнегасних порошків // *Пожарна безпека*, **52** (1), сс. 30-31 (2004).
- [9] В.В. Кукуєва, О.Ю. Федоришин. Дослідження механізму інгібуючої дії фосфорвмісних вогнегасних речовин // *Вісник Черкаського університету, Серія Хімічні науки*, (87), сс. 141-144.
- [10] A.J. Twarowski // *Combust. Flame.*, **94**, pp.91-107 (1993).
- [11] A.J. Twarowski // *Combust. Flame.*, **94**, pp. 341-348 (1993).
- [12] A. J. Twarowski. The Temperature Dependence of H+OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post-Combustion Gases // *Combustion and Flame*, **105**, pp. 407-413 (1996).
- [13] V. Kukueva, A. Kirilov, A. Grebenyuk, V. Lobanov. Theoretical analysis of thermal destruction of dimethyl phosphates immobilized on dispersed silica surface // *Chemistry, Physics and technology of surfaces. Issues 7-8. Kiev*, pp. 158-162 (2002).
- [14] В.В. Кукуєва, О.А. Кирилов, Влияние состава и структуры галоген-содержащих огнетушащих веществ на их ингибирующую активность // *Вісник УКРНДІПБ*, (7) (2003).

- [15] В.В. Кукуєва, О.А. Кирилов, В.В. Лобанов, О.О. Чуйко. Теоретическое исследование активности радикалов, привитых к поверхности кремнезема // *Межведомственный сборник научных трудов "Химия, физика и технология поверхности"*, Выпуск 11-12, Наукова думка, Киев, сс. 154-163 (2006).
- [16] Robert Konecny. Reactivity of Hydroxyl Radicals on Hydroxylated Quartz Surface. 1. Cluster Model Calculations // *Phys. Chem, B*, 105, pp. 6221-6226 (2001).
- [17] O.P. Korobeinichev, A.L. Mamaev, V.V. Sokolov, T.A. Bolshova, V.M. Shvartsberg. Experimental Study and Modelling of the Effect of Phosphorous-Containing Compounds on Premixed Atmospheric Methan-Oxygen Flame Structure and Propagation Velocity, Proceedings of Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, NM, p. (2001).
- [18] С.Я. Янговский, Н.А. Швацман, М.И. Порсов. Спектрографическое исследование пламен предварительно смешанных пропано-воздушных смесей в процес се ингибирования // *Кинетика и катализ*, 11(5), с. 1109 (1970).
- [19] В.В. Кукуєва, О.А. Кирилов, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанів. Квантово-хімічне дослідження інгібуючої дії діетиламіну // *Фізика і хімія твердого тіла.*, 7(1), сс. 113-117 (2006).

V.V. Kukueva

Quantum-Chemical Research of Elementary Reactions at the Silica Surface, During Chain Combustion Inhibition

*Fire Safety Academy of Chernobyl Herois,
180034, Cherkassy city, Onoprienko str. 8, Tel. 80504161451, e-mail: kukueva@yahoo.com*

The research of elementary reactions during inhibition process of chain combustion by chemical active substances have been provided by means ab initio calculations in the 6-31G** basis set. It was shown that the active centers of flame scavenging effect have been provided by radicals, which formed during research molecules destruction and so at the total flame spreading velocity. It was proved that the active inhibition components destruct from the surface much easy in comparison with isolated fire suppression substance molecule.