

лігандом, з великою часткою ковалентної складової у  $[\text{Ni}(\text{DEDTK})_2]$  й  $[\text{Cu}(\text{DEDTK})_2]$  і більшою часткою йонної складової у комплексах  $[\text{Cd}(\text{DEDTK})_2]$ . Ці висновки корелюють із стійкістю цих комплексів й розчинністю їх у воді.

Таким чином, проведені розрахунки дають багато додаткової інформації про будову внутрішньокмлексних сполук йонів перехідних елементів з діетилдітіокарбатами й дозволяють пояснити деякі властивості цих сполук.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бьрько В. М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 342с.
2. Кораблев М. В. Производные дитиокарбаминовых кислот. Химия, токсикология, фармакология и клиническое применение. Минск: Беларусь, 1971. – 152с.
3. Сокольский Д. В., Берсукер И. Б., Будников С. С. Курашвили Л. М., Заворохина И. А. // Теор. и эксп. химия. – 1972. – Т.8. – №3. – С. 374-380.
4. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V.99. – P.4899-4906.
5. Stewart J. J. P. // J. Comp. Chem. – 1989. – №10. – P. 209-215.
6. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – С. 23.
7. Bode H., Tusche K. J. // Z. Analyt. Chem. – 1967. – V.157. – P.414-420.
8. Eckert Y. // Z. Analyt. Chem. – 1955. – V.148. – P.14-19; 1957. – V.155. – P.23-28.
9. Подчайнова В. Н. В кн. Труды Комиссии по аналит. химии. – М.: АН СССР, 1960. – Т.11. – С.146.

УДК 541.128.12

В.В. Кукуєва, О.Ю. Федоришин

#### ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ ФОСФОРМІСНИХ ВОГНЕГАСНИХ РЕЧОВИН

Черкаський Інститут Пожежної Безпеки  
Україна, 18034, Черкаси, вул. Онопрієнка, 8

*Проведено напівемпіричний розрахунок методом МНДП елементарних реакцій взаємодії продуктів розкладу диметил-метил-фосфонату з радикалами, що беруть участь у ланцюговому поширенні полум'я. Показано, що імовірний шлях інгібування полягає у взаємодії радикалів  $\text{PO}^\bullet$ ,  $\text{PO}_2^\bullet$ ,  $\text{HPO}^\bullet$  із атомом гідрогену. Результати узгоджуються з експериментальними роботами.*

*Проведен полуэмпирический расчет методом МПДП элементарных реакций взаимодействия продуктов разложения диметил-метил-фосфоната с радикалами, которые принимают участие в цепном распространении огня. Показано, что вероятный путь ингибирования состоит во взаимодействии радикалов  $\text{PO}^\bullet$ ,  $\text{PO}_2^\bullet$ ,  $\text{HPO}^\bullet$  с атомом водорода. Результаты согласуются с экспериментальными работами.*

*The elementary reactions of dimethyl-methyl-phosphonate destruction products with active flame radicals have been calculated by MNDO semiempirical method. It was shown that the probable inhibition way is the interaction of  $\text{PO}^\bullet$ ,  $\text{PO}_2^\bullet$ ,  $\text{HPO}^\bullet$  radicals with atomic hydrogen. The results are in good agreement with experimental papers.*

**Ключові слова:** інгібування полум'я, комплекс зіткнення, вогнегасні порошки, механізм дії, реакції радикальної рекомбінації.

Одним з найефективніших методів знищення отруйних речовин (ОР) є технологія спалювання, що була запропонована в США для знищення хімічної зброї. Не зважаючи на появу альтернативних методів знищення хімічної зброї метод спалювання залишається найбільш перспективним. Однак, є можливість цей процес покращити, якщо досконально вивчити процеси, що відбуваються в печах. Зокрема, при спалюванні фосфорорганічних сполук.

Вивчення структури полум'я з додаванням сполук, що містять фосфор, викликає великий інтерес у зв'язку з їх інгібуючою або промотуючою дією на процеси горіння. Триметилфосфат (ТМФ) є інгібітором горіння [1], диметилметилфосфонат (ДММФ) використовується як антипірен в полімерних матеріалах [2], а також як агент вогнеприпинення [3]. Нещодавно, в роботі [4] повідомлялось, що введення добавок фосфіну в камеру згоряння авіаційних двигунів із надзвуковим горінням сприяє збільшенню повноти згоряння, температури горіння воднево-кисневих палив за рахунок каталізу оксидами фосфору реакції рекомбінації атомів гідрогену

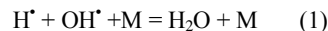
і гідроксилу у продуктах горіння. В попередніх публікаціях [4, 5] говорилось про те, що відносно малі домішки продуктів згорання фосфіну суттєво збільшують швидкість досягнення хімічної рівноваги газу, який складається переважно з парів води.

Хімія горіння фосфорорганічних речовин практично не вивчалась. У зв'язку з проблемою інгібування полум'я в роботі [1] методом молекулярно-пучкової мас-спектрометрії досліджувалося бунзенівське полум'я з додаванням триметилфосфату. Автори [1] виявили радикали  $\text{HPO}_2^*$ ,  $\text{PO}_2^*$ ,  $\text{PO}^*$ , в полум'ї, але не одержали будь-яких кількісних результатів по його структурі і механізму реакції.

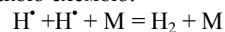
Перший крок в розумінні механізму реакції оксидів фосфору з радикалами був зроблений у роботах [4, 5, 6]. Вивчався каталітичний ефект фосфор оксидів на реакцію рекомбінації  $\text{H}^*$  і  $\text{OH}^*$ . Як відомо, хімія води може бути записана шляхом взаємодії різноманітних частинок, у вигляді 13 реакцій [7]. Реакційною стадією утворення води, що лімітує швидкість загальної реакції, є рекомбінація  $\text{H}^*$  і  $\text{OH}^*$ . Саме тому збільшення швидкості реакції  $\text{H}^* + \text{OH}^*$ , індукованої присутністю частинок, які містять фосфор, має суттєве практичне значення для створення нових складів більш ефективних вогнегасних порошоків.

Раніше нами було показано шляхом квантово-хімічних розрахунків [8], що при розкладі триметилфосфату серед утворених частинок присутня  $\text{PO}_2^*$ . В роботі [9] також була проаналізована взаємодія фосформісних продуктів розкладу ТМФ з активними центрами полум'я на основі енергії активації. Згідно результатів, інгібуюча дія  $\text{PO}_2^*$  ґрунтується на взаємодії з атомом водню. Цей результат повністю узгоджується з висновком про те, що в полум'ї з додаванням триметилфосфату концентрація  $\text{H}^*$ , приблизно вдвічі менше, ніж в полум'ї без інгібітора. Є підстави вважати, що інгібуюча дія триметилфосфату пов'язана із наявністю в полум'ї певних груп атомів, що утворюються при розкладанні. Для подальшого дослідження ми обрали речовину, яка має подібну будову і теж проявляє інгібуючі властивості – диметилметилфосфонат (ДММФ). Поряд з атомами, молекулами і радикалами, які виникають у водневому полум'ї, необхідно враховувати близько 162 реакцій [6], за участю частинок, які містять фосфор, що відбуваються при гасінні пожеж, наприклад, вогнегасним порошоком на основі (ДММФ). У перетвореннях беруть участь сім частинок, які містять  $\text{H}^*$  и  $\text{OH}^*$ , ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{O}^*$ ,  $\text{OH}^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) і 17 частинок, які містять атоми P ( $\text{PO}^*$ ,  $\text{PO}_2^*$ ,  $\text{PO}_3^*$ ,  $\text{НОРО}^*$ ,  $\text{НОРО}_2^*$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HPO}^*$ , P,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PH}_2^*$ ,  $\text{PH}^*$ ,  $\text{P}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HPOH}^*$ ,  $\text{H}_2\text{POH}^*$  [5].

Як вказується в роботі [6], головна реакція тепловтрати під час горіння  $\text{H}_2/\text{O}_2$  є:

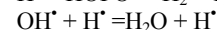
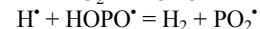
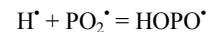


Де M – тверда нейтральна частинка. Якщо горюча суміш збагачена паливом, то рекомбінація атомів H, що не прореагували, також відбувається за такою схемою:



Така взаємодія також в значній мірі призводить до втрати тепла.

Нещодавно було знайдено [7] докази каталізу обох цих реакцій малими домішками продуктів горіння фосфіну. Послідовність реакцій, що відповідала за збільшення швидкості реакцій (1) і (2) така:



Ця реакційна послідовність включає  $\text{PO}_2^*$  і  $\text{НОРО}^*$ , як каталізatori. Оскільки після повного протікання реакції кількість обох цих частинок залишилась незмінною. В експериментальних роботах [5,6,7] було знайдено, що ці самі частинки утворюються під час розкладу ДММФ. Для розкриття механізму інгібуючої дії фосфорорганічних сполук нами проведені квантово-хімічні розрахунки, які дали можливість детально проаналізувати поведінку цих частинок в осередку полум'я.

На початковому етапі дослідження був проведений пошук шляхів деструкції молекули ДММФ. Для оцінки міцності хімічних зв'язків обчислювалась енергія розриву, що згідно закону Гесса дорівнює різниці між сумою енергій продуктів реакції і, відповідно, сумою енергій вихідних речовин. Як показали наші розрахунки, серед продуктів деструкції досліджуваної молекули дійсно присутні сполуки фосфору з киснем. Наступним кроком були розрахунки взаємодії імовірних учасників процесу інгібування з активними центрами полум'я. Результати розрахунків наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

**Енергії взаємодії фосформісних частинок з активними центрами полум'я, розраховані напівемпіричним методом МНДП**

Фосформісні частинки	Енергія взаємодії з активними центрами полум'я, E, ккал/моль		
	$\text{H}^*$	$\text{OH}^*$	$\text{O}^*$
$\text{PO}^*$	50,2	56,4	62,7
$\text{PO}_2^*$	56,4	50,2	87,8
$\text{HPO}^*$	50,2	43,9	69

Одержані результати показують, що майже всі досліджувані частинки утворюють з активними центрами полум'я порівняно стійкі інтермедіати (енергія зв'язку менше, ніж 80 ккал/моль). За рахунок продуктів термічного розкладу ДММФ інгібує затрати кисню в низькотемпературних зонах (поблизу поверхні полум'я) і протікає у високотемпературній. Відомо, що ДММФ застосовується як антипірен в полімерах [3]. Імовірно ефект інгібування ДММФ пов'язаний з його впливом на розрив ланцюгів в результаті реакції  $\text{PO}^*$ ,  $\text{PO}_2^*$ ,  $\text{HPO}^*$  з гідроксил-радикалом і атомарним воднем. Про це свідчать незначні енергії взаємодії продуктів термічного розкладу ДММФ з активними центрами полум'я.

Отже, в результаті проведеного квантово-хімічного дослідження, було пояснено механізм інгібуючої дії диметилметилфосфонату. Він полягає в утворенні досить стійких інтермедіатів між продуктами розкладу ДММФ і активними центрами полум'я. Результати розрахунків узгоджуються з експериментом [4, 5, 6, 7] і нашими попередніми розрахунками [8, 9].

## ЛІТЕРАТУРА

1. Hastie J.W., Bonnell D.W. Molecular chemistry of inhibited combustion systems. // National Bureau of Standards Report N NBSIR, V.80, с. 2169.
2. Kettrup A., Ohrbach K.H., Matuschek G., Joachim A. Thermal analysis mass spectrometry and thermogravimetric adsorption on fire retardants // Thermochim. Acta. 1990. V. 166. P. 41-52.
3. James H. Werner and Terrill A. Cool, Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame, // Combustion and flame, 1999, V. 117, P.78-98.
4. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H + OH recombination // Combust. Flame. 1994, V. 94, P.91-107.
5. Twarowski A. The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H + OH recombination // Combust. Flame. 1994, V. 94, P.91-107.
6. Twarowski A.Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // J.Combust. Flame. 1995, V. 102, P.41-54.
7. Twarowski Ф. The Temperature Dependence of H + OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post – Combustion Gases, J. Combustion and Flame. 1996, V. 105, P. 407- 413.
8. Kukueva V.V., Kirillov A.A., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V., Theoretical analysis of thermal destruction of dimethyl phosphates immobilized on dispersed silica surface, Chemistry, physics and technology of surfaces, Issues 7-8, Видавничий дім «КМ Академія»б Київб 2002б с. 158-162.
9. Кукуєва В.В., Кирилов О.А., Дослідження кінетики реакцій в газовій фазі при інгібуванні полум'я фосфорвмісними вогнегасними порошками, Вісник ЧДУ, Серія Хімічні науки, Черкаси, 2002, с. 133-138.

УДК 614.847.8; 531.3:541.459

Г. І. Єлагін, Ю. В. Проценко, О.Г.Чепурна

### ДО ПИТАННЯ ПРО ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ВОДНЕВИХ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ

Інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля, м. Черкаси

*Обговорюються перспективи застосування водню в якості палива для двигунів внутрішнього згорання. Доводиться, що такий напрямок має обмежене значення і виправданій лише там, де водень є побічною речовиною при виготовленні більш цінних продуктів.*

*Рассматриваются перспективы применения водорода в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Доказывается, что такое направление имеет ограниченное значение и оправдано только там, где водород выступает второстепенным веществом при изготовлении более ценных продуктов.*

*In the work you can read about perspective of Hydrogen's application in the character of fuel for motor of inner burning. There are arguments, that such kind of direction has limitary meaning and justifies only in those situation, where Hydrogen is a secondary substance in preparing more valuable products.*

**Ключові слова:** водень, двигун внутрішнього згорання.

В останні десятиріччя в науково-популярній, а іноді, і в науковій літературі пропагується використання в якості палива водню, причому використання не тільки в двигунах внутрішнього згорання, а і в теплоенергетиці. Екологічно цей революційний підхід, з огляду на утворення в результаті спалювання тільки води, виглядає дуже заманливим. Але перспективність такого напрямку викликає великі сумніви. І не тільки тому, що водень треба зберігати під великим тиском (більше 100 атм), що створює необхідність використання важких металевих балонів і знижує до мінімуму потужність двигуна на одиницю маси [1]. І, навіть, не тому, що масове застосування цього газу, з огляду на вибухонебезпечність його сумішей з повітрям, викличе великі проблеми із безпечністю на транспорті і в інших областях.

Перш за все, водню, як такого, в природі дуже мало. Не дуже велика кількість його утворюється і при переробці нафти, газу й іншої природної сировини (при дегідрогенізації насичених вуглеводнів до олефінів і пр.). Основна кількість цієї речовини на теперішній час виготовляється електролізом води, точніше водних розчинів. Але для електролізу води потрібна електрична енергія. Отже, теплоенергетика виключається повністю. Адже не має ніякого сенсу витрачати електроенергію на електроліз води з тим, щоб потім отриманий водень витрачати на виготовлення енергії.

Конкуренцію застосуванню водню в двигунах внутрішнього згорання в майбутньому повинно складати використання палива, що виготовляється з