

Визначення температури самоспалахування кетонів різної будови
 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 Калугінім 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]:

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

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

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

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.