

С. Г. АЛЕКСЕЕВ, канд. хим. наук, доцент, чл.-корр. ВАН КБ, старший научный сотрудник Научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: Alexshome@mail.ru)

Л. К. МАВЛЮТОВА, аспирант Научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; e-mail: mavly-lilya@mail.ru)

А. Ю. КОШЕЛЕВ, старший преподаватель Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22); соискатель Научно-инженерного центра "Надежность и ресурс больших систем и машин" УрО РАН (Россия, 620049, г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 54а; e-mail: Alekshelev@mail.ru)

Н. М. БАРБИН, д-р техн. наук, канд. хим. наук, заведующий кафедрой химии Уральского государственного аграрного университета (Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42); старший научный сотрудник Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: NMBarbin@mail.ru)

УДК 614.841.41:547.222

СВЯЗЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ С ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ. XVII. ДИХЛОРАЛКАНЫ

Изучена взаимосвязь химического строения и пожароопасных свойств в ряду дихлоралканов. Показано, что для этих соединений удовлетворительно работает правило углеродной цепи, которое позволяет прогнозировать их физико-химические и пожароопасные показатели. Предложены эмпирические уравнения для расчета критического давления (P_k (атм) = $-47,739 (\ln N_c)^{0,5} + 92,31$), теплоты образования ($H_{обр}$ (кДж/моль) = $-(20,639N_c + 74,83)$), теплоты сгорания ($H_{гр}$ (кДж/моль) = $-(615,16N_c - 132,02)$), критической температуры ($T_{кр}$ (К) = $0,155N_c^3 - 5,222N_c^2 + 66,062N_c + 449,3$), температуры кипения ($T_{кип}$ (К) = $0,105N_c^3 - 3,588N_c^2 + 53,726N_c + 262,6$), температуры вспышки ($T_{всп}$ (К) = $16,663N_c + 250,5$, $t_{всп}$ (°C) = $0,848t_{кип} - 92,2$), нижнего и верхнего температурных пределов воспламенения (T_n (К) = $-0,822N_c^2 + 25,35N_c + 231,5$, T_v (К) = $-1,086T_n + 16,9$). Для дихлоралканов линейного строения N_c – количество атомов углерода. Для соединений изомерного строения параметр N_c равен длине условной углеродной цепи, определяемой в соответствии с правилом углеродной цепи. Дан прогноз ранее неизвестных физико-химических и пожароопасных свойств ряда дихлоралканов.

Ключевые слова: дихлоралкан; температура вспышки; зависимость; прогноз; хемоинформатика.

Изучение количественной взаимосвязи *структура – свойство*, или QSPR (Quantitative Structure – Property Relationship), является одним из направлений хемоинформатики (Cheminformatics) [1–26]. В предыдущих работах были представлены результаты QSPR-исследований различных монозамещенных органических соединений [11–25], а также диалкилбензолов и α, ω -аминоспиртов [22, 26]. В настоящей статье в качестве объекта исследования выбраны дихлоралканы, которые применяются в качестве реагентов в органическом синтезе, а также хлористый метилен (дихлорметан) и дихлорэтан, которые широко используются в качестве органических растворителей в промышленности и быту.

В табл. 1 приведены данные, использованные в качестве исходной базы для нашего QSPR-исследования. Это показатели физико-химических и пожароопасных свойств α, ω -дихлоралканов (I)–(XII),

взятые из электронных баз данных и справочной литературы [27–32], а также рассчитанные по методам Лидерсена (критическая температура $T_{кр}$ (К)), Риделя – Лидерсена (критическое давление $P_{кр}$ (атм)), Батлера (температура вспышки $T_{всп}$ (К)), Монахова (нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения (КПВ) C_n и C_v (% об.), Гесса (энтальпия (теплота) сгорания $H_{гр}$ (кДж/моль)) [32–34], с помощью программного комплекса ChemBioOffice 2012 (температура кипения $T_{кип}$ (К), $T_{кр}$, $P_{кр}$, энтальпия (теплота) образования $H_{обр}$ (кДж/моль), топологический индекс Винера W). Кроме того, по уравнениям (1)–(3) из ГОСТ 12.1.044–89* были рассчитаны нижний (T_n) (верхний T_v) температурный предел воспламенения (распространения пламени) T_n (К), температуры вспышки и кипения $t_{всп}$ и $t_{кип}$ (°C) [34]:

$$T_{\text{п}} = \frac{B}{A - \lg(C_{\text{п}} P_0 \cdot 0,01)} - C; \quad (1)$$

$$t_{\text{всп}} = -73,14 + 0,659t_{\text{кип}} + \sum_{j=1}^n a_j l_j; \quad (2)$$

$$t_{\text{всп}} = -39,6 + 0,79t_{\text{кип}} - 0,0147|H_{\text{сг}}|, \quad (3)$$

где A, B, C — константы Антуана [35];

$C_{\text{п}}$ — нижний (верхний) концентрационный предел воспламенения (распространения пламени), % (об.);

P_0 — атмосферное давление, атм;

a_j, l_j — количество и дескриптор j -й группы.

Дефицит данных и сомнительность ряда значений концентрационных пределов воспламенения α, ω -дихлоралканов **(I)–(XII)** не позволяют найти хорошие корреляционные зависимости показателей физических и пожароопасных свойств этих соединений от числа атомов углерода N_{C} .

Результаты прогноза по аппроксимационному уравнению Монахова (4) [33] также плохо согласуются с литературными данными по концентрационным пределам α, ω -дихлоралканов **(I)–(XII)** (см. табл. 1). В то же время использование вычисленных по формуле (4) значений концентрационных пределов дает приемлемый прогноз температурных пределов воспламенения соединений **(I)–(XII)** по уравнению (1) (см. табл. 1):

$$C_{\text{п}} = \frac{100}{a\beta + b}, \quad (4)$$

где a, b — константы [30, 33];

β — стехиометрический коэффициент.

Установлено, что уравнение (3) для расчета температуры вспышки в ряду α, ω -дихлоралканов имеет ограничение по N_{C} ($N_{\text{C}} < 8$).

С помощью программных комплексов Microsoft Excel 2010 и TableCurve 2D (версия 5.01) получены эмпирические зависимости (5)–(21) для прогнозирования физико-химических и пожароопасных свойств дихлоралканов линейного строения (табл. 2).

Данные по температуре самовоспламенения дихлоралканов малоприспособны для QSPR-исследования. Анализ ее значений, приведенных в табл. 1, показывает, что начиная с 1,4-дихлорбутана она практически не изменяется, а наблюдаемые незначительные различия лежат в пределах экспериментальной ошибки.

Ранее [36] для дихлоралканов была найдена линейная зависимость температуры вспышки от их температуры кипения:

$$t_{\text{всп}} = 0,61t_{\text{кип}} - 44,6. \quad (22)$$

Обработка данных табл. 1 показывает, что модифицированное уравнение Орманди – Крэвэна имеет следующий вид:

$$t_{\text{всп}} = 0,601t_{\text{кип}} - 39 \quad (r^2 = 0,9606). \quad (23)$$

Исключение хлористого метилена **(I)**, дихлорэтана **(II)** и 1,3-дихлорпропана **(III)** из корреляционной зависимости $t_{\text{всп}} = f(t_{\text{кип}})$ позволяет повысить квадрат коэффициента корреляции до 0,9918 (см. уравнение (21) в табл. 2).

Прогноз, полученный по формулам (5)–(21) (см. табл. 1) и по правилу углеродной цепи [1–13], в целом неплохо согласуется с литературными экспериментальными и расчетными показателями физико-химических и пожароопасных свойств α, ω -дихлоралканов **(I)–(XII)**.

В табл. 3 приведены справочные данные по физико-химическим и пожароопасным свойствам дихлоралканов изомерного строения [27–32], а также рассчитанные по методам Лидерсена ($T_{\text{кр}}$), Риделя – Лидерсена ($P_{\text{кр}}$), Батлера ($T_{\text{всп}}$), Гесса ($H_{\text{сг}}$) [32–34] и с помощью программного комплекса ChemBio-Office 2012 ($T_{\text{кип}}$, $T_{\text{кр}}$, $P_{\text{кр}}$, $H_{\text{обр}}$, W).

В табл. 3 приведен прогноз $P_{\text{кр}}$, $H_{\text{обр}}$ и $H_{\text{сг}}$ для дихлоралканов **(XIII)–(XXXVII)**, полученный по уравнениям (6)–(8), (14)–(16) и по правилу углеродной цепи. В предыдущих работах [11, 13–17, 19–26] было показано, что для определения температурных показателей соединений изомерного строения используется не число атомов углерода N_{C} , а длина условной углеродной цепи (УУЦ). В монофункциональных соединениях введение метильного, этильного, пропильного, бутильного заместителей формально удлиняет основную углеродную цепь (ОУЦ) соответственно на 0,5; 1,5; 2,5 и 3,5. Специфика бифункциональных органических веществ, включая дихлоралканы, заключается в том, что углеродная цепь может расти как за счет удлинения ОУЦ, так и за счет введения алкильных заместителей (рис. 1).

При этом присутствие второй функциональной группы вносит свои коррективы в ранее установленный алгоритм определения УУЦ. Обнаружено, что в ряду дихлоралканов добавление метильного радикала к молекуле удлиняет ОУЦ не на 0,5, а на 0,25. Рассмотрим это на конкретных примерах. Из рис. 2 видно, что ОУЦ (выделена прямоугольником) 1,1-дихлорэтана **(XIII)** равна 1. Для определения УУЦ этого соединения необходимо к ОУЦ добавить вклад метильной группы, т. е. 0,25. Таким образом, его УУЦ будет равна 1,25. Аналогично вычисляется УУЦ 1-метил-1,2-дихлорэтана¹ (1,2-дихлорпропана) **(XIV)**, 1-метил-1,3-дихлорпропана (1,3-дихлорбутана) **(XV)**,

¹ Для удобства обсуждения названия исследуемых соединений даны относительно ОУЦ. В скобках приведены названия по номенклатуре ИЮПАК (IUPAC).

Таблица 1. Справочные и расчетные физико-химические и пожароопасные свойства нормальных дихлоралканов

Формула, номер, (ОУЦ), <i>W</i>	$P_{кр}$, атм	Теплота, кДж/моль		Температура, К						КПВ, % (об.)	
		$H_{обр}$	$H_{сг}$	$T_{кр}$	$T_{кип}$	$T_{всп}$	T_H	T_B	$T_{свс}$	C_H	C_B
$ClCH_2Cl$ I (1) 4	60,00 58,3^p 51,2^p	-95,5 ^p -95,5 -93,7	-513,9 ^p -448 ^p -483,1 ^p -483,1 -469,6	510 507^p 569^p 510 513	313 310^p 297^p 313 317 311	265 259 259^p 256 257^p 258^p 267	268^p 256 [♦] 256 258	276^p 293 [♦] 295 297	888 829 935 853	14 12 7,5 ^p	22 19 47,4 ^p
$Cl(CH_2)_2Cl$ II (2) 10	52,90 53,00 48,1^p 47,3^p 52,6 52,9 50,9*	-129,8 ^p -116,1 ^p -116,1 -116,0 -116,1*	-1105,0 ^p -1241,0 ^p -1076 -1098,3 ^p -1098,3 -1107,0 -1098,3*	562 563 564^p 562^p 593^p 562 557 557*	357 356 357^p 320^p 357 352 359 353*	286 282 289^p 286^p 283^p 284 283*	281^p 278 [♦] 279 276 278* 278*	308^p 340^p 320 [♦] 320 317 319*	686	4,5 6,2 3,8 ^p	16 16,2 27,3 ^p
$Cl(CH_2)_3Cl$ III (3) 20	40,96 41,75 41,0^p 39,6^p 42,3 42,0 44,3*	-159,2 ^p -136,7 ^p -136,7 -137,2 -136,8*	-1707,0 ^p -1752,0 ^p -1713,5 ^p -1713,5 -1723,3 -1713,5*	603 587 607^p 608^p 615^p 605 604 602*	394 394^p 343^p 394 392 397 392* 392*	305 294 305^p 310^p 304^p 300 300 300*	305^p 300 [♦] 300 299 299* 299*	336^p 344 [♦] 343 342 343*	753	3,4 2,5 ^p	14,5 19,2 ^p
$Cl(CH_2)_4Cl$ IV (4) 35	35,63 35,6^p 35,1^p 36,1 35,6 36,6*	-179,0 ^p -157,4 ^p -157,4 -158,1 -157,4*	-2320,0 ^p -2328,6 ^p -2328,6 -2334,6 -2328,6*	641 646^p 644^p 635^p 640 641 636*	428 427 435 427^p 366^p 427 425*	325 314 313 314^p 333^p 321^p 317 314 313 [#] 312 [#] 318*	317^p 320 [♦] 320 320* 320*	337^p 366 [♦] 364 365 366*	493	1,5 1,8 1,9 ^p	4 8,9 14,8 ^p
$Cl(CH_2)_5Cl$ V (5) 56	32,48 31,5^p 31,4^p 31,7 31,3 32,0*	-200,0 ^p -178,0 ^p -178,0 -178,7 -178,1*	-2926,0 ^p -2943,8 ^p -2943,8 -2945,1 -2943,8*	668 674^p 653^p 668 670 667*	456 336 453^p 389^p 455 453 452*	343 336 299 300^p 352^p 335^p 334 335 336 [#] 331*	342^p 340 [♦] 338 339 337*	378^p 387 [♦] 384 385 382*		1,7 1,5 ^p	8,6 12,0 ^p
$Cl(CH_2)_6Cl$ VI (6) 84	28,3 ^p 28,4 28,1 28,5*	-198,7 ^p -198,7 -199,3 -198,7*	-3558,9 ^p -3558,9 -3556,4 -3559,0*	692 ^p 670^p 691 692 689*	477 477^p 412^p 478 479 476 478*	347 350 358 347^p 352^p 342^p 350 351 354 [#] 352*	354 [♦] 354 355 354*	398 [♦] 401 402 401*	477 473	5,3 1,3 ^p	10,5 9,0 ^p

Формула, номер, (ОУЦ), <i>W</i>	$P_{кр}$, атм	Теплота, кДж/моль		Температура, К						КПВ, % (об.)	
		$H_{обр}$	$H_{сг}$	$T_{кр}$	$T_{кип}$	$T_{всп}$	T_H	T_B	$T_{свс}$	C_H	C_B
$Cl(CH_2)_7Cl$ VII (7) 120	25,6 ^p 25,7 25,6 25,9*	-219,3 ^p -219,3 -219,8 -219,3*	-4174,1 ^p -4174,1 -4169,1 -4174,1*	686^p 709 708*	494 ^p 434^p 499 500 497 497*	356^p 380♦ 351♦ 367 366 367*	368♦ 369 367*	415♦ 417 418 414*		1,1 ^p	8,4 ^p
$Cl(CH_2)_8Cl$ VIII (8) 165	23,4 ^p 23,5 23,6*	-239,9 ^p -239,9 -240,2 -240,0*	-4789,3 ^p -4789,3 -4783,4 -4789,3*	723 ^p 700^p 723 721*	516 514^p 457^p 517 515 515*	391 382 382^p 392♦ 355♦ 384 382 387 [#] 384*	380♦ 382 381*	430♦ 431 430*	488	1,0 ^p	7,9 ^p
$Cl(CH_2)_9Cl$ IX (9) 220	21,6 ^p 21,2^p 21,5 21,7 21,7*	-260,6 ^p -260,6 -260,6*	-5404,4 ^p -5404,4 -5399,4 -5404,5*	732 ^p 714^p 734 734*	531 533^p 523^p 532 533 532*	> 385 480^p 402♦ 358♦ 400 399 400 [#] 402*	393 392*	444 443 444*		0,9 ^p	7,4 ^p
$Cl(CH_2)_{10}Cl$ X (10) 286	20,0 ^p 19,4^p 19,9 20,1 20,1*	-281,2 ^p -281,2 -281,0 -281,3*	-6019,6 ^p -6019,6 -6017,0 -6019,6*	745 ^p 727^p 743 741*	548 557^p 503^p 546 547 545*	419 386 382^p 413♦ 362♦ 417 419 414 [#] 417*	404♦ 403 402*	457♦ 454 454*	493	0,5 0,8 ^p	7,0 ^p
$Cl(CH_2)_{11}Cl$ XI (11) 364	18,6 ^p 17,9^p 18,4 18,6 18,7*	-301,9 ^p -301,9 -301,4 -301,9*	-6634,7 ^p -6634,7 -6636,3 -6634,8*	739^p 750 751 752*	526^p 559 561 560*	421♦ 362♦ 434 435*	411 411*	463 464 464*		0,7 ^p	6,7 ^p
$Cl(CH_2)_{12}Cl$ XII (12) 455	17,4 ^p 16,5^p 17,1 17,2	-322,5 ^p -322,5 -321,8	-7249,9 ^p -7249,9 -7257,2	758 ^p 750^p 758	572 579^p 549^p 572 571 570 574	401 401^p 429♦ 363♦ 450 454	417 419	470 472	483	0,6 ^p	6,3 ^p

Примечания:

1. $T_{свс}$ — температура самовоспламенения.
2. Символом “p” обозначены расчетные величины, полученные из справочной литературы [28–32] или вычисленные по известным формулам [32–34]; “♦” — рассчитанные по уравнениям (1)–(3).
3. Курсивом выделены прогнозные значения, полученные расчетом по уравнениям (5)–(20) (табл. 2), курсивом с символом “*” — по правилу углеродной цепи, с символом “#” — по формуле (21). Жирным шрифтом выделены значения, которые не учитывались при выводе уравнений (5)–(21).

2-метил-1,3-дихлорпропана (**XVI**), 1-метил-1,4-дихлорбутана (1,4-дихлорпентана) (**XVII**) и 2-метил-1,4-дихлорбутана (**XVIII**). Необходимо отметить, что

перемещение метильной группы вдоль углеродной цепи молекулы дихлоралкана не приводит к существенному изменению физико-химических и пожаро-

Таблица 2. Уравнения для прогнозирования физико-химических и пожароопасных свойств дихлоралканов (I)–(XII)

Уравнение, единицы измерения	Номер уравнения	r^2	Область применения
$P_{кр} = -47,739(\ln N_C)^{0,5} + 92,31$ атм	(5)	0,9994	$2 \leq N_C \leq 12$
$H_{обр} = -(20,639 N_C + 74,83)$ кДж/моль	(6)	0,9999	$1 \leq N_C \leq 12$
$H_{сг} = -(615,16 N_C - 132,02)$ кДж/моль	(7)	1,0000	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{кр} = 0,155 N_C^3 - 5,222 N_C^2 + 66,062 N_C + 449,3$ К	(8)	0,9998	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{кип} = 0,105 N_C^3 - 3,588 N_C^2 + 53,726 N_C + 262,6$ К	(9)	0,9999	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{всп} = 16,663 N_C + 250,5$ К	(10)	0,9973	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_H = -0,822 N_C^2 + 25,35 N_C + 231,5$ К	(11)	0,9995	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_B = 1,086 T_H + 16,9$ К	(12)	0,9990	$1 \leq N_C \leq 12$
$P_{кр} = 381,91 \ln (W/N_C)^{1,5} - 896,18 \ln (W/N_C) + 773,87 \ln (W/N_C)^{0,5} - 217,47$ атм	(13)	0,9999	$2 \leq N_C \leq 12$
$H_{обр} = -(31,753 (WN_C)^{0,25} + 48,83)$ кДж/моль	(14)	0,9999	$1 \leq N_C \leq 12$
$H_{сг} = -(855,45 (WN_C)^{0,25} - 757,05)$ кДж/моль	(15)	0,9999	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{кр} = -225,45 \ln (W/N_C) + 1030,3 \ln (W/N_C)^{0,5} - 387,24$ К	(16)	0,9993	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{кип} = -57,217 \ln (W/N_C) + 523,4 \ln (W/N_C)^{0,5} - 219,9$ К	(17)	0,9993	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{кип} = 62,637 \ln (MW^{2/3}) - 24,65$ К	(18)	0,9994	$1 \leq N_C \leq 12$
$T_{всп} = 124,83 (W/N_C)^{0,9} - 857,44 (W/N_C)^{0,6} + 2070,7 (W/N_C)^{0,3} - 1384,1$ К	(19)	0,9994	$3 < N_C \leq 10$
$T_H = -549,88 W/N_C + 1979,3 (W/N_C)^{0,5} - 1290$ К	(20)	0,9992	$1 \leq N_C \leq 12$
$t_{всп} = 0,848 t_{кип} - 92,2$ °С	(21)	0,9918	$3 < N_C \leq 10$
Примечание. M — молекулярная масса, кг/кмоль; r — коэффициент корреляции.			

опасных показателей (см. табл. 3, **XV** и **XVI**, **XVII** и **XVIII**). Это явление нами названо свойством алкильной группы. Подобное наблюдается в различных классах органических соединений с одной функциональной группой и диалкилбензолах² [11, 13–17, 18–25].

УУЦ дихлоралканов с этильным радикалом определяется как сумма ОУЦ, метиленового и метильного фрагментов. Вклад CH_3 также равен 0,25, а вклад CH_2 -группы — 0,75. Примеры определения УУЦ дихлорэтилалканов (**XIX**)–(**XXII**) приведены на рис. 3. Перемещение этильного заместителя вдоль ОУЦ соединений (**XXI**) и (**XXII**), как видно из табл. 3, также не приводит к существенным изменениям физико-химических и пожароопасных показателей этих веществ. Аналогично вычисляется УУЦ пропилдихлорметана (1,1-дихлорбутана) (**XXIII**), пропил-1,2-дихлорэтана (1,2-дихлорпентана) (**XXIV**), 1-пропил-1,3-дихлопропана (1,3-дихлоргексана) (**XXV**) и 2-про-

пил-1,3-дихлопропана (1-хлор-2-(хлорметил)-пентана) (**XXVI**) (рис. 4).

В случае диалкилдихлоралканов возникает потребность во введении дополнительной поправки Δ на второй заместитель. В результате анализа данных табл. 3 установлено, что она определяется как $(m - 1) \cdot 0,25$ (где m — число алкильных заместителей в ОУЦ и в боковых цепях). Для ди-, три-, тетра-, пента- и гексаалкилдихлоралканов поправка Δ будет равна соответственно 0,25; 0,5; 0,75; 1 и 1,25. Для удобства нахождения Δ алкильные заместители на рис. 2–5 выделены овалами. Примеры вычисления УУЦ диалкилдихлоралканов (**XXVII**)–(**XXXVII**) приведены на рис. 5.

Для изомерных дихлоралканов (**XIII**)–(**XXXVII**) в табл. 3 приведены результаты расчета $T_{кр}$, $T_{кип}$, $T_{всп}$ и T_H по уравнениям (9)–(12) и (17)–(21), в которые вместо N_C , W и M подставлены значения соответственно УУЦ, приведенного индекса Винера W^* и приведенной молекулярной массы M^* ³. Прогнозирование физико-химических и пожароопасных показателей соединений (**XIII**)–(**XXXVII**) по правилу углеродной цепи также представлено в табл. 3. Значения T_B определены по формуле (13) исходя из вычисленных значений T_H . Для сравнения выполнены

² В работе [22] диалкилбензолы рассмотрены как соединения с одной функциональной группой (бензольный цикл). Для монофункционально замещенных алканов перемещение вдоль ОУЦ не только алкильного заместителя, но и самой функциональной группы не приводит к существенным изменениям физико-химических и пожароопасных свойств. Для дихлоралканов перемещение атома хлора вдоль ОУЦ приводит к изменению УУЦ, а следовательно, и показателей дихлоралканов.

³ $M^* = 14,027 \text{ УУЦ} + 70,906$.

Таблица 3. Справочные и расчетные физико-химические и пожароопасные свойства дихлоралканов изомерного строения

Номер, (УУЦ), W/W^*	$P_{кр}$, атм	Теплота, кДж/моль		Температура, К				
		$H_{обр}$	$H_{сг}$	$T_{кр}$	$T_{кип}$	$T_{всп}$	$T_{н}$	$T_{в}$
XIII (1,25) 9/5,625	49,9	-129,4 ^p	-1118,0	523	331	261	264 ^p	277 ^p
	50,0	-121,4 ^p	-1110,4	535	330	263	262	301
	49,3 ^p	-116,1	-1098,3 ^p	524 ^p	330 ^p	260 ^p	268	308
	52,6	-114,2	-1098,3	521 ^p	320 ^p	270♦	262*	300*
	48,9	-116,1*	-1056,7	533 ^p	324	263♦		
	50,9*		-1098,3*	524	336	271		
				537	328	270*		
				523*	324*			
XIV (2,25) 18/13,5	45,9	-162,8 ^p	-1707,0	572	369	277	284 ^p	315 ^p
	41,8	-142,0 ^p	-1713,5 ^p	578	370	286	266 ^p	310 ^p
	41,8 ^p	-136,7	-1713,5	570 ^p	368 ^p	277 ^p	284	326
	42,3	-134,9	-1656,3	569 ^p	342 ^p	320♦	291	333
	39,9	-136,8*	-1713,5*	579 ^p	367	284♦	284*	326*
	44,3*			573	378	287		
				588	374	288		
				568*	366*	288*		
XV (3,25) 32/26	36,3 ^p	-162,7 ^p	-2328,6 ^p	612 ^p	407	303	305	348
	35,4 ^p	-157,4	-2328,6	601 ^p	407 ^p	304	313	357
	36,1	-155,6	-2263,4	614	366 ^p	304 ^p	303*	340*
	34,4	-157,4*	-2328,7*	630	403	372♦		
	36,6*			613*	416	305♦		
					409	305		
					403*	294 [#]		
						305		
XVI (3,25) 31/25,2	36,3 ^p	-162,7 ^p	-2328,6 ^p	616 ^p	410 ^p	301 ^p	305	348
	35,5 ^p	-157,4	-2328,6	620 ^p	366 ^p	393♦	311	355
	36,1	-154,8	-2238,6	614	403	307♦	303*	340*
	34,0	-157,4*	-2328,7*	626	412	305		
	36,6*			613*	408	297 [#]		
					403*	302		
						304*		
XVII (4,25) 52/44,2	32,0 ^p	-183,3 ^p	-2943,8 ^p	638 ^p	435	318 ^p	324	369
	31,7 ^p	-178,0	-2943,8	621 ^p	435 ^p	429♦	333	379
	31,7	-176,3	-2874,5	648	421 ^p	318♦	324*	370*
	30,6	-178,1*	-2943,8*	661	388 ^p	321		
	32,0*			644*	434	318 [#]		
					447	329		
					439	321*		
					432*			
XVIII (4,25) 50/42,5	32,0 ^p	-183,3 ^p	-2943,8 ^p	648 ^p	442 ^p	318 ^p	324	369
	31,7 ^p	-178,0	-2943,8	639 ^p	432 ^p	457♦	330	376
	31,7	-175,1	-2837,6	648	388 ^p	324♦	324*	370*
	30,2	-178,1*	-2943,8*	657	434	321		
	32,0*			644*	447	324 [#]		
					439	326		
					432*	321*		
XIX (2) 18/12	42,3	-150,8 ^p	-1733,0	559	361	280	278 ^p	309 ^p
	41,8 ^p	-142,0 ^p	-1720,0	557 ^p	358 ^p	294	279	320
	40,0 ^p	-136,7	-1713,5 ^p	560 ^p	361 ^p	280 ^p	291	333
	42,3	-134,9	-1713,5	558 ^p	343 ^p	356♦	278*	319*
	39,9	-136,8*	-1656,3	562	357	277♦		
	44,3*		-1713,5*	588	378	283		
				557*	367	255 [#]		
					353*	274		
						283*		

Номер, (УУЦ), W/W^*	$P_{кр}$, атм	Теплота, кДж/моль		Температура, К				
		$H_{обр}$	$H_{сг}$	$T_{кр}$	$T_{кип}$	$T_{всп}$	T_n	T_v
XX (3) 31/23,25	36,3	-190,1 ^p	-2311,0	600	397	299	299 ^p	331 ^p
	36,3 ^p	-162,7 ^p	-2328,6 ^p	597 ^p	396 ^p	300	300	343
	35,4 ^p	-157,4	-2328,6	601 ^p	398 ^p	299 ^p	311	355
	36,1	-154,8	-2238,6	605	366 ^p	366♦	299*	343*
	34,0	-157,4*	-2328,7*	625	394	297♦		
	36,6*			602*	412	300		
					403	286 [#]		
					392*	302		
XXI (4) 50/40	32,0 ^p	-183,3 ^p	-2943,8 ^p	619 ^p	423 ^p	316 ^p	320	364
	31,7 ^p	-178,0	-2943,8	621 ^p	421 ^p	420♦	330	376
	31,7	-175,1	-2837,6	640	388 ^p	308♦	320*	366*
	30,2	-178,1*	-2943,8*	681	427	317		
	32,0*			636*	443	307 [#]		
					433	326		
					425*	318*		
XXII (4) 48/38,4	32,0 ^p	-183,3 ^p	-2943,8 ^p	634 ^p	432 ^p	451♦	320	364
	31,7 ^p	-178,0	-2943,8	639 ^p	388 ^p	316♦	327	372
	31,7	-173,8	-2799,7	640	427	317	320*	366*
	29,8	-178,1*	-2943,8*	677	438	316 [#]		
	32,0*			636*	431	322		
					425*	318*		
XXIII (2,75) 32/22	36,3 ^p	-162,7 ^p	-2328,6 ^p	579 ^p	385	292	295	337
	35,4 ^p	-157,4	-2328,6	582 ^p	387 ^p	296 ^p	313	357
	36,1	-155,6	-2263,4	595	385 ^p	396♦	295	338
	34,4	-157,4*	-2328,7*	630	366 ^p	288♦		
	36,6*			593*	385	296		
					416	276 [#]		
					399	305		
					385*	296*		
XXIV (3,75) 50/37,5	32,0 ^p	-183,3 ^p	-2943,8 ^p	619 ^p	422	315	315	359
	31,7 ^p	-178,0	-2943,8	621 ^p	422 ^p	316 ^p	330	376
	31,7	-175,1	-2443,8	632	421 ^p	420♦	315*	361*
	30,2	-178,1*	-2943,8*	657	388 ^p	308♦		
	32,0*			632*	419	313		
					443	307 [#]		
					428	326		
					420*	311*		
XXV (4,75) 75/59,38	28,7 ^p	-203,9 ^p	-3558,9 ^p	642 ^p	448 ^p	330 ^p	333	379
	28,5 ^p	-198,7	-3558,9	640 ^p	442 ^p	485♦	347	393
	28,4	-195,1	-3431,2	662	411 ^p	319♦	333*	378*
	27,2	-198,7*	-3559,0	681	448	330		
	28,5*			659*	467	329 [#]		
					454	343		
					445*	328*		
XXVI (4,75) 72/57	28,7 ^p	-203,9 ^p	-3558,9 ^p	651 ^p	454 ^p	518♦	333	379
	28,5 ^p	-198,7	-3558,9	657 ^p	411 ^p	324♦	344	390
	28,4	-193,6	-3387,0	662	448	330	333*	378*
	26,9	-198,7*	-3559,0	677	463	334 [#]		
	28,5*			659*	453	340		
					445*	328*		
XXVII (1,75) 16/9,33	43,9 ^p	-145,5 ^p	-1713,5 ^p	536 ^p	342	268	273	314
	40,5 ^p	-136,7	-1713,5	510 ^p	345 ^p	268 ^p	281	323
	42,3	-132,4	-1583,5	550	340 ^p	358♦	273*	313*
	37,6	-136,8*	-1713,5*	568	346	263♦		
	44,3*			549*	361	280		
					354	239 [#]		
					346*	259		
						281*		

Номер, (УУЦ), W/W^*	$P_{кр}$, атм	Теплота, кДж/моль		Температура, К				
		$H_{обр}$	$H_{сг}$	$T_{кр}$	$T_{кип}$	$T_{всп}$	T_n	T_v
XXVIII (2,75) 29/19,94	36,9	-192,6 ^p	-2311,0 ^p	599	393	291	295 ^p	327 ^p
	37,0 ^p	-167,9 ^p	-2328,6 ^p	597 ^p	398	300	295	337
	35,8 ^p	-157,4	-2328,6	593 ^p	384 ^p	291 ^p	306	349
	36,1	-153,0	-2187,1	565 ^p	365 ^p	363♦	294*	337*
	33,1	-157,4*	-2328,7*	595	385	294♦		
	36,6*			616	403	296		
				591*	394	283 [#]		
					382*	295		
XXIX (3,75) 48/36	32,6 ^p	-188,6 ^p	-2943,8 ^p	618 ^p	418	310 ^p	315	359
	32,0 ^p	-178,0	-2943,8	588 ^p	422 ^p	418♦	327	372
	31,7	-173,8	-2799,7	632	387 ^p	305♦	315*	361*
	29,8	-178,1*	-2943,8*	652	419	313		
	32,0*			632*	438	304 [#]		
					427	322		
					420*	311*		
XXX (2,5) 28/17,5	37,8 ^p	-166,1 ^p	-2328,6 ^p	572 ^p	375	288	290	332
	35,9 ^p	-157,4	-2328,6	537 ^p	375 ^p	289 ^p	303	346
	36,1	-152,1	-2160,3	584	363 ^p	389♦	289*	332*
	32,7	-157,4*	-2328,7*	611	376	280♦		
	36,6*			583*	399	292		
					387	267 [#]		
					376*	292		
						293*		
XXXI (3,5) 46/32,2	32,6 ^p	-188,6 ^p	-2943,8 ^p	609 ^p	412	309 ^p	310	354
	32,0 ^p	-178,0	-2943,8	588 ^p	411 ^p	414♦	324	369
	31,7	-172,5	-2760,5	623	388 ^p	300♦	310*	355*
	29,4	-178,1*	-2943,8*	647	411	309		
	32,0*			618*	433	299 [#]		
					420	318		
					409*	307*		
XXXII (3,25) 46/29,9	33,3 ^p	-186,8 ^p	-2943,8 ^p	597 ^p	402	305 ^p	305	348
	32,1 ^p	-178,0	-2943,8	561 ^p	403 ^p	431♦	324	369
	31,7	-172,5	-2760,5	614	386 ^p	292♦	305*	350*
	29,4	-178,1*	-2943,8*	647	403	305		
	32,0*			613*	433	290 [#]		
					415	318		
					403*	303*		
XXXIII (3,25) 44/28,6	33,3 ^p	-186,8 ^p	-2943,8 ^p	602 ^p	405	305 ^p	305	348
	32,1 ^p	-178,0	-2943,8	561 ^p	403 ^p	433♦	321	365
	31,7	-171,1	-2720,1	614	386 ^p	294♦	305*	350*
	29,0	-178,1*	-2943,8*	642	403	305		
	32,0*			613*	428	293 [#]		
					413	314		
					403*	303*		
XXXIV (3,25) 42/27,3	33,8 ^p	-192,0 ^p	-3558,9 ^p	612 ^p	407 ^p	303 ^p	305	348
	32,4 ^p	-178,0	-3558,9	564 ^p	385 ^p	434♦	317	361
	28,1	-169,7	-3294,3	614	403	287♦	305*	350*
	28,5	-198,7*	-3559,0*	636	422	305		
	28,5*			613*	411	294 [#]		
					403*	310		
						303*		
XXXV (5,75) 127/91,28	21,5 ^p	-257,4 ^p	-4789,3 ^p	662 ^p	467 ^p	341 ^p	350	397
	24,2 ^p	-239,9	-4789,3	607 ^p	451 ^p	546♦	364	412
	23,5	-228,1	-4418,9	686	473	316♦	351*	395*
	22,0	240,0*	-4789,3*	703	492	346		
	23,6*			686*	478	345 [#]		
					472*	361		
						346*		

Номер, (УУЦ), W/W^*	$P_{кр}$, атм	Теплота, кДж/моль		Температура, К				
		$H_{обр}$	$H_{сг}$	$T_{кр}$	$T_{кип}$	$T_{всп}$	T_n	T_v
XXXVI (3,75) 66/41,26	30,1 ^p	–183,3 ^p	–3558,9 ^p	600 ^p	420	310	315	359
	29,1 ^p	–198,7	–3558,9	605 ^p	419 ^p	314 ^p	337	383
	28,1	–190,5	–3294,3	632	408 ^p	554 [♦]	315*	361*
	26,3	–198,7*	–3559,0*	668	419	297 [♦]		
	28,5*			632*	453	313		
					432	305 [#]		
XXXVII (5,25) 136/79,33	24,2 ^p	–286,8 ^p	–5404,4 ^p	664 ^p	464 ^p	340 ^p	342	388
	22,4 ^p	–260,6	–5404,4	609 ^p	471 ^p	612 [♦]	360	408
	21,5	–236,6	–4675,7	675	461	305 [♦]	344*	390*
	19,1	–260,6*	–5404,5*	698	487	338		
	21,7*			674*	470	343 [#]		
					461*	357		
						339*		

Примечания:

1. $W^* = УУЦ \cdot W/N_c$.

2. Жирным шрифтом выделены данные, рассчитанные по уравнениям (14)–(21).

3. Остальные обозначения см. в примечаниях к табл. 1.

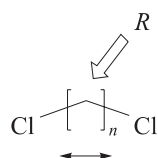


Рис. 1. Способы удлинения углеродной цепи в дихлоралканах

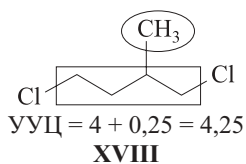
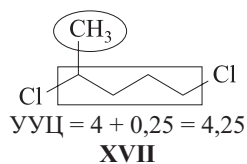
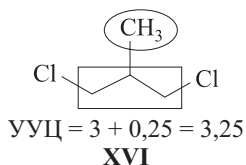
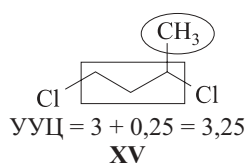
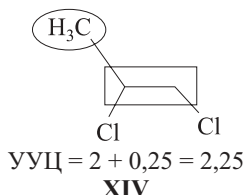
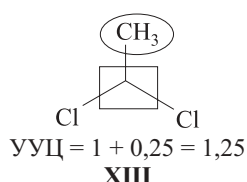


Рис. 2. Определение УУЦ в соединениях (XIII)–(XVIII)

вычисления температуры вспышки по модифицированному уравнению Орманди – Крэвэна (22).

Установлено, что прогноз по программному комплексу ChemBioOffice 2012 в большинстве случаев дает заниженные расчетные значения температуры кипения дихлоралканов. Уравнение (2) из национального стандарта [34] неприменимо для определения температуры вспышки дихлоралканов изо-

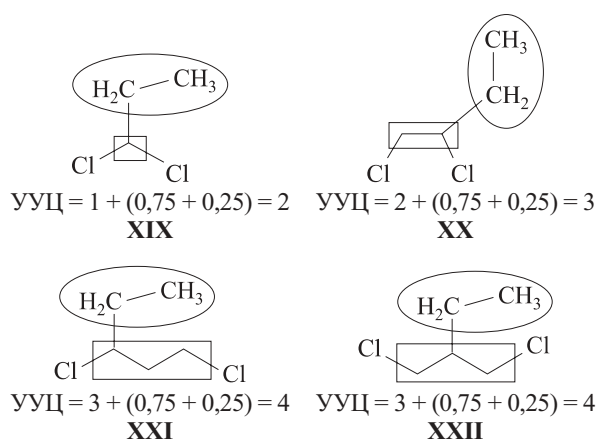


Рис. 3. Определение УУЦ в соединениях (XIX)–(XXII)

мерного строения. Формулы (14)–(21), в которых в качестве одного из дескрипторов используются индексы Винера W и W^* , а также уравнение (3) из ГОСТ 12.1.044–89* [34] по точности прогнозирования физико-химических и пожароопасных характеристик соединений (XXIII)–(XXXVII) уступают уравнениям (6)–(13) и правилу углеродной цепи.

В заключение можно отметить, что в результате проведенного исследования сделан прогноз ранее неизвестных физико-химических и пожароопасных свойств дихлоралканов различными расчетными методами. Выявлены ограничения применимости формул ГОСТ 12.1.044–89* для расчета температуры вспышки в закрытом тигле органических соединений данного класса. Предложены новые эмпирические уравнения для расчета критического давления и критической температуры, теплот образования и

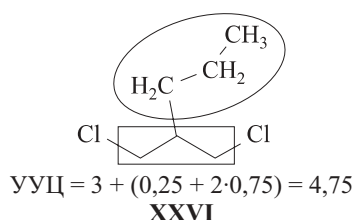
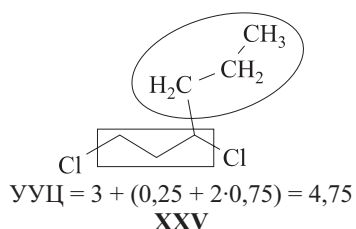
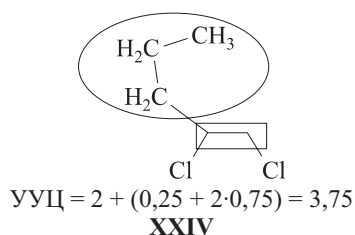
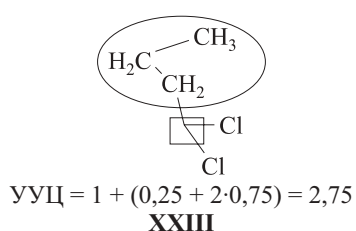


Рис. 4. Определение УУЦ в соединениях (XXIII)–(XXVI)

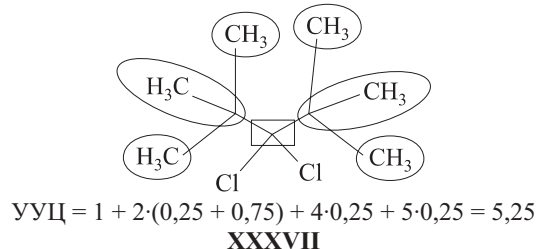
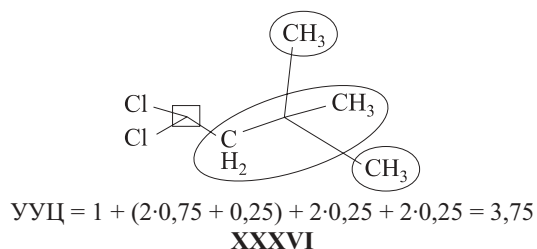
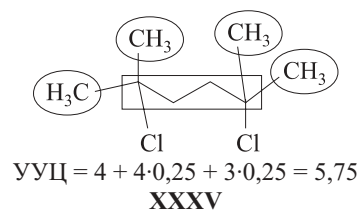
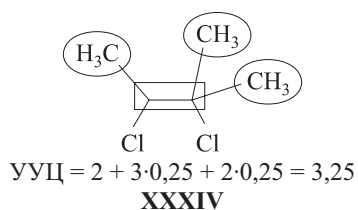
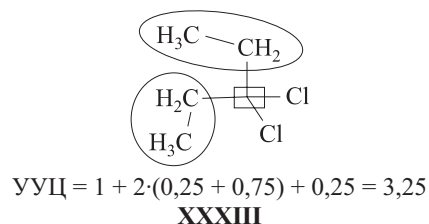
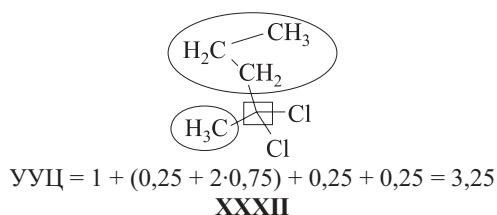
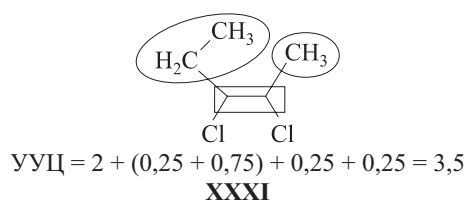
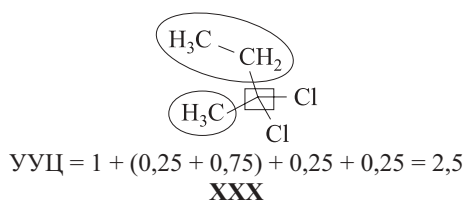
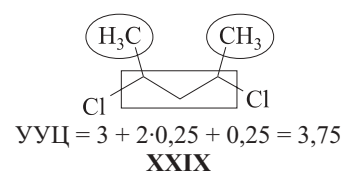
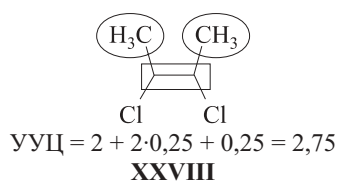
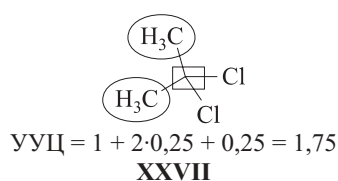


Рис. 5. Определение УУЦ в соединениях (XXVII)–(XXXVII)

сгорания, температур кипения и вспышки для дихлоралканов нормального и изомерного строения. Показана применимость правила углеродной цепи

и действие свойства функциональной группы для предсказания различных физико-химических и пожароопасных показателей в ряду дихлоралканов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits // *Process Safety Progress*. — 2004. — Vol. 23, No. 1. — P. 47–55. doi: 10.1002/prs.10004.
2. Liu X., Liu Z. Research progress on flash point prediction // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 2010. — Vol. 55, No. 9. — P. 2943–2950. doi: 10.1021/jel1003143.
3. Catoire L., Naudet V. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2004. — Vol. 33, No. 4. — P. 1083–1111. doi: 10.1063/1.1835321.
4. Рудаков О. Б., Калач А. В., Черепяхин А. М., Исаев А. А. Пожарная опасность бинарных органических растворителей для жидкостной хроматографии // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 8. — С. 9–11.
5. Рудаков О. Б., Черепяхин А. М., Исаев А. А., Рудакова Л. В., Калач А. В. Температура вспышки бинарных растворителей для жидкостной хроматографии // *Конденсированные среды и межфазные границы*. — 2011. — Т. 13, № 2. — С. 191–195.
6. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н., Облиенко М. В. Прогнозирование пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // *Пожарная безопасность*. — 2013. — № 1. — С. 70–73.
7. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Спичкин Ю. В. Оценка пожароопасных свойств органических соединений с применением дескрипторов // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 18–22.
8. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н. Применение дескрипторов при прогнозировании пожароопасных свойств фармацевтических препаратов // *Пожарная безопасность*. — 2013. — № 3. — С. 105–108.
9. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Карташова Т. В., Спичкин Ю. В. Применение метода расчета дескрипторов при прогнозировании температуры вспышки органических соединений // *Научный вестник Воронежского ГАСУ. Строительство и архитектура*. — 2012. — № 4 (28). — С. 136–141.
10. Сорокина Ю. Н., Черникова Т. В., Калач А. В., Калач Е. В., Пищальников А. В. Влияние структуры молекулы на показатели пожароопасности азотсодержащих органических веществ // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 11. — С. 12–16.
11. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. I. Алканолаы // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2010. — Т. 19, № 5. — С. 23–30.
12. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. II. Кетоны (часть 1) // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 6. — С. 8–15.
13. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. III. Кетоны (часть 2) // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 7. — С. 8–13.
14. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С., Орлов С. А. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IV. Простые эфиры // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2011. — Т. 20, № 9. — С. 9–16.
15. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. V. Карбоновые кислоты // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2012. — Т. 21, № 7. — С. 35–46.
16. Алексеев К. С., Барбин Н. М., Алексеев С. Г. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VI. Альдегиды // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2012. — Т. 21, № 9. — С. 29–37.
17. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Смирнов В. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VII. Нитроалканы // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2012. — Т. 21, № 12. — С. 22–24.
18. Алексеев С. Г., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. VIII. Сложные эфиры (часть 1) // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 1. — С. 31–57.
19. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. IX. Хлоралканы // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 4. — С. 13–21.

20. Алексеев С. Г., Алексеев К. С., Животинская Л. О., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. X. Сложные эфиры (часть 2) // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 5. — С. 9–19.
21. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Калач А. В. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XI. Галогеналканы // Пожаровзрывобезопасность. — 2013. — Т. 22, № 8. — С. 25–37.
22. Алексеев С. Г., Мавлютова Л. К., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XII. Алкилбензолы и диалкилбензолы // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 6. — С. 38–46.
23. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XIII. Тиоспирты // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 8. — С. 15–25.
24. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XIV. Алкиламины // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 9. — С. 27–37.
25. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Животинская Л. О. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XV. Тиозифы // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 11. — С. 24–33.
26. Алексеев С. Г., Кошелев А. Ю., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XVI. α, ω -Аминоспирты // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 12. — С. 13–19.
27. База данных DIPPR 801 [Электронный ресурс]. URL : <http://dippr.byu.edu/public> (дата обращения: 25–30.12.2013 г.).
28. Сайт компании Sigma-Aldrich. URL : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog> (дата обращения: 25.12.2013 г.).
29. База данных университета Akron. URL : <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd> (дата обращения: 25.12.2013 г.).
30. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. 1. — 713 с.
31. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. 2. — 774 с.
32. База данных "ChemSpider". URL : <http://www.chemspider.com> (дата обращения: 25–27.12.2013 г.).
33. Монахов В. Т. Показатели пожарной опасности веществ и материалов. Анализ и предсказание. Газы и жидкости. — М. : ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2007. — 248 с.
34. ГОСТ 12.1.044–89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Доступ из сборника НСИС ПБ. — 2012. — № 2 (48).
35. Dykx J., Svoboda J., Wilhoit R. C., Frenkel M., Hall K. R. Vapor pressure and Antoine constants for hydrocarbons, and sulfur, selenium, tellurium, and halogen containing organic compounds. — Berlin : Springer-Verlag, 1999. — 274 p.
36. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Алексеев К. С., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть III. Методы расчета через температуру кипения // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 3. — С. 30–43.

Материал поступил в редакцию 14 февраля 2014 г.

English

CORRELATION OF FIRE HAZARD CHARACTERISTICS WITH CHEMICAL STRUCTURE. XVII. DICHLOROALKANES

ALEXEEV S. G., Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Corresponding Member of WASCS, Senior Researcher of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Studencheskaya St., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russian Federation); Senior Researcher of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: Alexshome@mail.ru)

MAVLYUTOVA L. K., Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: mavly-lilya@mail.ru)

KOSHELEV A. Yu., Senior Lecturer of Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation); Postgraduate Student of Science and Engineering Centre "Reliability and Safety of Large Systems" of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: Alekshchelev@mail.ru)

BARBIN N. M., Doctor of Technical Sciences, Candidate of Chemistry Sciences, Head of Chemistry Department, Ural State Agrarian University (Karla Libknekhta St., 42, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation); Senior Researcher, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: NMBarbin@mail.ru)

ABSTRACT

The correlation of chemical structure and fire properties is studied in number of dichloroalkanes. It is shown, that for these compounds the carbon rule which allows to predict their physicochemical and fire properties well works. Empirical equations of calculation are offered for critical pressure (P_c (atm) = $-47,739 \ln(N_C)^{0.5} + 92,31$), heat of formation (H_f (kJ/mole) = $-(20,639N_C + 74,83)$), heat of combustion (H_c (kJ/mole) = $-(615,16N_C - 132,02)$), critical temperature (T_c (K) = $0,155 N_C^3 - 5,222 N_C^2 + 66,062N_C + 449,3$), boiling point (BP (K) = $0,105 N_C^3 - 3,588 N_C^2 + 53,726N_C + 262,6$), flash point (FP (K) = $16,663N_C + 250,5$, FP (°C) = $0,848t_b - 92,2$), lower and upper flammability limit temperatures ($LFLT$ (K) = $0,822 N_C^2 + 25,35N_C + 231,5$, $UFLT$ (K) = $-1,086LFLT(K) + 16,9$). N_C is number of carbon atoms for normal dichloroalkanes, and it is the conditional carbon chain for isomeric compounds. Earlier unknown physicochemical and fire-dangerous properties are defined for some dichloroalkanes.

Keywords: dichloroalkane; flash point; dependence; prediction; chemoinformatics.

REFERENCES

1. Vidal M., Rogers W. J., Holste J. C., Mannan M. S. A review of estimation methods for flash points and flammability limits. *Process Safety Progress*, 2004, vol. 23, no. 1, pp. 47–55. doi: 10.1002/prs.10004.
2. Liu X., Liu Z. Research progress on flash point prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, vol. 55, no. 9, pp. 2943–2950. doi: 10.1021/jc1003143.
3. Catoire L., Naudet V. A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2004, vol. 33, no. 4, pp. 1083–1111. doi: 10.1063/1.1835321.
4. Rudakov O. B., Kalach A. V., Cherepakhin A. M., Isaev A. A. Pozharnaya opasnost binarnykh organicheskikh rastvoriteley dlya zhidkostnoy khromatografii [Fire danger of binary organic solvents for a liquid chromatography]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 8, pp. 9–11.
5. Rudakov O. B., Cherepakhin A. M., Isaev A. A., Rudakova L. V., Kalach A. V. Temperatura vspyshki binarnykh rastvoriteley dlya zhidkostnoy khromatografii [Flash point of binary solvents for a liquid chromatography]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy — Condensed Matter and Interphases*, 2011, vol. 13, no. 2, pp. 191–195.
6. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N., Oblienko M. V. Prognozirovaniye pozharoopasnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniye deskriptorov [Prediction fire-dangerous properties of organic compounds using descriptors]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 1, pp. 70–73.
7. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Spichkin Yu. V. Otsenka pozharoopasnykh svoystv organicheskikh soyedineniy s primeneniye deskriptorov [Estimation of fire-dangerous properties of organic compounds using descriptors]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 18–22.
8. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N. Primeneniye deskriptorov pri prognozirovanii pozharoopasnykh svoystv farmatsevticheskikh preparatov [Application descriptors in predicting fire-dangerous properties of pharmaceuticals]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 3, pp. 105–108.
9. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Kartashova T. V., Spichkin Yu. V. Primeneniye metoda rascheta deskriptorov pri prognozirovanii temperatury vspyshki organicheskikh soyedineniy [Application of the method of calculation of descriptors in predicting flash point of organic compounds]. *Nauchnyy vestnik Voronezhskogo GASU. Stroitelstvo i arkhitektura — The Scientific Herald of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture*, 2012, no. 4 (28), pp. 136–141.

10. Sorokina Yu. N., Chernikova T. V., Kalach A. V., Kalach E. V., Pishchalnikov A. V. Vliyaniye struktury molekuly na pokazateli pozharoopasnosti azotsoderzhashchikh organicheskikh veshchestv [Influence of molecular structure on fire-dangerous properties of nitrogen-containing organic substances]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 11, pp. 12–16.
11. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. I. Alkanoly [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. I. Alcohols]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2010, vol. 19, no. 5, pp. 23–30.
12. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. II. Ketony (chast 1) [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. II. Ketones (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 6, pp. 8–15.
13. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. III. Ketony [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. III. Ketones (part 2)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 7, pp. 8–13.
14. Alexeev S. G., Barbin N. M., Alexeev K. S., Orlov S. A. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. IV. Prostyye efiry [Correlation of fire hazard indices with chemical structure. IV. Ethers]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2011, vol. 20, no. 9, pp. 9–16.
15. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. V. Karbonovyye kisloty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. V. Carboxylic acids]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 7, pp. 35–46.
16. Alexeev K. S., Barbin N. M., Alexeev S. G. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. VI. Aldegidy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VI. Aldehydes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 9, pp. 29–37.
17. Alexeev S. G., Barbin N. M., Smirnov V. V. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. VII. Nitroalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VII. Nitroalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 12, pp. 22–24.
18. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. VIII. Slozhnyye efiry (chast 1) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. VIII. Esters (part 1)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 22, no. 1, pp. 31–57.
19. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Zhivotinskaya L. O. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. IX. Khloroalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. IX. Chloroalkanes (part 2)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 22, no. 4, pp. 13–21.
20. Alexeev S. G., Alexeev K. S., Zhivotinskaya L. O., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. X. Slozhnyye efiry (chast 2) [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. X. Esters (part 2)]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 22, no. 5, pp. 9–19.
21. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Kalach A. V. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XI. Galogenalkany [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XI. Haloalkanes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 8, pp. 25–37.
22. Alexeev S. G., Mavlyutova L. K., Alexeev K. S., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XII. Alkilbenzoly i dialkilbenzoly [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XII. Alkyl benzenes and dialkyl benzenes]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 6, pp. 38–46.
23. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Zhivotinskaya L. O. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XIII. Tiospirty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XIII. Alkylthiols]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 8, pp. 15–25.
24. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XIV. Alkilaminy [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XIV. Alkylamines]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 9, pp. 27–37.
25. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M., Zhivotinskaya L. O. Svyaz pokazateley pozharney opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XV. Tioefiry [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XV. Thioethers]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 11, pp. 24–33.

26. Alexeev S. G., Koshelev A. Yu., Barbin N. M. Svyaz pokazateley pozharnoy opasnosti s khimicheskim stroyeniyem. XVI. α, ω -Aminospiyty [Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XVI. α, ω -Aminoalcohols]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 12, pp. 13–19.
27. Chemical Database DIPPR 801. Available at: <http://www.aiche.org/dippr> (Accessed 10 October – 19 November 2013).
28. Sigma-Aldrich database. Available at: <http://www.sigma-aldrich.com/catalog> (Accessed 15 November 2013).
29. Akron University database. Available at: <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd> (Accessed 14 November 2013).
30. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik* [Fire and explosive hazard of compounds and materials, and their fire extinguishing means. Handbook]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, vol. 1. 713 p.
31. Korol'chenko A. Ya., Korol'chenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik* [Fire and explosive hazard of compounds and materials, and their fire extinguishing means. Handbook]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004, vol. 2. 774 p.
32. ChemSpider database. Available at: <http://www.chemspider.com> (Accessed 1–10 October 2013).
33. Monakhov V. T. *Pokazateli pozharnoy opasnosti veshchestv i materialov. Analiz i predskazaniye. Gazy i zhidkosti* [Fire hazard indices of compounds and substances. Analysis and prediction. Gases and liquids]. Moscow, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia Publ., 2007, p. 102.
34. Interstate Standard 12.1.044–89*. Occupational Safety Standards System. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1989; IPK Izdatelstvo standartov, 1996, 2001. Available at: NSIS PB, 2012, no. 2 (48) (in Russian).
35. Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R. C., Frenkel M., Hall K. R. *Vapor pressure and Antoine constants for hydrocarbons, and sulfur, selenium, tellurium, and halogen containing organic compounds*. Berlin, Springer-Verlag, 1999. 274 p.
36. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Alexeev K. S., Barbin N. M. Temperatura vspyshki. Chast III. Metody rascheta cherez temperaturu kipeniya [Flash point. Part III. Calculation via a boiling temperature]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 3, pp. 30–43.



Издательство «ПОЖНАУКА»

Представляет книгу

А. А. Антоненко, Т. А. Буцынская, А. Н. Членов.
ОСНОВЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ СИСТЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ : учебно-справочное пособие
 / Под общ. ред. д-ра техн. наук А. Н. Членова. —
 М. : ООО «Издательство «Пожнаука», 2010. — 210 с.



В учебно-справочном пособии изложены основы современного подхода к проблеме комплексного обеспечения безопасности объектов хозяйствования с помощью технических средств и систем; приведены сведения о технической эксплуатации комплексных систем безопасности, а также справочно-методическая информация для решения практических задач по эксплуатации. Дано основное содержание эксклюзивной разработки — ГОСТ Р 53704–2009 «Системы безопасности комплексные и интегрированные», входящего в отраслевой комплект нормативно-технической документации по данной проблеме.

Книга предназначена для практических работников в области систем безопасности и может быть использована как учебное пособие для подготовки и повышения квалификации специалистов соответствующего профиля.

121352, г. Москва, а/я 43; тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: mail@firepress.ru