

## ОСОБЛИВОСТІ РОЗРАХУНКУ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ АЛЬДЕГІДІВ

*Д.Г. Трегубов, канд. техн. наук, доцент, НУЦЗ України,  
О.В. Тарахно, к канд. техн. наук, доцент, НУЦЗ України*

Одним з найбільш важливих показників пожежної небезпеки речовин у газоподібному стані є їх температура самоспалахування ( $t_{cc}$ ). Вона нелінійним чином залежить від умовної довжини молекули, яку розраховують за кількістю атомів карбону у вуглеводнях у безперервному ланцюзі з врахуванням наявності різноманітних функціональних груп.

Розрахунок середньої довжини молекули є опосередкованим способом врахування ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі, що змінює її реакційну спроможність. Напівемпірична оцінка електровід'ємності, індуктивних і мезомерних ефектів атомних груп проведена в роботі [1].

Поширеність дії замісника в молекулі змінюється в ряді хімічних сполук незначно [1]. Індуктивний ефект поширюється на 3-4 зв'язки по молекулі, мезомерний ефект – на 3-4 послідовних системи сполучених зв'язків. Тому п'ятий атом у ланцюзі насичених зв'язків можна вважати межею поширення ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулах. Силу індуктивного ефекту в молекулі оцінюють за її дипольним моментом. Чим більше розгалуженість ланцюга молекули в ряді ізомерів, тим більше її дипольний момент [2]. Енергія однакових типів зв'язків у різних молекулах теж різниться.

У пожежно-технічних розрахунках розгалуження молекули враховують показниками її еквівалентної  $l_{екв}$  або середньої довжини  $l_{сер}$ . Більш розгалужена молекула має меншу  $l_{сер}$  й більшу  $t_{cc}$  та необхідно користуватися різними формулами для розрахунку  $t_{cc}$  молекул із середньою довжиною більше й менше «5» [3]. При визначенні  $l_{сер}$  молекули користуються емпіричними апроксимаційними залежностями, які майже не пов'язані з перерозподілом електронної щільності в молекулі або з її іншими фізико-хімічними властивостями. Опосередковано ці ефекти враховані шляхом підрахунку кількості кінцевих і функціональних груп у молекулі, від чого й залежить довжина 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 [4]. Це можна пояснити появою в середині карбонового ланцюга молекули області, що не має впливу індуктивного ефекту кінцевих груп.

Наявність в молекулах функціональних груп найчастіше приводить до накладання індукційного й мезомерного ефектів, як однакової, так і протилежної дії. У молекулах кетонів, наприклад, додається більш сильний мезомерний ефект, який поширюється в обидва боки до п'ятого атома карбону від групи C=O. Тому в молекули підвищується здатність до опору температурному впливу до десяти атомів карбону в ланцюзі [5]. Далі  $t_{cc}$  різко знижується. Ізомерна будова кетонів виявляє свій вплив для молекул з  $m_c$  більше 10, тоді для розрахунку  $l_{сер}$  приймають довжину найбільш довгого карбонового ланцюга. За стандартною методикою в  $l_{сер}$  молекули кетону враховують еквівалентну довжину карбонільної групи -CO-, після цього для молекул ізомерної будови розраховують середню довжину карбонового ланцюга молекули. Для масиви

кетонів досягнуто за запропонованою методикою [5] значно більш високий коефіцієнт кореляції розрахунку  $t_{cc}$  ніж за стандартною методикою (0,97 порівняно з 0,73)

Але виявляється, що константи для  $l_{екв}$  карбонільної групи [3], за якими розраховують  $t_{cc}$  кетонів, не дозволяють спрогнозувати  $t_{cc}$  альдегідів. Так метаналь, перший представник гомологічного ряду, має  $t_{cc}$  430 °С, а другий, етаналь, має  $t_{cc}$  172 °С [4], що не схоже ні на один інший гомологічний ряд. А вже починаючи з кількості атомів карбону у молекулі альдегіду нормальної будови «3»  $t_{cc}$  починає зростати внаслідок появи в середині Тобто  $l_{екв}$  молекул альдегідів повинна мати інші підходи для розрахунку. Різниця полягає у розташуванні карбонільної групи наприкінці карбонового ланцюга, що створює інший вплив мезомерного ефекту на молекулу. Зв'язок С=О в альдегідів сильно поляризований, спостерігається накладання від'ємних мезомерного та індукційного ефектів. Тому альдегіди більш хімічно активні, ніж кетони, в яких два вуглеводневі радикали створюють позитивний індуктивний ефект, що зменшує поляризацію зв'язку С=О та його реакційну здатність.

Таким чином, в альдегідів накладання електронних ефектів знижує стійкість молекули, що в розрахунковому плані можна представити, як значне збільшення їх  $l_{екв}$ . Можна прийняти, що в альдегідів  $l_{екв} = 3m_c + 1$ . Тоді  $t_{cc}$  альдегідів можна апроксимувати загальною формулою (вона не працює для декількох сполук ізомерної будови з еквівалентною довжиною близькою до "4,5"):

$$t_{cc} = 1,1 \cdot 200 + \frac{100}{(9 - 2 \cdot l_{екв})} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}} + 0,25(2 \cdot l_{екв} - 10) .$$

Ізомерна будова впливає на  $l_{екв}$  молекули альдегіду наступним чином: якщо  $m_c < 5$ , то  $m_c$  визначають за найдовшим ланцюгом, якщо  $m_c > 5$ , то  $m_c$  визначають за кількістю атомів карбону. Для альдегідів ненасиченої будови  $m_c$  збільшують на 0,5.

Висновок. Для масиву кетонів нормальної, ізомерної та ненасиченої будови досягнуто за запропонованою методикою досягнуто значно більш високий коефіцієнт кореляції розрахунку температури самоспалахування ніж за стандартною методикою (0,98 порівняно з 0,67).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Панкратов А.Н. Электроотрицательность, индуктивные и мезомерные параметры атомных групп: квантовомеханическая оценка / Панкратов А.Н., Щавлев А.Е. // Журнал структурной химии. - 1999. - Т.40, № 6. - с. 1059 - 1066.
2. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии / Темникова Т.И. - М: ГНТИХЛ. - 1962. - 948 с.
3. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979. - 424 с.
4. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. - М. : Химия, - 1990. - 272 с.
5. Трегубов Д.Г. Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови / Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. // Проблемы пожарной безопасности. - Харьков: НУГЗУ. - Вып. 32. - 2012. – С. 168-174.