

Д.Г. Трезубов, к.т.н., ст. викладач, НУЦЗУ,
О.В. Тарахно, к.т.н., доцент, нач. кафедри, НУЦЗУ,
С.Ю. Гонар, студент, НУЦЗУ

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ САМОСПАЛАХУВАННЯ КЕТОНІВ РІЗНОЇ БУДОВИ

(представлено д-ром хим. наук Калугіним В.Д.)

Розглянуто вплив особливостей будови молекули кетонів на температуру їх самоспалахування (t_{cc}). За результатами аналізу масиву t_{cc} кетонів та напрямків перерозподілу електронної щільності в їх молекулі розроблена універсальна методика розрахунку t_{cc} . Представлені коефіцієнти кореляції розрахунку t_{cc} кетонів за стандартною та запропонованою методиками.

Ключові слова: температура самоспалахування, кетон, еквівалентна довжина карбонового ланцюга молекули.

Постановка проблеми. Як відомо [1] температура самоспалахування t_{cc} є одним із найбільш важливих показників пожежовибухонебезпеки повітряних сумішей горючих речовин у будь-якому агрегатному стані. Для більшості речовин ця температура лежить у діапазоні 200 – 500 °С. Тому за умови використання горючих рідин, газів та пилу виникає небезпека для життєдіяльності не тільки на виробництві, але й у побуті. Однак для розрахунку цього показника не існує простої комплексної методики.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для розрахунку t_{cc} газів і парів органічних сполук використовують формули В.Т. Монахова [1]:

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

$$t_{cc} = 300 - 38\sqrt{l_{сер} - 5} \quad \text{за } l_{сер} > 5, \quad (2)$$

де $l_{сер}$ – умовна середня довжина ланцюга молекули, яка дорівнює середньому арифметичному всіх можливих довжин l_i ланцюгів молекули.

Число умовних ланцюгів $n_{ланц}$ молекули дорівнює:

$$n_{ланц} = 0,5 \cdot m(m - 1), \quad (3)$$

де m – число кінцевих груп у молекулі: $-CH_3$, $=CH_2$, функціональних груп і циклів. Для деяких сполук формула (3) не працює, наприклад, для циклічних вуглеводнів.

Якщо функціональна група або цикл розташовані в середині ла-

нцюга, їх вважають одночасно і кінцевою і проміжною групою. Довжину l_i ланцюга молекули розраховують як суму числа атомів карбону в даному ланцюзі m_{C_i} та еквівалентних довжин функціональних груп і циклів $l_{екв}$:

$$l_i = m_{C_i} + \sum l_{екв} . \quad (4)$$

Якщо до молекули приєднано декілька функціональних груп, довжина кожної зменшується у відповідну кількість разів. Довжину ланцюга у циклі приймають зменшеною на 0,5 від кількості атомів карбону у циклі. За умови наявності функціональної групи у циклі її еквівалентну довжину додають до кількості атомів карбону у циклі.

Еквівалентну довжину групи $-CO-$ у кетонів визначають залежно від кількості атомів карбону у молекулі за формулою:

$$l_{екв} = 1,2 - 0,4m_c . \quad (5)$$

Дана методика має певні недоліки, а саме: формули (1) і (2) дають велику похибку розрахунку t_{cc} кетонів ізомерної та циклічної будови; складність та багатостадійність розрахунку середньої довжини молекули.

Постановка завдання та його вирішення. Таким чином, необхідно проаналізувати недоліки стандартної методики розрахунку t_{cc} кетонів та запропонувати шляхи вирішення проблеми з урахуванням дії ефектів перерозподілу електронної щільності в молекулі. У таблиці 1 наведено порівняння такого розрахунку з довідниковими даними [2].

Можна побачити, що для деяких сполук отримано велику похибку розрахунку, особливо для кетонів ізомерної будови, для яких коефіцієнт кореляції розрахунку склав 0,71. Частково це пояснюється тим, що для перших представників різних гомологічних рядів, спостерігається значна похибка розрахунку температури самоспалахування за формулами 1, 2. А частково тим, що стандартна методика розрахунку середньої довжини молекули кетону ізомерної будови взагалі не дозволяє отримати адекватний результат. Також не зручним у даній методиці є багатостадійність розрахунку та необхідність користуватися різними формулами в залежності від еквівалентної довжини карбонового ланцюга, що може призводити до помилок у схемі розрахунку і виникнення додаткових значних похибок.

Оскільки зв'язок $C=O$ знаходиться посередині карбонового ланцюга, то мезомерний ефект перерозподілу електронної щільності у молекулі поширюється у обидва боки до п'ятого атома карбону. Тобто молекула отримує підвищену здатність до опору температурному впливу аж до десяти атомів карбону у ланцюзі. Треба відзначити, що цей ефект виявляється сильнішим ніж індукційний ефект у карбоново-

му ланцюзі ізомерної будови. Тому температурна тривкість такої молекули визначається довжиною найдовшого ланцюга молекули. Це підтверджується аналізом довідникових значень [2] для всіх кетонів, як ізомерної, так і нормальної будови (таблиця 1). Характерно, що температура самоспалахування різко знижується після десяти атомів карбону у молекулі і слабо залежить від її ізомерної або циклічної будови.

Таблиця 1 – Довідникові та розраховані температури самоспалахування кетонів

Речовина	Хімічна формула	За довідником, °С	За формулами 1, 2	За формулами 6, 7	За формулами 1, 2 та 8
кетони нормальної будови					
диметилкетон	C ₃ H ₆ O	525	490	535,7	532
метилетилкетон	C ₄ H ₈ O	514	480	485,4	517
диетилкетон	C ₅ H ₁₀ O	454	469	455,5	501
метилпропилкетон	C ₅ H ₁₀ O	452	469	455,5	501
дипропилкетон	C ₇ H ₁₄ O	425	446	421,0	465
гексилметилкетон	C ₈ H ₁₆ O	422	434	409,9	442
гептилметилкетон	C ₉ H ₁₈ O	408	420	401,2	416
метилоктилкетон	C ₁₀ H ₂₀ O	394	399	394,1	382
коефіцієнт кореляції з даними довідника [2]			0,989	0,97	0,91
кетони ізомерної, циклічної будови та з ненасиченими зв'язками					
винилметилкетон	C ₄ H ₆ O	491	480	485,4	501
диізобутилкетон	C ₉ H ₁₈ O	396	461	401,2	416
гептилизобутилкетон	C ₁₂ H ₂₄ O	320	464	291	273
ізобутилметилкетон	C ₆ H ₁₂ O	460	483	435,4	483
циклогексанон	C ₆ H ₁₀ O	420	399	444	492
триметилциклогексанон	C ₉ H ₁₆ O	416	446	405	430
триметилциклогексенон	C ₉ H ₁₄ O	420	446	405	430
циклододеканон	C ₁₂ H ₂₂ O	282	235	280	267
коефіцієнт кореляції з даними довідника [2]			0,705	0,972	0,955
коефіцієнт кореляції для всіх кетонів			0,73	0,976	0,946

Таким чином, поширення мезомерного ефекту в обидва боки призводить до того, що при впливі температури молекула поводить себе як така, еквівалентна довжина якої в два рази коротша ніж кількість атомів карбону у молекулі.

Необхідно зауважити, що, на відміну від кетонів, у альдегідів зв'язок С=О знаходиться на кінці карбонового ланцюга, назустріч якому спостерігається індукційний ефект кінцевої групи –СН₃. Можна відзначити, що температурна тривкість такої молекули зберігається лише до другого атома карбону у ланцюзі і температура самоспалахування значно знижується відносно кетонів із аналогічною бруттоформулою. Тому була проведена спроба апроксимувати фактичну

залежність температури самоспалахування кетонів від еквівалентної довжини молекули наступною формулою:

$$t_{cc} = 200 + 100 \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (6)$$

де $l_{екв}$ – еквівалентна довжина, що розраховують, як половину числа атомів карбону: $l_{екв} = m_C/2$.

Для кетонів нормальної будови отримано коефіцієнт кореляції 0,97, для кетонів ізомерної будови отримано високий, але недостатній коефіцієнт кореляції. Це пояснюється тим, що ніяка формула не може точно апроксимувати фактичну залежність, що перетинає межу завершення дії мезомерного та індукційного ефектів після п'ятого атома карбону у еквівалентній довжині молекули. Тому, як і у стандартній методиці для молекул з еквівалентною довжиною більшою за «5» запропонована інша формула:

$$t_{cc} = 200 + \frac{100}{(2 \cdot l_{екв} - 9)^2} \cdot e^{\sqrt{\frac{2,2}{l_{екв}}}}, \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (7)$$

Ця формула за еквівалентної довжини молекули «5» перетворюється на формулу (6) і дає такий самий результат розрахунку.

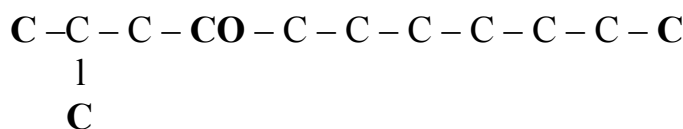
За такої методики розрахунку еквівалентної довжини молекули були проведені також розрахунки формул (1) і (2). Кращій коефіцієнт кореляції отримано без урахування карбону кетонної групи:

$$l_{екв} = (m_C - 1)/2. \quad (8)$$

При цьому отримано коефіцієнт кореляції 0,91 для кетонів нормальної будови і 0,96 для кетонів ізомерної будови.

Розглянемо розрахунки t_{cc} кетону складної будови за різними методиками на прикладі гептилізобутілкетону $C_{12}H_{24}O$ ($t_{cc} = 320$ °C).

1. За стандартною методикою. Карбонова будова молекули:



Кількість кінцевих груп (виділено) та умовних ланцюгів у молекулі визначаємо за формулою (3): $m = 4$; $n_{ланц} = 6$.

Еквівалентну довжину групи –CO– за кількістю атомів карбону визначаємо за формулою (5): $l_{екв} = 1,2 - 0,4 \cdot 12 = - 3,6$.

Середня довжина карбонового ланцюга молекули, з врахуванням формули (4): $l_{сер} = (3 + (4 - 3,6) + (12 - 3,6) + (12 - 3,6) + (4 - 3,6) + (8 - 3,6))/6 =$

3,8. Температура самоспалахування за формулою (1): $t_{cc} = 464$ °С.

2. За запропонованою методикою. Еквівалентна довжина молекули $C_{12}H_{24}O$ $l_{екв} = 6$. За формулою (6) $t_{cc} = 291$ °С.

3. За стандартною методикою з урахуванням формули (8): $l_{екв} = 5,5$. За формулою (2) $t_{cc} = 273$ °С.

Складність розрахунку t_{cc} гептилметилкетону пояснюється тим, що з одного боку, число атомів карбону в молекулі більше десяти, тому закінчується дія мезомерного ефекту і різко знижується t_{cc} . З іншого боку, недостатність мезомерного ефекту для такої молекули призводить до збільшення впливу ізомерної будови і деякого підвищення t_{cc} .

Висновки. 1. Пропонується метод розрахунку t_{cc} кетонів різної будови більш простий, ніж стандартний. Отримано більш високий коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc} (0,97 замість 0,73).

2. Для стандартної методики розрахунку t_{cc} кетонів різної будови запропоновано нову методику визначення еквівалентної довжини молекули, що підвищує коефіцієнт кореляції розрахунку t_{cc} з 0,73 до 0,95.

ЛІТЕРАТУРА

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

2. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник в 2-х книгах / [Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н и др.]; под ред. Баратова А.Н. - М. : Химия, - 1990. - 272 с.
nuczu.edu.ua

Д.Г. Трегубов, Е.В. Тарахно, С.Ю. Гонар

Определение температуры самовоспламенения кетонов разного строения

Рассмотрено влияние особенностей строения молекулы кетонов на их температуру самовоспламенения. По результатам анализа массива температур самовоспламенения кетонов и способов перераспределения электронной плотности в их молекуле разработана универсальная методика расчета. Представлены коэффициенты корреляции расчета температур самовоспламенения кетонов по стандартной и предложенной методикам.

Ключевые слова: температура самовоспламенения, кетон, эквивалентная длина углеродной цепи молекулы.

D.G. Tregubov, O.V. Tarahno, S.U. Gonar

Determination of auto-ignition temperature for ketones of different structure

The effect of the ketones molecular structure characteristics on the auto-ignition temperature is considered. According to the analysis of the array auto-ignition temperature ketones and modes of redistribution of electron density in the molecule by a universal method of calculation is developed. The correlation coefficients for calculation of auto-ignition temperature ketones according to the standard and the proposed methods are presented.

Keywords: auto -ignition temperature, ketone, the equivalent length of carbon chain molecules.