

УДК: 621.039.7.001.2

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ ПІДХІД ДО ПОШУКУ ЕФЕКТИВНИХ ВОГНЕГАСНИХ РЕЧОВИН**В. В. Кукуєва**Державна організація «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»
вул. Академіка Паладіна, 34, м. Київ, Україна. E-mail: v_kukueva@mail.ru**Т. М. Рига, І. А. Чемерис**

Черкаський державний технологічний університет

вул. Шевченко, 460, м. Черкаси, Україна. E-mail: rygatatyana@yahoo.com, ichemerys@ukr.net

Застосовано квантово-хімічний підхід до пошуку ефективних вогнегасних речовин. Теоретичний підхід ґрунтується на розрахунковому визначенні енергії розриву зв'язків при розкладанні молекули вогнегасної речовини. Шляхом порівняльного аналізу розрахованих енергій визначаються найбільш імовірні продукти термічного розкладання. Досліджується також енергія взаємодії продуктів деструкції молекули вогнегасної речовини з активними радикалами полум'я і, таким чином, визначаються інгібувальні компоненти, відповідальні за придушення полум'я. Квантово-хімічні розрахунки проведені за методом Хартрі–Фока з використанням базисного набору 6–31 G*. Показано, що активними інгібувальними компонентами в досліджуваній молекулі амоній фосфату є фосфоровмісні радикали. Доведено, що малі фосфоровмісні радикали під час деструкції альтернативної вогнегасної речовини диметилметилфосфонату утворюються з меншою енергією.

Ключові слова: інгібування, горіння, радикали, деструкція, взаємодія.**КВАНТОВО-ХІМІЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОИСКУ ЭФФЕКТИВНЫХ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ****В. В. Кукуєва**Государственная организация «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»
ул. Академика Палладина, 34, г. Киев, Украина. E-mail: v_kukueva@mail.ru**Т. М. Рига, И. А. Чемерис**

Черкасский государственный технологический университет

ул. Шевченко, 460, г. Черкассы, Украина. E-mail: rygatatyana@yahoo.com, ichemerys@ukr.net

Применение квантово-химического подхода к поиску эффективных огнетушащих веществ. Теоретический подход основан на расчетном определении энергии разрыва связей при разложении молекулы огнетушащего вещества. Путем сравнительного анализа рассчитанных энергий определяются наиболее вероятные продукты деструкции. Исследуется также энергия взаимодействия продуктов деструкции молекулы огнетушащего вещества с активными радикалами пламени и, таким образом, определяются ингибирующие компоненты, ответственные за подавление пламени. Квантово-химические расчеты проведены методом Хартри–Фока с использованием базисного набора 6–31G*. Показано, что активными ингибирующими компонентами в исследуемой молекуле аммоний фосфата являются фосфорсодержащие радикалы. Доказано, что фосфорсодержащие радикалы при деструкции альтернативного огнетушащего вещества диметилметилфосфоната образуются с меньшей энергией.

Ключевые слова: ингибирование, горения, радикалы, деструкция, взаимодействие.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. В низці глобальних проблем – зрушення у світовому кліматі, виснаження лісових, ґрунтових і водних ресурсів, прогресуюче спустошення планети – знаходиться і проблема руйнування озонового шару. До вивчення процесів, пов'язаних з атмосферним озоном, залучені значні сили вчених як в Україні, так і за кордоном. Ведуться спостереження за кількістю озону і його «ворогів» – різних забруднюючих речовин, аналізуються дані за минулі роки, ставляться нові експерименти. Не менш важливими є заходи із вилучення тих речовин, які руйнують озоновий шар нашої планети і, відповідно, заміна їх на альтернативні, екологічно безпечні сполуки. Так, наприклад, відомо, що галогени, такі як бром, хлор та інші активно взаємодіють зі стратосферним озоном. У той же час саме за рахунок цих атомів у складі вогнегасних речовин відбувається припинення вогню. Бром- і хлоровмісні вуглеводні (хладони) виявляють високу вогнегасну здатність і до недавнього часу широко застосовувалися для гасіння пожеж у моторних відсіках літаків. Унаслідок руйнівної дії на озоновий шар атмосфери в 90-х роках ХХ століття виробництво і застосування хладонів було значно обмежено, а згодом заборонено [1–6]. Слід нагадати, що гідної альтернативи

хладонам у пожежній безпеці досі немає. Газові вогнегасні речовини, які пропонуються замість озоноруйнівних хладонів, мають низку істотних недоліків. Вони, як правило, поступаються озоноруйнівним хладонам у вогнегасній ефективності в 1,5–10 разів, що вимагає збільшення обсягів і маси вогнегасних речовин. Застосування деяких із них обмежене через значну токсичність. Тому скорочувати використання хладонів слід поступово, замінюючи їх на альтернативні вогнегасні речовини із близькою до нуля озоноруйнівною здатністю. Отже, гостро стоїть проблема пошуку інгібіторів горіння, які були б екологічно безпечними при високій вогнегасній ефективності і мали низьку температуру кипіння та невеликий час життя в атмосфері.

Метою роботи є застосування квантово-хімічного підходу до вивчення інгібування горіння на молекулярному рівні.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Найбільш суворий і послідовний підхід до аналізу механізмів і маршрутів реакцій базується на використанні неемпіричних методів квантової хімії. У багатьох випадках зручними виявляються модельні підходи, що акцентують увагу на енергетиці перетворення в реакційному вузлі і стереохімії перехід-

них станів. У даній роботі проведені неемпіричні розрахунки необмеженим методом Хартрі–Фока з використанням базисного набору 6–31G [2] енергетики розкладання молекул амоній фосфату та диметилметилфосфонату. Теоретичний підхід ґрунтується на розрахунковому визначенні енергії розриву зв'язків при розкладанні молекули вогнегасної речовини. Шляхом порівняльного аналізу розрахованих енергій визначаються найбільш імовірні продукти термічного розкладання. Енергії розриву зв'язків розраховувались як різниця енергій вихідних і кінцевих продуктів у їхніх рівноважних конфігураціях (термохімічний розрахунок) [3].

Перш за все, пошук шляхів деструкції молекул досліджуваних речовин допомагає з'ясувати, які молекули і радикали імовірно будуть присутні при термічному розкладанні. Наступним етапом дослідження є обчислення енергії взаємодії утворених продуктів деструкції з активними радикалами, які виникають у реакціях розгалуження ланцюгів при поширенні полум'я. Таким чином, можна розкрити повний механізм можливих хімічних перетворень при застосуванні фосфоровмісних інгібіторів. Розуміння і порівняння шляхів деструкції досліджуваних молекул дають можливість передбачити найімовірніші інтермедіати і кінцеві продукти, що значно скорочує і здешевлює дослідження в цілому.

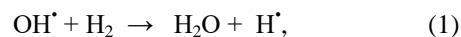
Молекули хімічних сполук, які пропонуються як альтернативні хладону 1301 (CF₃Br), включають широкий спектр хімічних функціональних груп, і до них висуваються певні вимоги. Повинні бути розглянуті такі чинники як безпека для навколишнього середовища, токсичність, вогнегасний ефект, реакційна здатність тощо [4–6].

Вирішення поставлених задач дослідження неможливо без розуміння основ теорії інгібування полум'я.

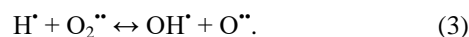
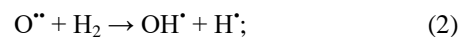
Як відомо, горіння, пов'язане з ланцюговим розгалуженим характером окислювання [7], за якого концентрації активних центрів помітно перевищують рівноважні. Неконтрольоване поширення полум'я може бути припинено як фізичними, так і хімічними засобами боротьби з пожежами. Фізичні засоби, як правило включають охолодження, ізолювання вогнища горіння від окисника та інші. Хімічні способи припинення вогню пов'язані з застосуванням речовин – інгібіторів.

Кінетичні особливості розгалужено-ланцюгових процесів визначаються в першу чергу закономірностями зміни концентрації носіїв ланцюгів: вільних атомів, радикалів, збуджених частинок, а також їхніми реакціями. Коли мова йде про ланцюгове горіння, то впливом температурного фактора можна знехтувати, оскільки швидкість поширення полум'я визначається концентрацією активних радикалів, або активних центрів полум'я АЦП (H[•], OH[•], O^{••}) [8]. З метою розробки теоретичного підходу для описання інгібування полум'я на молекулярному рівні, розглянемо теоретичні основи перебігу ланцюгових реакцій. Швидкість розгалуженої ланцюгової реакції визначається збільшенням у часі концентрації АЦП v , тобто їх числа N в одиниці об'єму V . Сумарну швидкість ланцюгової реакції, яка складається із

стадій ініціювання, продовження й обриву ланцюга, легко знайти, якщо прийняти, що АЦП досить реакційноздатні, і протягом деякого часу не нагромаджуються в системі. За цей короткий період швидкість реакції обриву ланцюга зростає зі збільшенням числа ланцюгових центрів, що утворюються за рахунок реакції ініціювання, доти, поки швидкості цих двох процесів не стануть однаковими. Концентрацію АЦП після цього періоду визначають, прирівнюючи ці дві швидкості, і знаходять сумарну швидкість реакції, підставляючи отриману концентрацію у вираз для швидкості стадії зростання ланцюга. Стадія продовження ланцюга не впливає на концентрацію активних центрів за умови, що на кожний зниклий на цій стадії АЦП не припадає більше одного утвореного АЦП. Якщо це спостерігається, то медує мову про «розгалуження» ланцюгів. У деяких випадках *розгалужена ланцюгова реакція* відрізняється від реакції зростання ланцюга. Основним механізмом хімічного інгібування вуглеводневого полум'я вважають видалення високоактивних вільних радикалів, які утворюються на стадії розгалуження ланцюгів і сприяють поширенню полум'я: атомів водню (H[•]), гідроксильних радикалів (OH[•]) і атомів кисню (O^{••}). На підставі аналізу відносного вмісту цих трьох радикалів і їх значення в процесі поширення ланцюгового горіння, в цілому вважається, що видалення атомів водню є найбільш ефективним шляхом інгібування, з подальшим видаленням гідроксильних вільних радикалів, і, нарешті – видаленням атомів кисню. Видалення атомів водню має значний вплив на загальну швидкість горіння через порівняно високу їх чисельність у розвиненому полум'ї. Наприклад, в реакції водню і кисню стадією продовження ланцюга є



а стадіями розгалуження



Гідроген відіграє важливу роль в первинних реакціях розгалуження, які підтримують горіння вуглеводневого палива (реакція 3).

Не існує загального способу прогнозування, яким чином швидкість хімічної реакції залежить від концентрації, оскільки вона залежить від механізму перетворення. Для елементарних реакцій, однак, залежність швидкості реакції від концентрації прямо пропорційна і вона підпорядковується закону діючих мас [9]. Так, для бімолекулярної оборотної реакції (3) швидкість дорівнюватиме:

$$v_1 = k_{\text{пр1}}[\text{H}^{\bullet}][\text{O}_2^{\bullet\bullet}] - k_{\text{зв1}}[\text{OH}^{\bullet}][\text{O}^{\bullet\bullet}],$$

де $k_{\text{пр1}}$ і $k_{\text{зв1}}$ – константи швидкості прямої і зворотної реакції відповідно.

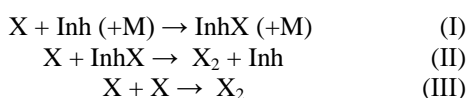
Вивчення хімічних процесів, що відбуваються при внесенні в полум'я інгібіторів, і розробка методик дослідження цих процесів є необхідними умовами подальшого підвищення ефективності вогнегасних засобів і пошуку нових альтернативних вогне-

гасних речовин. Як відомо [10, 11], у більшості випадків ефективність інгібування полум'я може бути оцінена за зменшенням концентрації активних радикалів, що сприяють ланцюговому горінню. Існують експериментальні методи визначення швидкості горіння залежно від концентрації атомів гідрогену [11]. Але, як правило, механізм дії речовин-інгібіторів за результатами експерименту остаточно визначити важко. У тих випадках, коли мова йде про вивчення процесів на міжмолекулярному рівні, дуже корисним інструментом дослідження стають квантово-хімічні розрахунки.

У пропонованій роботі ми спробували теоретично дослідити механізми перебігу реакцій, що відбуваються при додаванні відомих інгібіторів до зони горіння, а також тих, що пропонуються як альтернативні вогнегасні засоби для заміни заборонених хладонів.

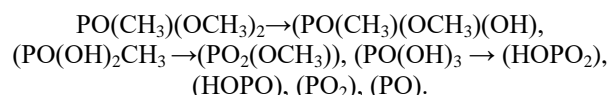
Запропонована модель для вивчення кінетики, а також розуміння особливостей процесу інгібування, складається з двох реакційних зон: (1) – низькотемпературна первинна зона, де радикали руйнуються, тут рекомбінація переважає, оскільки температурна залежність швидкості реакції – негативна; (2) – зона розгалуження, де утворюються високі концентрації радикалів при значно вищій температурі. Рівновага між цими процесами досягається, коли швидкість реакцій розгалуження дорівнює швидкості реакцій рекомбінації. Додавання інгібітора суттєво зміщує рівновагу в бік рекомбінації радикалів, тим самим зменшує швидкість горіння.

Відповідно, існують дві найбільш прийнятні теорії гасіння полум'я – хімічна і теплова. Хімічна теорія підтверджує, що інгібування має місце, оскільки радикали полум'я уловлюються інгібітором, а тепловтрата та ефект розбавлення, є основними чинниками відповідно до теплової теорії. Обидва ефекти оперують у визначеному ступені для більшості вогнегасних речовин. Бабушок В. і ін. [10] звів хімічний механізм інгібування до наступних двох реакцій:



де X – активний центр полум'я, а Inh є інгібувальною частинкою. Хімічне інгібування полум'я, таким чином, визначається енергією утворення інгібувальної частинки Inh з одного боку, а з іншого – енергією її взаємодії з активним центром полум'я X. Це так званий *scavenging* (захоплення) механізм інгібування ланцюгового полум'я [11]. Третя реакція – рекомбінація активних радикалів без участі інгібітора, теж суттєво впливає на загальну швидкість поширення полум'я. Важливим у цих реакціях є те, що має місце не тільки ефект захоплення радикала інгібітором, але також і його регенерація. Отже, відбувається посилення ефекту, якщо кожна молекула інгібітору здатна нейтралізувати більш ніж один активний радикал у кожному наступному інгібувальному циклі. Оскільки інгібітори реагують з носіями ланцюгів, це призводить у підсумку до зменшення їхньої концентрації, тому інгібування є одним із найбільш ефективних засобів керування процесами займання і горіння.

Аналіз складів вогнегасних порошків [14] показав, що у багатьох із них дуже часто зустрічається така речовина, як амоній фосфат. Тому ця сполука була обрана для подальшого дослідження. Крім того для порівняння розрахована енергія розкладання малих фосфоровмісних радикалів, які утворюються при застосуванні альтернативного фосфоровмісного інгібітору горіння диметилметилфосфонату (ДММФ) $\text{PO}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, вогнегасна дія якого доведена експериментально [15]. Висновки з аналізу експериментальних даних про розділеність у просторі максимумів профілів концентрацій проміжних речовин у [15] наведено як таку послідовність перетворень ДММФ в полум'ї:



У наших попередніх роботах [13, 14] досліджувалась імовірність взаємодії експериментально визначених продуктів розкладу амоній фосфату з активними центрами полум'я (АЦП). Було показано, що утворений під час термічної деструкції амоній фосфату аміно-радикал NH_2^\bullet , найбільш активно взаємодіє з гідроксил-радикалом OH^\bullet . Цей висновок був зроблений на підставі аналізу потенційної кривої (графік залежності потенційної енергії від міжмолекулярної відстані), яка показувала достатньо глибокий мінімум, що означає утворення досить стійких інтермедіатів. У роботі [15] був використаний напівемпіричний метод розрахунку МНДП МО, тому висновки носили лише якісний характер.

Для подальшого вивчення дії вогнегасних речовин, а також з'ясування дійсного механізму інгібування полум'я нами проведені більш точні неемпіричні розрахунки за методом Хартрі–Фока.

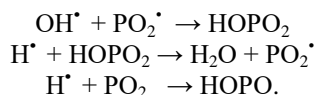
Першим етапом було виявлення можливих шляхів деструкції молекули $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ у газовій фазі. З цією метою проведені квантово-хімічні розрахунки методом Хартрі–Фока з використанням базисного набору 6–31 G*[2], результати яких зведено до табл. 1.

Таблиця 1 – Розрахунок шляхів деструкції молекули $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ у газовій фазі методом Хартрі–Фока (6–31 G*)

№ п/п	Імовірні шляхи термічної деструкції молекули $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	$E_{\text{роз.зв}}$, ккал/моль
1	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	670,6
2	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{NH}_4^\bullet + \text{PO}_4^\bullet$	796,3
3	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{NH}_4\text{O}^\bullet + \text{PO}^\bullet$	294,7
4	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow 3(\text{NH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}) + \text{PO}^\bullet$	68,9
5	$\text{HPO}(\text{OH})\text{O}^\bullet \rightarrow \text{PO}(\text{OH})_2^\bullet$	48,06
6	$\text{PO}(\text{OH})_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2^\bullet$	46,3

Для порівняння розраховані енергії деструкції фосфоровмісних частинок, які утворюються під час термічного розкладання альтернативного фосфоровмісного інгібітору горіння ДММФ. Аналіз розрахованих енергій розриву зв'язків свідчить, що найбільша величина відповідає розкладанню досліджуваної молекули на іони. Отже можна зробити висновок, що, енергетично вигідним буде гомолітичний

розрив хімічних зв'язків – реакції (3), (4) в табл. 1, а найбільш імовірним реакційним шляхом розкладання амоній фосфату буде реакція (4) (табл. 1). Розрахунок енергії розкладання фосфоровмісних радикалів, які утворюються в зоні горіння в результаті розкладання молекули альтернативного фосфоровмісного інгібітору ДММФ показує менші величини, що може слугувати передумовою більшої ефективності [15]. Показано [15], що при гасінні стехіометричної метано-кисневої суміші, реакції розкладання з енергією активації менше 60 ккал/моль суттєво впливають на зменшення швидкості горіння. Енергії активації в 80 ккал/моль ступінь розкладання відповідала 60–70 % при максимальній концентрації атомів Н[•]. Отже можна зробити висновок про більшу активність на користь фосфорорганічної сполуки, оскільки головні реакції, в яких відбувається захоплення АЦП в інгібувальному циклі – це реакції малих фосфоровмісних радикалів. Реакції частинок НОРО[•] і НОРО₂ з Н[•], О^{••}, ОН[•] призводять, головним чином, до утворення радикала РО₂[•], який, в свою чергу, рекомбінує з Н[•] і ОН[•] з утворенням знову НОРО і НОРО₂[•], таким чином, формується інгібувальний цикл [16]:



Отже, результати квантово-хімічних розрахунків показали, що найбільш імовірними продуктами розкладання молекули амоній фосфату у газовій фазі є такі частинки як NH₂[•], РО[•] та Н₂О. Про це свідчить найменша енергія розриву зв'язку. Характерно, що поряд з аміно-радикалом, утворюється радикал РО[•].

Взаємодія фосформісних вогнегасних речовин з активними радикалами полум'я досліджувалась експериментально [16, 17] і теоретично [18]. Так, у роботі [16] була показана висока інгібувальна активність радикала РО₂[•]. Наші квантово-хімічні розрахунки підтвердили і пояснили цей експериментальний результат.

Для визначення впливу інгібітору на швидкість горіння нами проведені розрахунки комплексів зіткнення, що моделюють взаємодію продуктів розкладання амоній фосфату та диметилметил фосфонату з активними центрами полум'я. Результати розрахунків енергії взаємодії показали, що досліджувані радикали здатні утворювати стійкі проміжні сполуки з АЦП (табл. 2).

Таблиця 2 – Розрахунок взаємодії продуктів деструкції досліджуваних молекул з АЦП у газовій фазі методом Хартрі–Фока (6–31 G*)

Активні центри полум'я	Енергія взаємодії досліджуваних частинок з АЦП E, ккал/моль		
	РО [•]	РО ₂ [•]	NH ₂ [•]
Н [•]	12,6	87,9	81,5
ОН [•]	93,9	74,0	11,8
О ^{••}	55,2	63,2	81,5

Необхідно відмітити, що радикал РО[•] взаємодіє з усіма активними частинками що беруть участь у поширенні полум'я. Він однаково легко зв'язує Н[•],

ОН[•] і захоплює атом кисню.

Характерно, що радикал РО[•] легше вступає в хімічну реакцію з АЦП порівняно з частинкою NH₂[•] (менша енергія взаємодії). Доведено [20], що інгібувальна дія цього радикалу зумовлена його взаємодією з атомарним воднем. Наші розрахунки також показують найменшу енергію взаємодії. Тому можна зробити висновок, що саме фосфоровмісна компонента в молекулі (NH₄)₃PO₄ відіграє значну роль при інгібуванні горіння і, таким чином, визначає інгібувальні властивості речовини в цілому. Цей факт не суперечить чисельним експериментальним дослідженням [16, 17], і теоретичним роботам [18], в яких саме фосфоровмісні речовини показали себе як ефективні вогнегасні сполуки. Але не слід нехтувати і нітрогеновмісною частинкою, оскільки остання дуже добре нейтралізує вільні ОН[•] радикали, що в цілому підвищує ефективність інгібітору.

ВИСНОВКИ. Як показали проведені квантово-хімічні розрахунки, деструкція молекули (NH₄)₃PO₄ в газовій фазі відбувається з утворенням радикалів NH₂[•] та РО[•]. Вони взаємодіють з активними радикалами полум'я з прийнятною енергією, і таким чином, обривають ланцюгові реакції горіння.

Уперше показана також участь РО[•] в циклі інгібування – уловлюючи атомарний кисень, ця частинка регенерується в РО₂[•]. Відбувається одночасно інгібувальна дія (захоплення одного з найактивніших радикалів ланцюгового горіння), а також стадія регенерації інгібувального компонента РО₂[•]. Наші розрахунки добре узгоджуються з попередніми роботами й експериментальними результатами [16–18]. Отже, саме ці частинки є відповідальними за процеси гомогенного інгібування полум'я, які відбуваються при внесенні досліджуваної речовини до зони горіння.

Застосований в даній роботі метод дослідження є більш точним, ніж попередні напівемпіричні розрахунки і дозволяє дослідити миттєві комплекси зіткнення між частинками, утвореними під час деструкції вогнегасної речовини та активними радикалами полум'я. Отримані результати підтвердили ефективність амоній фосфату як інгібітору процесів горіння і пояснили механізм його дії. В той же час вперше було показано більшу ефективність фосфоровмісної частини молекули амоній фосфату порівняно з нітрогеновмісною. До того ж, утворений при розкладанні амонійної солі амоніак може навіть підтримувати горіння, що безперечно зменшує інгібувальну здатність речовини в цілому.

У результаті аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків показано, що інгібувальна компонента утворюється зі значно меншою енергією під час розкладання альтернативної фосфоровмісної сполуки ДММФ. Відповідно до одержаних результатів квантово-хімічних розрахунків замість амоній фосфату з метою поступового вилучення з використання екологічно небезпечних хлоридів доцільно буде використовувати інші фосфоровмісні речовини, наприклад, органічні фосфати алканового ряду вуглеводнів, експериментальні докази вогнегасної ефективності яких відомі [15–18] і ще раз підтверджені в даній роботі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments [Electronic resources], <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html>.
2. Granovsky A.A. PC GAMESS/FireFly version 7.1.C [Electronic resources]. – <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/>
3. Лобанов В.В., Стрижак П.Є., Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. – К.: Наукова думка, 2007. – 284 с.
4. Жартовський В.М., Откідач М.Я., Цапко Ю.В. Техніко-економічні аспекти заміни хладонів 114В2 та 13В1 в автоматичних установках пожежогасіння // Науковий вісник УКРНДІПБ. – 2002. – № 2 (6). – С. 31–37.
5. Tapscott R.E., Sheinson R.S., Babushok V.I., Nyden M.R., Gann R.G., Alternative fire suppressant chemicals: a research review with recommendations. – NIST TN 1443. – 2001. – 83 p.
6. Mather J.D., Tappscott R.E. NGP Search for New Chemicals: Environmentally Acceptable fire suppressants // Halon Options Technical Working Conference, 16th Proceedings. – 2006. – Albuquerque, NM. – PP. 1–17.
7. Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. – М.: Знания. – 1969. – 95 с.
8. Азатян В.В. Особенности неизотермических разветвлено-цепных реакций и новые аспекты теории // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40, № 6. – С. 818–833.
9. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. – Нижний Новгород, 2006. – 82 с.
10. Babushok V., Tsang W., Linteris G.T., and Reinelt D. Chemical limits to flame inhibition // Combustion and flame. – 1998. – Vol. 115, № 4. – PP. 551–560.
11. Namrata Vora, Jia End Siow and Normand M. Lawendeau. Chemical Scavenging Activity of Gaseous Suppressants by using Laser-induced Fluorescence Measurements of Hydroxyl // Combustion and Flame. – 2001/ – Vol. 126. – PP. 1393–1401.
12. Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M. and Chernov A.A. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames – III: The Destruction of DMMP and TMP in a Flame of Hydrogen and Oxygen // Combust. Flame. – 2000. – Vol. 609. – PP. 593–609.
13. Кукуева В.В., Кирилов О.А. Теоретичне дослідження елементарних реакцій гомогенного інгібування полум'я, вогнегасними порошками які містять фосфор-амонійні солі // Науковий збірник Пожежна безпека: науковий збірник. Част. 1. – 1999. – С. 67.
14. Кукуева В.В., Кирилов О.А. Исследование кинетики газофазных реакций при ингибировании пламени фосфор-содержащими огнетушащими порошками // Збірник наукових праць Черкаського національного університету. Серія Хімічні науки. – Черкаси, 2002. – С. 133–138.
15. Jayaweera T.M. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // Combustion and Flame. – 2005. – Vol. 140. – PP. 103–115.
16. Twarowski A. The Temperature Dependence of H+OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post-Combustion Gases // Combust. Flame. – 1996. – Vol. 105. – PP. 407–413.
17. Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б. Химия деструкции фосфор-органических соединений в водородно-кислородных пламенах // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 32–48.
18. Werner James H. and Cool Terriell A. Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen/Oxygen Flame // Comb. and Flame. – 1999. – Vol. 117. – PP. 78–98.

QUANTUM-CHEMICAL APPROACH TO SEARCHING OF EFFECTIVE FIRE EXTINGUISHING AGENTS

V. Kukueva

State Organization «Institute of Environmental Geochemistry NAS of Ukraine»

vul. Academician Palladin, 34, Kiev, Ukraine. E-mail: v_kukueva@mail.ru

T. Riga, I. Chemeris

Cherkasy State Technological University,

vul. Shevchenko, 460, Cherkasy, Ukraine. E-mail: rygatatyana@yahoo.com, ichemerys@ukr.net

Purpose. To approbate the theoretical model of quantum-chemical calculation in the research of destruction ways of fire extinguishing agents and interaction of destruction products with flame radicals. **Methodology.** We have applied the quantum-chemical Hartree-Fock method in the 6-31 G* basis set, which proved to be sufficient to determine the interactions energy between destruction products of fire extinguishing substances and flame radicals. **Results.** We have developed the theoretical model for quantum-chemical calculations of the researched molecules destruction ways of fire extinguishing agents. Then the interaction energy between the destruction products and active radicals of flame has been calculated. This allows us to determine the probable inhibiting components in the molecules fire suppressants. It was shown that the most active flame inhibiting radicals are phosphorus containing one. Through a comparative analysis of the calculated energies are determined the most likely degradation products, which are active in the flame suppression. It has been shown that inhibiting the active components in the investigated molecule of ammonium phosphate are phosphorus-containing radicals. It is proved that the small phosphorus-containing radicals have generated with lower destruction energy could be formed during degradation of alternative extinguishing substance dimethylmethyl phosphonate. **Originality.** For the first time, we have carried out the quantum-chemical calculation for research of inhibition mechanisms of flame. The inhibition cycle of Twarowski was added by PO radical participation. By the interac-

tion with oxygen atoms the inhibition component PO_2 could be obtained that significantly increased the flame inhibitor efficiency. **Practical value.** The proposed theoretical approach to research environmentally friendly fire-extinguishing agents is considerably cheaper than experienced way that requires considerable financial costs for the experimental equipment. References 18, tables 2.

Key words: inhibition, combustion, radicals, destruction, interaction.

REFERENCES

1. "Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, with later amendments" (1993), available at: <http://www.ciesin.org/TG/PI/POLICY/montpro.html> (accessed March 01, 2016).
2. Granovsky, A.A. *PC GAMESS/FireFly version 7.1.C* (2015), available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/> (accessed February 20, 2016)
3. Lobanov, V.V., Strizhak, P.E. (2007), *Kurs lekcij z teorii himichnogo зв'язku ta osnov hemosrbcii* [Lectures on the theory of chemical bonding and bases chemisorption], Naukova dumka, Kyiv, Ukraine.
4. Zhartowski, V.M., Otkidach, M.Ja. (2002), "Technical and economic aspects replacement refrigerant 114B2 and 13B1 in automatic fire extinguishing installations", *Naukovyj visnyk UkrNDIPB*, iss. 2, no. 6, pp. 31–37.
5. Tapscott, R.E., Sheinson, R.S., Babushok, V.I., Nyden, M.R., Gann, R.G. (2001), "Alternative fire suppressant chemicals: a research review with recommendations", *NIST TN*, vol. 1443, p. 83.
6. Mather, J.D., Tappscott, R.E., (2006), "NGP Search for New Chemicals: Environmentally Acceptable fire suppressants", *Halon Options Technical Working Conference*, 16th Proceedings, Albuquerque, NM, pp.1–17.
7. Semenov, N.N. (1969), *Razvitie teorii cepnykh reakcij i teplovogo vosplamnenija* [The development of the theory of chain and thermal ignition reactions], Znania, Moscow, Russia.
8. Azatjan, V.V. (1999), "Features of non-isothermal branched-chain reactions and new aspects of the theory", *Kinetika i kataliz*, vol. 40, no. 6, pp. 818–833.
9. Ignatov, S.K., (2006), *Kwantovo-chimicheskoje modelirovanie molekularnoj struktury, physiko-chimicheskikh svojstv i reacionoj sposobnosti*. [Quantum-chemical modeling of the molecular structure, physical-chemical properties and reactivity], Nizhnij Novgorod, Russia.
10. Babushok, V., Tsang, W., Linteris, G.T., and Reinelt, D. (1998), "Chemical limits to flame inhibition", *Combustion and flame*, vol. 115, no. 4, pp. 551–560.
11. Namrata, V., Siow, J.E., Lawendeau, N.M. (2001), "Chemical Scavenging Activity of Gaseous Suppressants by using Laser-induced Fluorescence Measurements of Hydroxyl", *Combustion and Flame*, vol. 126, pp. 1393–1401.
12. Korobeinichev, O.P., Ilyin, S.B., Bolshova, T.A., Shvartsberg, V.M., Chernov, A.A. (2000), "The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames – III: The Destruction of DMMP and TMP in a Flame of Hydrogen and Oxygen", *Combust. Flame*, vol. 609, pp. 593–609.
13. Kukueva, V.V., Kirillov, A.A. (1999), "Theoretical study of elementary reactions of homogeneous inhibition flame by phosphorus ammonium salts containing extinguishing powder", *Naukovyj zbirnyk "Pozhezhna bezpeka"*, part 1, p. 67.
14. Kukueva, V.V., Kirillov, A.A. (2002), "The study of the kinetics of the flame inhibition gas-phase reactions of phosphorus-containing fire extinguishing powder", *Zbirnyk naukovykh prac', Seria Chimichni nauky*, pp. 133–138.
15. Jayaweera, T.M. (2005), "Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios", *Combustion and Flame*, vol. 140, pp. 103–115.
16. Twarowski, A. (1996), "The Temperature Dependence of H + OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Post-Combustion Gases", *Combust. Flame*, vol. 105, pp. 407–413.
17. Korobejnichiev, O.P., Shwarzberg, V.M., Il'in, S.B. (1997), "Destruction Chemistry of organophosphorus compounds in a hydrogen-oxygen flames", *Fizika gorenija i vzryva*, vol. 33, no. 3, pp. 32–48.
18. Werner, J.H., Cool, T.A. (1999), "Kinetic Model for the Decomposition of DMMP in a Hydrogen / Oxygen Flame", *Comb. and Flame*, vol. 117, pp. 78–98.

Стаття надійшла 04.04.2016.