

УДК 544.475:544.183.2+544.723.54:544.431.16

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕМЕНТАРНИХ АКТИВ РЕАКЦІЙ НА ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНОГО КРЕМНЕЗЕМУ

В.В. Кукуєва¹, В.В. Лобанов², А.Г. Гребенюк²

¹ Академія пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля МНС України
вул. Онопрієнка 8, Черкаси 18034, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна

Методом Хартрі-Фока з базисним набором 6-31G досліджено ймовірні продукти гомолітичної дисоціації вогнегасних речовин, які можуть замінити заборонені Монреальським протоколом хладони. Для посилення вогнегасного ефекту запропоновано молекули інгібіторів іммобілізувати на поверхні дисперсного кремнезему. Показано, що енергія дисоціації хімічних зв'язків в прищеплених молекулах інгібіторів менша, ніж в тих самих молекулах у вільному стані.*

ВСТУП

Пожежі призводять до величезних матеріальних втрат (десять мільярдів доларів на рік), в них гинуть тисячі людей. Як хімічні засоби боротьби з неконтрольованим горінням використовуються галогенопохідні вуглеводнів – хладони, вогнегасна дія яких ґрунтується на введенні в полум'я хлоро- чи бромовмісних сполук. Атоми цих елементів, потрапляючи в атмосферу, сприяють руйнуванню озонового шару Землі, що викликало спочатку обмеження, а потім і заборону виробництва і використання хладону 1301 (CF₃Br) та деяких інших бромовмісних речовин [1]. В результаті численних досліджень запропоновано понад 100 сполук, які могли б бути прийнятною альтернативою хладону, серед яких насичені і ненасичені галогеновмісні вуглеводні, галогеніди вуглецю, сірковмісні галогеніди, фосфоровмісні сполуки; сполуки германію і силіцію; металовмісні сполуки та інертні гази [2]. До родини галогеновмісних вуглеводнів належить багато сполук з низьким озоноруйнівним потенціалом, які за фізичними властивостями є близькими до CF₃Br, що полегшує вирішення технічних проблем їхнього введення в існуючі вогнезахисні системи. Фторовмісні вуглеводні (ФВВ) взагалі розглядаються як прийнятні для навколишнього середовища вогнегасні речовини з нульовим озоноруйнівним потенціалом для заміни хладонів [3]. Крім того, доведена

інгібувальна здатність деяких фосфоровмісних [4, 5] і азотовмісних речовин [6]. У випадках, коли в хімічному процесі бере участь не сама вихідна молекула, а лише продукти її деструкції, доцільним стає використання підкладки з прищепленими на ній активними компонентами. В літературі неодноразово підкреслювалась можливість використання дисперсного кремнезему як носія активних радикалів. В [7, 8] було показано, що енергія розриву зв'язків у вільних молекулах значно більша, ніж енергія відщеплення окремих радикалів при їхній іммобілізації на поверхні дисперсного кремнезему. Так, відщеплення оксидів фосфору з поверхні кремнезему відбувається з меншої енергією, ніж їхнє утворення при розкладанні фосфоровмісних речовин. Фосфоровмісний кремнезем був рекомендований як активна домішка до існуючих вогнегасних порошоків [9].

Найбільш послідовний підхід до аналізу механізмів і шляхів реакцій ґрунтується на використанні неемпіричних методів квантової хімії і пов'язаний з виконанням значного обсягу обчислень при побудові поверхонь потенціальної енергії реагуючих компонентів [10]. Тому в багатьох випадках більш зручними є модельні підходи, основна увага в яких приділяється енергетиці перетворень в реакційному вузлі і стереохімії перехідних станів. Зазвичай при квантово-хімічному вивченні поверхневих явищ застосовується кластерний підхід, в ме-

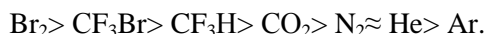
жах якого гратка твердого тіла моделюється його малим фрагментом – кластером [11], який складається з невеликої кількості атомів. Такий підхід забезпечує розгляд структурно виокремлених локальних центрів, які обумовлюють адсорбційну і каталітичну активність поверхні твердих речовин [11]. З метою подальшого вивчення можливості використання дисперсного кремнезему як підкладки для підсилення інгібувальної ефективності вогнегасних компонентів були проведені квантово-хімічні розрахунки утворення активних радикалів як при розкладанні ізольованої молекули інгібітора, так і при їхньому відщепленні від поверхні кремнезему.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Теорія інгібування полум'я все ще розвивається, хоча взагалі досягнуто згоди, що домішки ймовірно взаємодіють з радикалами, які беруть участь у поширенні ланцюгового горіння H^\bullet , OH^\bullet , O^\bullet і HO_2^\bullet [12]. Ці радикали мають назву активних центрів полум'я (АЦП) і саме на їхнє захоплення спрямована хімічна дія інгібіторів горіння (Inh) [13]. Вплив інгібіторів на швидкість поширення полум'я, зокрема, полягає в тому, що навіть малі кількості домішки сильно впливають на швидкість поширення вогню. Також очевидно, що інгібування такими домішками, як галогени, неможна пояснити просто як зниження рівноважної концентрації радикалів завдяки утворенню галогеноводнів. Очевидно, функція домішок є каталітичною, а інгібування поширення полум'я, перш за все, є кінетичним явищем. Хімічна ефективність різних інгібіторів у механізмі інгібування чітко відокремлена від термічних ефектів. Показано, що інгібування полум'я (хімічний ефект) полягає у захопленні інгібітором АЦП шляхом утворення проміжних сполук з інгібітором АЦП-Inh. Але залишилося нез'ясованим те, яким чином діє вогнегасна речовина: молекулами чи продуктами їхнього розкладу.

Механізми впливу інгібіторів поділяють на дві категорії: фізичний механізм, в якому розрізняють ефекти тепловіддачі і розбавлення, і хімічний механізм, який полягає в здатності знижувати швидкість ланцюгових реакцій за рахунок "захоплення" радикалів [13]. Існують різні способи вимірювання хімічного і фізичного внеску, диференціація яких відбу-

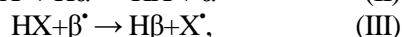
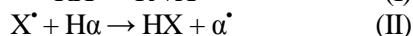
вається у відповідності до швидкості горіння. Шейнсон та ін. [14] вимірювали "концентрації", щоб порівняти хімічний і фізичний внесок в інгібування гептанового полум'я трифторобромометаном, на підставі вимірювання ентальпії. Вони дійшли висновку, що хімічний внесок складає 80%. Якщо розмістити найбільш відомі інгібітори в порядку зменшення частки хімічного внеску і зростання фізичного, то одержимо послідовність:



Завдяки захопленню радикалів, Br_2 і CF_3Br на порядок більш ефективні, ніж CF_3H та інертні агенти, які діють фізичними факторами. Хімічно активні речовини сприяють обриву ланцюгів у полум'ї. АЦП дезактивуються газоподібним інгібітором: $\text{R} + \text{Inh} \rightarrow \text{R} \text{Inh}$. Прибічники хімічної теорії вважають, що інгібування відбувається при захопленні АЦП інгібітором. Навіть якщо сполука між АЦП і інгібувальною частинкою $\text{R} \text{Inh}$ проіснує секунди, це запобігає утворенню сотні тисяч радикальних ланцюгів. У цьому полягає інгібувальна дія на основі "scavenging effect" (ефект пастки) [13]. В літературі показано, що хімічний вплив на швидкість поширення полум'я збільшується зі зменшенням розміру частинок, а також зазначено роль газофазних інгібіторів в реакціях обриву ланцюгів. Інгібітор сам може бути агентом-пасткою, або утворювати стабільні та метастабільні продукти розкладу, які потім зв'язують активні радикали, обриваючи тим самим реакційний ланцюг. Існує розбіжність думок щодо механізму інгібувальної дії вогнегасних речовин. Згідно одного з поглядів, спочатку відбувається деструкція молекули інгібітора, а потім продукти деструкції захоплюють АЦП, що проявляється як інгібувальний ефект. Інша точка зору передбачає атаку АЦП молекул інгібітора, внаслідок якої утворюються стабільні інтермедіати або молекули. Наші розрахунки в основному підтверджують термічне розкладання інгібітора. В роботі основна увага приділена вивченню хімічного впливу домішок на швидкість поширення полум'я. В цьому питанні також відсутня однозначність поглядів. З одного боку, розбіжності торкаються питання про перевагу гетерогенного або гомогенного інгібування, з іншого боку – для гомогенного впливу також існує декілька версій. Механізм

інгібування полум'я галогеновмісними вогнегасними речовинами детально вивчався в [15] і надалі був підтверджений [16–22].

Запропонована схема інгібування більшою мірою відбиває ефект дії галогеновмісних інгібіторів, в загальному вигляді її можна представити [22]

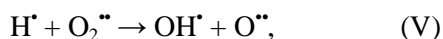


де $\beta = M, OH^{\bullet}, O^{\bullet}$.

У передреакційній зоні відбувається розкладання інгібітора (RX) з виділенням вільного атома галогену X^{\bullet} (I), який потім взаємодіє з молекулою палива або вуглеводневим радикалом (H α), утворюючи галогеноводень HX (II). Основний інгібувальний вплив здійснює галогеноводень, який зменшує концентрацію активних вільних радикалів (β) у полум'ї [22]. Взаємодія між галогеноводнем і радикалами полум'я, які є носіями ланцюга (III), відбувається тим швидше, чим слабше зв'язок H–галоген. Отже, відносна ефективність галогеноводнів залежить від здатності атомів галогенів вступати в реакцію з воднем на стадії



Оскільки швидкість реакції (III) для HBr і HI значно більша швидкості реакції розгалуження



то атоми водню, які утворюються в результаті реакції (IV), взаємодіятимуть з атомами галогенів і не братимуть участі в реакції розгалуження (V). Отже, ефективність інгібування пропорційна концентрації газоподібного інгібітора, оскільки концентрація дезактивуючих центрів повинна бути пропорційна початковій концентрації АЦП.

Вибір вогнегасних матеріалів буде більш ефективним, якщо з'ясувати фундаментальні основи їхньої інгібувальної дії. З метою з'ясування механізму інгібування полум'я вогнегасними речовинами, були проведені квантово-хімічні розрахунки різноманітних класів органічних і неорганічних сполук, які проявляють вогнегасний ефект. Розрахунки виконувались методом Хартрі-Фока за програмою Gamess [23]. При оптимізації геометрії молекул використовували базисний набір 6-31 G*. Були досліджені галогеновмісні вуглеводні, етилами і фосфоровмісні органічні речовини, Енергії розриву зв'язків розраховувались як

різниця енергій вихідних і кінцевих продуктів у їхніх рівноважних конфігураціях, аналіз яких (табл. 1) свідчить, що найбільша їх величина відповідає повністю заміщеним фтороалканам. Це доводить їхню відносну інертність та переважний фізичний ефект при гасінні вогню. Отриманий результат збігається з даними експерименту, згідно яких реакція з CF₄ може відбуватися лише як повільне відщеплення фтору; отже, не очікується, щоб ця молекула відіграла важливу роль у інгібуванні полум'я. Разом з тим, наявність в молекулі атомів хлору і бромово дещо зменшує енергію деструкції галогеновмісних вуглеводнів. Найменше значення енергії розриву зв'язку відповідає утворенню атомарного хлору, що доводить ймовірність активної участі цього радикала в інгібуванні полум'я, поряд з бромом, хоча в більшості експериментальних робіт інгібування пояснюють виключно бромом. Необхідно зазначити, що трифторбромметан, згідно результатів наших розрахунків, найлегше утворює інгібувальні частинки, як бромово, так і фтору, що повністю збігається з експериментальними даними в роботах [2, 3].

Табл. 1. Розраховані енергії розриву зв'язків в молекулах досліджених вогнегасних речовин

Реакційний шлях	E, кДж/моль
I. Галогеновмісні вуглеводні	
CF ₄ → CF ₃ [•] + F [•]	412
CF ₃ Br → CF ₃ [•] + Br [•]	158
CF ₃ Br → CF ₂ Br [•] + F [•]	265
CF ₃ Cl → CF ₃ [•] + Cl [•]	150
CF ₃ Cl → CF ₂ Cl [•] + F [•]	268
C ₂ F ₆ → CF ₃ [•] + CF ₃ [•]	305
C ₂ F ₆ → C ₂ F ₅ [•] + F [•]	277
C ₂ F ₅ Cl → C ₂ F ₅ [•] + Cl [•]	273
C ₂ F ₅ Cl → C ₂ F ₄ Cl [•] + F [•]	330
C ₂ F ₅ Cl → CF ₃ [•] + CF ₂ Cl [•]	87
II. Азотовмісні вогнегасні речовини	
C ₂ H ₅ NH ₂ → C ₂ H ₅ NH [•] + H [•]	385
C ₂ H ₅ NH ₂ → C ₂ H ₅ [•] + NH ₂ [•]	268
(C ₂ H ₅) ₂ NH → C ₂ H ₅ NH [•] + C ₂ H ₅ [•]	289
C ₂ H ₅ NH [•] → C ₂ H ₅ [•] + NH ^{••}	420
III. Фосфоровмісні вогнегасні речовини	
OP(OCH ₃) ₃ → OP(OCH ₃) ₂ [•] + CH ₃ [•]	269
OP(OCH ₃) ₃ → OP(OCH ₃) ₂ [•] + OCH ₃ [•]	152
OP(OCH ₃) ₂ [•] → O [•] P(OCH ₃) ₂ + O ^{••}	58
OP(OCH ₃) ₃ → P(OCH ₃) ₃ + O [•]	51

Розраховані енергії термічного розкладання етиламінів у більшості елементарних стадій значно перевищують аналогічні величини для галогеновмісних вогнегасних речовин, що свідчить про малу активність азотовмісних радикалів в реакціях гасіння полум'я. Так, наприклад, широко застосовуваний вогнегасний порошок на основі діамонійфосфату виявляє вогнегасну активність головним чином за рахунок фосфоровмісних радикалів, як неодноразово було зазначено в роботах [7, 8]. Тому слід звернути увагу на фосфоровмісні вогнегасні речовини, які б не містили азот, представниками яких є органічні естери фосфатної і фосфонатної кислот: триметилфосфат і диметилметилфосфонат. Їх вогнегасна дія вже давно доведена в лабораторних умовах і вони пропонуються у багатьох роботах як альтернативні речовини. Найбільш імовірні продукти термічного розкладання триметилфосфату представлені в табл. 1.

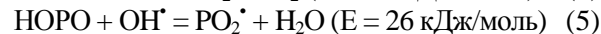
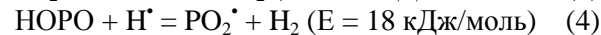
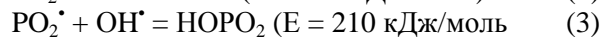
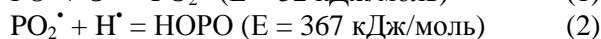
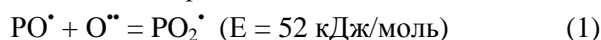
Наступним етапом дослідження були розрахунки енергії взаємодії утворених радикалів з АЦП, результати яких наведені в табл. 2, з якої видно, що радикали галогенів дійсно мають найменшу енергію взаємодії з активними центрами полум'я, що збігається з експериментальними даними.

Табл. 2. Енергії взаємодії продуктів термічної деструкції речовин з АЦП

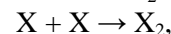
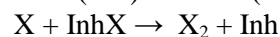
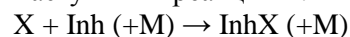
Інгібувальна компонента	Енергія взаємодії з активними центрами полум'я E, кДж/моль		
	H [•]	OH [•]	O ^{••}
F [•]	315	79	158
Cl [•]	262	210	26
Br [•]	221	55	221
PO [•]	210	236	52
PO ₂ [•]	367	210	367
HPO [•]	210	184	289
NH ^{••}	236	104	313
NH ₂ [•]	358	110	396
C ₂ H ₅ NH [•]	236	108	394
(C ₂ H ₅) ₂ N [•]	315	78	378

Азотовмісні радикали проявляють вибірковою інгібувальну активність. Найбільш універсальними виявилися фосфоровмісні радикали. Для з'ясування стабільності утворених інтермедіатів була досліджена міжрадикальна взаємодія більш детально [24]. Було показано, що радикал PO[•] утворює досить стабільні інтермедіати лише з атомарними воднем та кис-

нем. Радикал PO₂[•] утворює стабільні інтермедіати з усіма АЦП, про що свідчить велика енергія взаємодії [24]. Одержаний результат збігається з результатами експериментальних робіт Тваровського [4], який в запропонованому ним інгібувальному циклі надає перевагу саме цьому радикалу. Але ми доповнили інгібувальний цикл Тваровського додатковою першою стадією, яка згідно наших результатів є досить імовірна.



В деяких роботах автори поширюють схему інгібування з огляду на наявність твердого тіла (механічної домішки). Так, наприклад, запропонована схема інгібування, що відбиває каталітичну дію й узагальнює хімічний ефект інгібування наступними реакціями:



де X – активний центр полум'я. Істотним в цих реакціях є те, що має місце не лише захоплення АЦП інгібітором, але і регенерація пастки. Отже, відбувається підсилення ефекту, тому що кожна молекула Inh здатна нейтралізувати декілька АЦП. Крім того, тверде тіло буде сприяти додатковій рекомбінації радикалів.

Наступна стадія дослідження – це розрахунок енергії відщеплення активних інгібувальних компонентів від поверхні кремнезему, яка використовується як підкладинка. Раніше було показано, що енергія дисоціації адсорбованої молекули, як правило, є меншою, ніж у вільному стані. Якщо вважати, що енергія активації процесу приблизно пропорційна енергії дисоціації, то швидкість дисоціації молекули, іммобілізованої на поверхні, буде вище швидкості дисоціації у вільному стані. Поверхня, таким чином, може посилити активність вогнегасних агентів. Були розраховані енергії розриву зв'язків як у ізольованих молекулах, так і прищеплених до поверхні кремнезему. Результати розрахунків (табл. 3) показали, що іммобілізація на поверхні кремнезему сприяє утворенню активної інгібувальної компоненти з меншою енергією розриву зв'язків, ніж це відбувається у випадку деструкції вільної молекули Inh.

Табл. 3. Енергії розриву зв'язків в гомогенній та гетерогенній фазах

Реакційний шлях	E, кДж/моль
PO₂[•]	
(OH) ₃ Si-PO ₂ → (OH) ₃ Si [•] + PO ₂ [•]	89
(NH ₄) ₂ HPO ₄ → NH ₃ + NH ₂ [•] + 2H ₂ O + PO ₂ [•]	288
NH₂[•]	
(OH) ₃ SiO-NH ₂ → (OH) ₃ SiO [•] + NH ₂ [•]	86
C ₂ H ₅ -NH ₂ → C ₂ H ₅ [•] + NH ₂ [•]	215
NH[•]	
(OH) ₃ SiO-NH → (OH) ₃ SiO [•] + NH [•]	220
C ₂ H ₅ -NH [•] → C ₂ H ₅ [•] + NH [•]	405
CF₃[•]	
C ₂ F ₆ → CF ₃ [•] + CF ₃ [•]	306
C ₂ F ₅ Cl → CF ₂ Cl [•] + CF ₃ [•]	262
(OH) ₃ SiO-CF ₃ → (OH) ₃ SiO [•] + CF ₃ [•]	354
(OH) ₃ Si-CF ₃ → (OH) ₃ Si [•] + CF ₃ [•]	256
F[•]	
(OH) ₃ SiO-F → (OH) ₃ SiO [•] + F [•]	90
(OH) ₃ Si-F → (OH) ₃ SiF [•] + F [•]	367
C ₂ F ₅ -F → C ₂ F ₅ [•] + F [•]	277

Як видно з результатів розрахунків, енергія десорбції активних радикалів з поверхні кремнезему є істотно меншою, ніж у випадку розриву зв'язків у вільних молекулах. Отже, теоретично доведена можливість посилення активності інгібувальної компоненти молекули вогнегасної речовини при використанні як підкладки поверхні дисперсного кремнезему, частинки якого можуть виступати в ролі твердого тіла, на поверхні якого відбуватиметься рекомбінація радикалів.

ВИСНОВКИ

З результатів проведених квантово-хімічних досліджень випливає, що термічна деструкція фторовмісних сполук вимагає приблизно таку ж енергію, як і у випадку хладонів, а в деяких випадках навіть менше. Розклад дослідженої бромовмісної сполуки сприяє накопиченню в лавині радикалів інших інгібувальних компонентів, на відміну від попередніх тверджень, що головним інгібувальним компонентом всіх хладонів є саме бром. Результати розрахунків доводять більшу ефективність хлоровмісних фтороводнів. Запропоновані фторовмісні інгібітори можуть бути застосовані як альтернативні до заборонених хладонів. Найбільш активними радикалами, які виявляють інгібувальну дію на водневе полум'я, виявилися фосфоровмісні частинки, які утворюють стабільні інтермедіати з АЦП.

Методами квантової хімії показані перспективи використання хімічно модифікованого кремнезему як активної основи вогнегасного складу. Його ефективність обумовлена тим, що енергія деструкції поверхневих сполук значно менша енергії розкладу молекул відповідних речовин, а поверхня аеросилу створює додатковий канал інгібування реакцій горіння. Частинки аеросилу також виступають як механічні домішки для рекомбінації АЦП. Теоретичні передбачення підтверджені експериментально.

ЛІТЕРАТУРА

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with Later Amendments, <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
2. Grosshandler W.L. In search of alternative fire suppressants // Simp. on Thermal Science and Engineering in Honor of Chancellor (November 1996, Chang-Lin Tien). – P. 275–282.
3. Katta V.R., Takahashi F., Linteris G.T. Fire-suppression characteristics of CF₃H in a cup burner // Combust. Flame. – 2006. – V. 144, N 4 – P. 645–661.
4. Twarowski A. The temperature dependence of H+OH recombination in phosphorus oxide containing post-combustion gases // Combust. Flame. – 1996. – V. 105. – P. 407–413.
5. Коробейничев О.П., Рыбичкая И.В., Шмаков А.Г. и др. Особенности механизма ингибирования водородокислородных пламен различного состава триметилфосфатом // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51, № 2. – С. 168–175.
6. Нестерко Н.А., Таран Э.Н. Спектроскопическое изучение механизма ингибирования диэтиламиноом и галоидосодержащими соединениями процесса горения ацетиленовоздушного пламени // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 96.
7. Кукуєва В.В., Кириллов А.А., Лобанов В.В., Чуйко А.А. Теоретическое исследование активности радикалов, привитых к поверхности кремнезема // Химия, физика и технология поверхности. – 2006. – Вып. 11–12. – С. 154–163.
8. Кукуєва В.В., Лобанов В.В., Гребенюк А.Г. и др. Огнетушющая способность фосфорсодержащего кремнезема // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – Вып. 13. – С. 188–194.
9. Пат. №39937 Україна, А62D 1/00. Застосування високодисперсного фосфоровмісного кремнезему як активної основи для вогнегасних порошків багатопільового призначення / В.В. Кукуєва, В.М. Богатирьов, В.В. Лобанов. – Заявл. 12.06.2008; Опубл. 25.03.2009; Бюл. № 6. – 4 с.
10. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные

- центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.
11. Жидомиров Г.М., Михайкин И.Д. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. – Москва: ВИНТИ, 1984. – 161 с.
 12. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. – Черногоровка: ИХФЧ РАН, 1997. – 268 с.
 13. Vora N., Siow J.E., Laurendeau N.M. Chemical scavenging activity of gaseous suppressants by using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl // *Combust. Flame.* – 2001. – V. 126. – P. 1393–1401.
 14. Sheinson R. S., Baldwin S.P. Fire suppression agent effectiveness prediction and implications for fire extinguishment tests // *Proc. Fall Technical Meeting, Eastern States Section of the Combustion Institute (25–27 Oct. 1993, Princeton, New Jersey).* – P. 483–486.
 15. Rosser W.A., Wise H., Miller J. Mechanism of combustion inhibition by compounds containing halogen // *Proc. Combust. Inst.* – 1959. – V. 7. – P. 175–182.
 16. Butlin R.N., Simmons R.F. The inhibition of hydrogen–air flames by hydrogen bromide // *Combust. Flame.* – 1968. – V. 12. – P. 447–456.
 17. Day M.J., Stamp D.V., Thompson K., Dixon-Lewis G. Inhibition of hydrogen-air and hydrogen-nitrous oxide flames by halogen compounds // *Proc. Combust. Inst.* – 1971. – V. 13. – P. 705–712.
 18. Dixon-Lewis G., Simpson R.J. Aspects of flame inhibition by halogen compounds // *Proc. Combust. Inst.* – 1977. – V. 16. – P. 1111–1119.
 19. Westbrook C.K. Numerical modeling of flame inhibition by CF₃Br // *Combust. Sci. Technol.* – 1983. – V. 34. – P. 201–225.
 20. Westbrook C.K. Inhibition of methane-air and methanol-air flames by HBr // *Combust. Sci. Technol.* – 1980. – V. 23. – P. 191–202.
 21. Westbrook C.K. Inhibition of hydrocarbon oxidation in laminar flames and detonations by halogenated compounds // *Proc. Combust. Inst.* – 1982. – V. 19. – P. 127–141.
 22. Noto T., Babushok V., Burgess, J.D.R. et al. Effect of halogenated flame inhibitors on C1-C2 organic flames // *Proc. Combust. Inst.* – 1996. – V. 26. – P. 1377–1383.
 23. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system: A review // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
 24. Кукуева В.В., Кирилов О.А. Дослідження кінетики реакцій в газовій фазі при інгібуванні полум'я фосфорвмісними вогнегасними порошками – Вісник ЧНУ. Сер. хім. науки. – Черкаси, 2002. – С. 133–138.

Надійшла 19.05.2011, прийнята 06.06.2011

Квантово-химическое исследование элементарных актов реакций на поверхности модифицированного кремнезема

В.В. Кукуева, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк

Академия пожарной безопасности имени Героев Чернобыля МЧС Украины
ул. Оноприенко 8, Черкасы 18034, Украина

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина

Методом Хартри-Фока с базисным набором 6-31 G* исследованы вероятные интермедиаты огнетушащих веществ, которые могут заменить запрещенные Монреальским протоколом хладоны. Для усиления огнетушащего эффекта молекулы ингибиторов предложено иммобилизовать на поверхности дисперсного кремнезема. Показано, что энергия диссоциации химических связей в привитых молекулах ингибиторов меньше, чем тех же молекул в свободном состоянии.

Quantum-Chemical Study on the Elementary Reaction Acts on Modified Silica Surface

V.V. Kukueva, V.V. Lobanov, A.G. Grebenyuk

Academy of Fire Safety named after Chernobyl Heroes
8 Onoprienko Street, Cherkasy 18034, Ukraine

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine

The intermediates of fire suppression substances, which could be used as alternatives for forbidden by the Montreal protocol halons, have been studied by Hartree-Fock method with use of 6-31 G* basis set. In order to increase fire extinguishing effect, the inhibitor molecules have been proposed to be immobilized on silica surface. It has been shown that destruction energy of grafted inhibiting molecules is less than that for the same free molecules.