

А. Н. ЛОПАНОВ, д-р. техн. наук, профессор, зав. кафедрой безопасности жизнедеятельности, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова (Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46; e-mail: alopanov@yandex.ru)

Е. А. ФАНИНА, канд. техн. наук, доцент, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова (Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46; e-mail: evgfanina@rambler.ru)

К. В. ТИХОМИРОВА, ассистент, Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова (Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46; e-mail: mssksenya@mail.ru)

УДК 543.637.5:546.261:57.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ НАПРЯЖЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Проведено моделирование пожаровзрывоопасных свойств напряженных циклических углеводородов — циклопропена, циклопропана, тетраэдрана, бицикло[1.1.0]бутана, циклобутана, пропеллана, бициклопентана, спиро[2. 2]пентана, призмана, кубана, 3-ротана, перспироциклопропан[3]ротана. Выполнены расчеты концентрационных пределов распространения пламени по двум моделям — интерполяционной и молекулярной. Установлено, что вещества с напряженной молекулярной структурой обладают широкими концентрационными пределами распространения пламени. Показано, что в детонационном режиме распада соединений циклопропена, тетраэдрана, пропеллана, призмана и кубана с образованием графита и водорода удельные энергетические характеристики распада (энтальпия распада, скорость детонационной волны) превышают удельные энергетические характеристики тринитротолуола. Предложен параметр, характеризующий взрывоопасные свойства напряженных соединений, — минимальное давление, при котором возможен распад вещества при отсутствии окислителя в системе.

Ключевые слова: концентрационные пределы распространения пламени; напряженные молекулярные структуры; циклические углеводороды; энтальпия образования; скорость детонации; давление детонации.

Введение

Напряженные молекулярные структуры в классической химии исследуют достаточно давно. Первые упоминания о возможности существования напряженных молекулярных структур, в которых валентные углы и длины химических связей не соответствуют оптимальным энергетически выгодным состояниям, относят к работам Баейра (1885 г.). Тем не менее систематические расчеты энергии напряжения и молекулярные модели выполнены Фаянсом, Сиджвиком, Полингом, Цаном, Алленом и Лайдлером, Сомаяджулу, Шлейером и другими учеными. Подробное описание результатов этих расчетов можно найти в обзорных исследованиях [1–3]. Авторами [4, 5] установлено, что циклические и полициклические углеводороды имеют положительные значения энтальпий образования вследствие высокой энергии напряжения, поэтому они могут представлять повышенную пожарную и взрывную опасность не только в смеси с окислителем, но и сами по себе.

Технологии указанных веществ в XXI в. получают все большее развитие в фармацевтической про-

мышленности, энергетике, в частности в производстве взрывчатых веществ и ракетных топлив. Особо следует отметить синтез кубана и его производных. Кубан C_8H_8 (пентацикло[4.2.0.0².5.0³.8.0⁴.7]октан) синтезирован Итоном с сотрудниками в 1964 г. [6–8]. В молекуле кубана атомы углерода расположены в вершинах куба, угол связи C–C–C равен 90° в отличие от наиболее выгодного энергетического состояния, характерного для sp-гибридизованных углеродных орбиталей (109° 28').

Отметим важную характеристику напряженных соединений с позиций термодинамики — энергетическую характеристику процесса, которая может быть оценена положительным значением энтальпии образования вещества, т. е. при определенных условиях возможен самопроизвольный переход вещества в стабильную фазу или распад на простые вещества (например, углеводородов на углерод и водород). Сильное напряжение в молекуле может привести к тому, что вещество в определенных условиях приобретет взрывчатые свойства. Так, для этилена и ацетилена в реакции взрывного разложения их на графит и водород тротиловый эквивалент равен

соответственно 0,44 и 2,10 кг/кг, а энтальпия образования — 52,28 и 226,75 кДж/моль [9]. Несмотря на положительное значение энтальпии образования напряженных углеводородов, они достаточно устойчивы в газообразном состоянии, но могут иметь необычные пожаровзрывоопасные свойства в смеси с окислителями, например с воздухом. Так, энергия зажигания E для напряженного углеводорода — ацетилена зависит от давления P [10] и интерполируется зависимостью [11]:

$$E = 24500P^{-3,66},$$

где 24500, $-3,66$ — экспериментально найденные интерполяционные параметры.

Для ацетилена характерна высокая протяженность “горячей точки” (ячеистые структуры пламени или детонационного фронта, обусловленные наличием сильных неоднородностей) и большая нормальная скорость распространения пламени по сравнению с предельными углеводородами [12].

В данной работе проведено моделирование пожаровзрывоопасных свойств циклических напряженных углеводородов, имеющих различные циклы. В методологическом плане моделирование пожаровзрывоопасных свойств напряженных углеводородов детально не проводили и не систематизировали, поэтому работа является актуальной.

Основная часть

Все исследованные молекулярные структуры имеют напряженные циклы $-C_3$, $-C_4$ и при нормальных условиях представляют собой газы (циклопропен, циклопропан, циклобутан, бицикло[1.1.0]бутан), жидкости или твердые вещества (кубан, 3-ротан, перспироциклопропан[3]ротан) (см. рисунок).

Анализируя термодинамические свойства процессов распада, отметим, что по своим удельным энергетическим характеристикам ряд взрывчатых веществ на основе соединений азота уступают напряженным циклическим углеводородам (табл. 1 и 2).

При взрывном разложении циклопропена, тетраэдрана, пропеллана, призмана и кубана с образованием графита и водорода выделяется энергии больше, чем при взрывном разложении тринитротолуола (тротильный эквивалент веществ равен соответственно 1,61; 1,907; 1,488; 1,438 и 1,389 кг/кг).

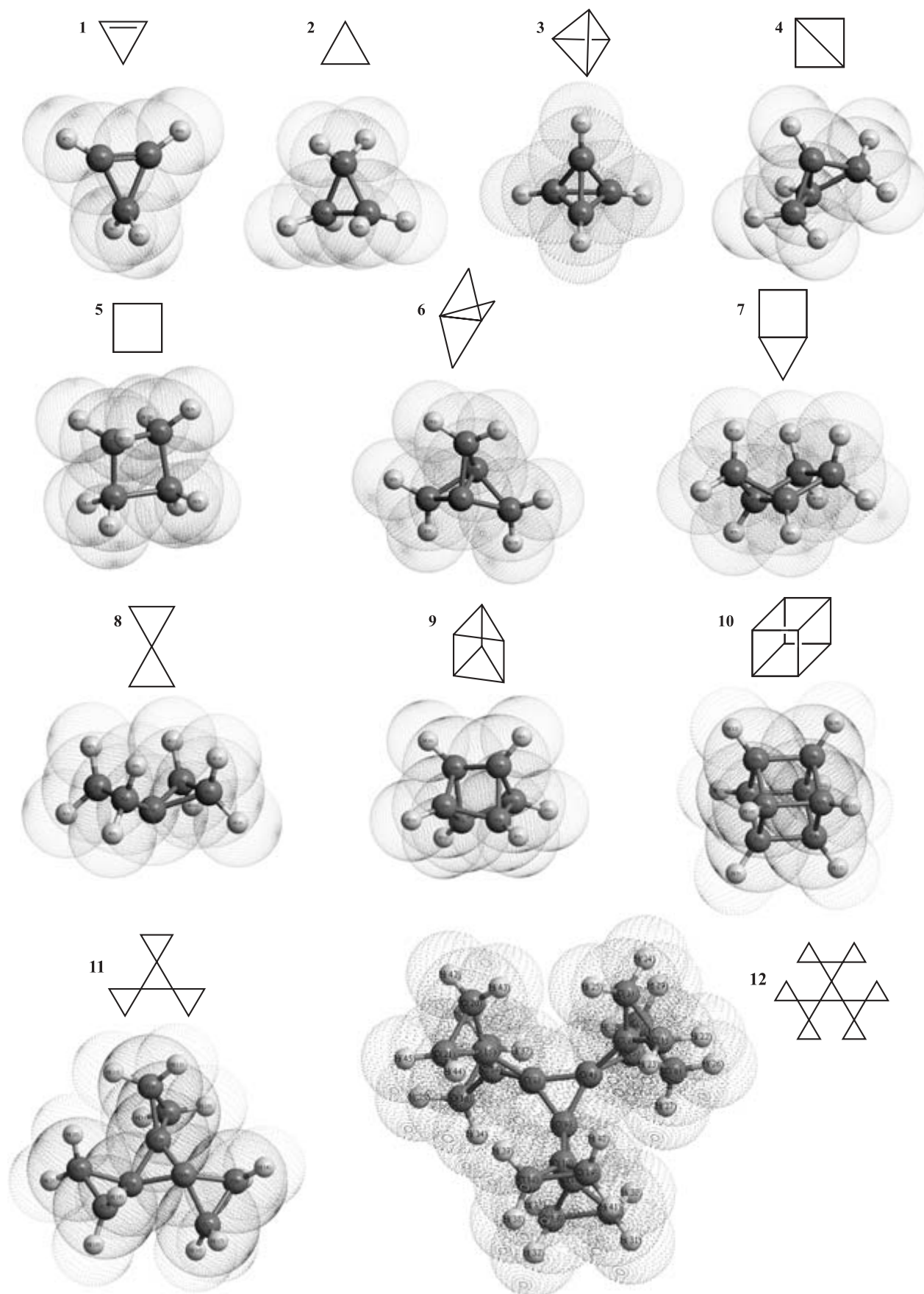
В отличие от взрывчатых веществ нитросоединений напряженные циклические углеводороды нетоксичны и превосходят по фугасности тринитротолуол (при стандартных условиях объем газов при взрыве тринитротолуола составляет около $0,760 \text{ м}^3/\text{кг}$). В историческом контексте производства взрывчатых соединений можно предположить, что развитие технологии напряженных углеводородов и соединений на их основе позволяет получать более мощные и безопасные в эксплуатации взрывчатые вещества. Например, циклобутан с относительно небольшой энтальпией образования, равной 28,4 кДж/моль, в специальных условиях распада на графит и метан может выделить 178,1 кДж/моль теплоты, а по энергии взрыва, равной 3175 кДж/кг, приближается к тринитротолуолу, тротильный эквивалент которого составляет 0,74 кг/кг. При распаде перспироциклопропан[3]ротана, кубана и тетраэдрана на графит и метан энтальпия процессов равна соответственно -5959 ; -7412 и -9640 кДж/кг, что соответствует тротильному эквиваленту 1,39; 1,70 и 2,24 кг/кг.

Важными характеристиками взрывных процессов являются скорость детонации и давление на фронте детонационной волны (см. табл. 2), расчет

Таблица 1. Физико-химические свойства напряженных циклических углеводородов

Циклический углеводород	Брутто-формула	Энтальпия образования, кДж/моль (МДж/кг)	Энтальпия сгорания $-\Delta H$, МДж/моль (МДж/кг)	
			CO, H ₂ O _г	CO ₂ , H ₂ O _г
Циклопропен	C ₃ H ₄	277,0 (6,915)	1,092 (27,26)	1,941 (48,46)
Циклопропан	C ₃ H ₆	53,26 (1,266)	1,110 (26,38)	1,959 (46,56)
Тетраэдран*	C ₄ H ₄	427,1 (8,203)	1,353 (25,97)	2,485 (47,72)
Бицикло[1.1.0]бутан	C ₄ H ₆	217,0 (4,012)	1,384 (25,59)	2,516 (46,52)
Циклобутан	C ₄ H ₈	28,40 (0,506)	1,438 (25,63)	2,570 (45,80)
Пропеллан*	C ₅ H ₆	410,0 (6,398)	1,688 (26,34)	3,103 (48,32)
Бициклопентан	C ₅ H ₈	158,0 (2,390)	1,678 (25,38)	3,093 (46,79)
Спиро[2.2]пентан	C ₅ H ₈	185,1 (2,799)	1,705 (25,79)	3,120 (47,20)
Призман*	C ₆ H ₆	483,1 (6,184)	1,871 (23,96)	3,570 (45,70)
Кубан	C ₈ H ₈	622,2 (5,975)	2,473 (23,75)	3,950 (37,93)
3-ротан*	C ₉ H ₁₂	435,0 (3,619)	2,880 (23,96)	5,427 (45,16)
Перспироциклопропан[3]ротан*	C ₂₁ H ₂₄	1198 (4,334)	6,420 (23,23)	12,36 (44,73)

* Энтальпия образования рассчитана по энтальпиям образования химических связей и циклов [9].



Структурные формулы и строение напряженных циклических углеводородов: 1 — циклопропен; 2 — циклопропан; 3 — тетраэдран; 4 — бицикло[1.1.0]бутан; 5 — циклобутан; 6 — пропеллан; 7 — бициклопентан; 8 — спиро[2.2]пентан; 9 — призма; 10 — кубан; 11 — 3-ротан; 12 — перспироциклопропан[3]ротан

Таблица 2. Параметры взрыва напряженных циклических углеводородов при распаде на простые вещества в адиабатическом режиме

Циклический углеводород	Тропиловый эквивалент, кг/кг	Объем газов при взрыве (298 К), м ³ /кг	Расчетное давление на фронте детонационной волны, ГПа	Расчетная скорость детонации, м/с
Циклопропен (ж)	1,610	1,223	19	10500
Циклопропан (ж)	0,294	1,742	4,1	4500
Тетраэдрен (ж)	1,907	0,939	25	11400
Бицикло[1.1.0]бутан (ж)	0,933	1,743	12	8012
Циклобутан (ж)	0,118	1,743	1,5	2845
Пропеллан (ж)	1,488	1,145	20	10117
Бициклопентан (ж)	0,556	1,480	7,6	6184
Спиро[2.2]пентан (ж)	0,651	1,480	9,2	6700
Призман (ж)	1,438	0,939	22	9950
Кубан (т)	1,389	0,939	31	9800
3-ротан (т)	0,842	1,221	16	7610
Перспироциклопропан[3]ротан (т)	1,010	1,062	21	8400

Примечание. Буквой “ж” обозначается жидкость, “т” — твердое вещество.

которых проводили по модели распада веществ, основанной на теории переходного состояния (активированного комплекса) [13]. Данная модель позволяет не только оценить величину указанных параметров, но и выполнить расчет кинетики образования продуктов реакции. По молекулярной модели проводили расчет адиабатической температуры взрыва [9] и находили скорость и давление на фронте детонационной волны [13, 14].

При детонации кубана в адиабатических условиях расчетное значение скорости детонации (9800 м/с) и давления (31 ГПа) на фронте детонационной волны существенно превышают параметры детонации тринитротолуола (соответственно 8000 м/с и 25 ГПа [14]).

Для циклопропена, несмотря на высокую скорость детонации, равную 10500 м/с, давление на фронте детонационной волны (19 ГПа) ниже, чем при взрыве тринитротолуола. Вероятно, это обусловлено относительно низкой плотностью циклопропена в жидком состоянии (680 кг/м³). Наибольшее значение скорости детонации получено для тетраэдрана (11400 м/с), обладающего высоким тротиловым эквивалентом (1,907 кг/кг).

Концентрационные пределы распространения пламени (КПРП) $\varphi_{H(B)}$ рассчитывали по двум моделям (табл. 3). Одна из них, условно названная интерполяционной моделью, применяется для оценки КПРП [15]:

$$\varphi_{H(B)} = 100/(av + b),$$

где a, b — эмпирические константы;

v — стехиометрический коэффициент при кислороде в уравнении химической реакции горения.

Согласно молекулярной модели расчета учитывали теплоту сгорания углеводородов C_mH_n , теплоемкость исходных веществ и продуктов реакции. Формулы для расчета нижнего (φ_H) и верхнего (φ_B) концентрационных пределов распространения пламени зависят от формальной схемы реакции горения (формулы (1) и (2)) и имеют вид [16]:

$$C_mH_n + (m + 0,25n)O_2 + A(m + 0,25n)X = mCO_2 + 0,5nH_2O + A(m + 0,25n)X; \quad (1)$$

$$C_mH_n + (0,5m + 0,25n)O_2 + A(0,5m + 0,25n)X = mCO + 0,5nH_2O + A(0,5m + 0,25n)X; \quad (2)$$

$$\varphi_H = \left[C_p^X \frac{A}{1+A} + C_p^{O_2} \frac{1}{1+A} \right] \left[\frac{|\Delta H^{CO_2}|}{\Delta T} - mC_p^{CO_2} - 0,5nC_p^{H_2O} + \left(m + 0,25n + \frac{1}{1+A} \right) C_p^{O_2} + C_p^X \frac{A}{1+A} \right]^{-1} \cdot 100; \quad (3)$$

$$\varphi_B = \left\{ 1 - [C_p^{C_mH_n} (1+A)(0,5m + 0,25n)] \left[\frac{|\Delta H^{CO}|}{\Delta T} - mC_p^{CO} - 0,5nC_p^{H_2O} - A(0,5m + 0,25n)C_p^X + (1+A)(0,5m + 0,25n)C_p^{C_mH_n} \right] \right\} \cdot 100, \quad (4)$$

где m, n — количество атомов соответственно углевода и водорода в молекуле горючего вещества; X — инертный разбавитель (в частном случае это может быть азот); A — число молей инертного разбавителя, приходящегося на 1 моль; для воздуха $A = 3,76$;

Таблица 3. Концентрационные пределы распространения пламени в смеси с воздухом, минимальное давление $P_{\min}$ паров напряженных циклических углеводородов, при котором возможен взрыв

Циклический углеводород	φ_n/φ_v , % об., при энергии зажигания 25 Дж для модели		$P_{\min}$ (298 K), Па
	интерполяционной	молекулярной	
Циклопропен	2,54/14,79	2,11/37,7	$1,64 \cdot 10^4$
Циклопропан	2,28/13,27	2,12/28,8	$8,40 \cdot 10^4$
Тетраэдран	2,07/12,03	1,67/30,3	$1,05 \cdot 10^4$
Бицикло[1.1.0]бутан	1,90/11,01	1,64/27,4	$8,43 \cdot 10^4$
Циклобутан	1,76/10,14	1,61/20,0	$1,58 \cdot 10^5$
Пропеллан	1,63/9,40	1,33/25,3	$1,09 \cdot 10^4$
Бициклопентан	1,52/8,76	1,34/20,0	$2,83 \cdot 10^4$
Спиро[2.2]пентан	1,52/8,76	1,33/21,0	$2,42 \cdot 10^4$
Призман	1,43/8,21	1,15/19,0	$9,26 \cdot 10^3$
Кубан	1,10/7,03	1,05/15,3	$7,19 \cdot 10^3$
3-ротан	0,91/6,34	0,764/13,1	$1,03 \cdot 10^4$
Перспироциклопропан[3]ротан	0,41/3,66	0,341/13,5	$3,73 \cdot 10^3$

ΔH — низшая теплота сгорания углеводорода в соответствии с формальной схемой;

ΔT — разница между температурой потухания пламени и начальной температурой газовой смеси, K; $\Delta T \sim 1200$ K;

C_p — теплоемкость исходных веществ, продуктов реакции, Дж/(моль·K).

Анализируя результаты, можно отметить, что расчеты концентрационных пределов распространения пламени по интерполяционной модели неприемлемы не только для напряженных циклических углеводородов, но и для напряженных структур, имеющих линейное строение. Так, для ацетиленов, обладающего напряженной структурой, нижний и верхний уровни КПП, рассчитанные по интерполяционной формуле [15], составляют соответственно 3,79 и 22,5 % об., что существенно отличается от экспериментальных значений (соответственно 2,5 и 81 % об.). Более того, при достаточно высоких значениях энергии зажигания (для ацетилена 210 Дж) верхний концентрационный предел распространения пламени составляет 100 % об. [17].

По молекулярной модели КПП имеют более широкие интервалы, что обусловлено относительно высокими значениями теплоты сгорания исследованных веществ. Так, по молекулярной модели расчетные значения φ_n и φ_v для ацетилена составляют соответственно 2,9 и 84 % об. и имеют большую степень точности, чем результаты расчета в соответ-

ствии с интерполяционной моделью. Расчеты, выполненные по молекулярной модели, специфичны, так как соответствуют адиабатическим условиям распространения пламени. На практике всегда происходят потери тепла вследствие теплообмена, излучения, поэтому интервалы КПП становятся более узкими. Экспериментальные значения φ_n и φ_v для циклопропана равны соответственно 2,4 и 10,3 % об., циклобутана — 1,8 и 12,0 % об. [18], но в адиабатическом режиме горения концентрационные пределы распространения пламени становятся более широкими (для циклопропана 2,12 и 28,8 % об., для циклобутана — 1,61 и 20,0 % об. соответственно). В условиях, приближенных к адиабатическим, возможно расширение концентрационных пределов распространения пламени. В этом случае смесь углеводорода с окислителем становится взрывоопасной.

Для напряженных углеводородов целесообразно ввести еще один параметр, характеризующий пожаровзрывоопасные свойства, — минимальное парциальное давление паров вещества $P_{\min}$, при котором возможно устойчивое распространение фронта пламени в отсутствие окислителя (КПП = 100 % об.) и при наличии высокоэнергетического источника зажигания. Указанный параметр имеет простое физическое толкование: при давлении паров ниже некоего предела концентрация углеводорода незначительна, и выделяющейся энергии распада вещества недостаточно для поддержания устойчивого распространения фронта пламени и взрыва в отсутствие окислителя. Это обусловлено тем, что температура реакции ниже 1500 K (это так называемая температура потухания, ниже которой сильно увеличивается время жизни молекул вещества [12]). Наиболее взрывоопасны пары призмана, кубана и перспироциклопропан[3]ротана, для которых $P_{\min}$ равно соответственно 9259; 7192 и 3728 Па (см. табл. 3). Теоретически взрывное разложение циклобутана возможно только при давлении в системе выше $1,52 \cdot 10^5$ Па.

Выводы

1. Напряженные циклические углеводороды с положительной энтальпией образования — циклопропен, циклопропан, тетраэдран, бицикло[1.1.0]бутан, циклобутан, пропеллан, бициклопентан, спиро[2.2]пентан, призман, кубан, 3-ротан и перспироциклопропан[3]ротан при определенных условиях распадаются на простые вещества (углеводороды на углерод и водород), при этом вещество может проявлять взрывчатые свойства.

2. Энергия, выделяющаяся при взрывном распаде, может превышать энергию распада тринитротолуола. По теории переходного состояния выполнены расчеты скорости давления на фронте детонационной волны. Расчетное значение скорости детонации

онных волн лежит в интервале 2845–11400 м/с. Расчетное значение давления на фронте детонационной волны достигает 1,5–31 ГПа.

3. Выполнены расчеты концентрационных пределов распространения пламени по двум моделям — интерполяционной и молекулярной. На примере горения напряженного соединения — ацетилена показано, что расчеты концентрационных пределов

распространения пламени, выполненные по интерполяционной модели, неприемлемы для напряженных циклических углеводородов, так как дают заниженные значения интервалов КПП.

4. Молекулярная модель расчета позволяет предсказать расширение интервалов КПП при условиях, приближенных к адиабатическому режиму горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая органическая химия / Под общ. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения / Под ред. Дж. Ф. Стоддарта. Пер. с англ. под ред. Н. К. Кочеткова. — М. : Химия, 1981. — 736 с.
2. Garwood R. F. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. — 2nd ed. / S. Coffey (ed.). — Amsterdam : Elsevier, 1964. — Vol. 1A. — P. 7–69.
3. Brachel H. Von, Bahr V. Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weyl). — Stuttgart : Thieme, 1970. — Vol. 5. — P. 590.
4. Hall H. K., Smith C. D., Balducci J. H. Enthalpies of formation of norbornene, norbornadiene, and quadricyclane // J. Am. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95, No. 10. — P. 3197–3201. doi: 10.1021/ja00791a022.
5. Sletten E. M., Bertozzi C. R. A bioorthogonal quadricyclane ligation // J. Am. Chem. Soc. — 2011. — Vol. 133, No. 44. — P. 17570–17573. doi: 10.1021/ja2072934.
6. Eaton P. E., Cole T. W. The cubane system // J. Am. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86, No. 5 — P. 962–964. doi: 10.1021/ja01059a072.
7. Eaton P. E., Cole T. W. Cubane // J. Am. Chem. Soc. — 1964. — Vol. 86, No. 15. — P. 3157–3158. doi: 10.1021/ja01069a041.
8. Eaton P. E. Cubanes: starting materials for the chemistry of the 1990s and the new century // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1992. — Vol. 31, No. 11. — P. 1421–1436. doi: 10.1002/anie.199214211.
9. Лопанов А. Н., Фанина Е. А. Энтальпия переходных форм углерода // Химия твердого топлива. — 2015. — № 2. — С. 41–50.
10. Nelson H. H. The effect of pipe diameter on the thermal decomposition of acetylenes // 6th Sympos. of Combust. — 1957. — P. 823.
11. Иванов В. А., Козарко С. М. Энергия зажигания чистого ацетилена и его смесей с воздухом при повышенных начальных давлениях // Научно-технические проблемы. — 1965. — № 2. — С. 105–108.
12. Лопанов А. Н., Фанина Е. А., Тихомирова К. В. Молекулярное моделирование термической устойчивости углеводородов на основе теории активированного комплекса // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы : сб. ст. V Междунар. науч.-практ. конф., 18–19 сентября 2014 г. — В 2 ч. — Воронеж : Воронежский институт ГПС МЧС России, 2014. — Ч. 1. — С. 47–52.
13. Lopyanov A. N. The molecular modeling of detonating and explosive processes based on the activated complex theory // International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. — 2012. — Vol. 2, No. 4. — P. 221–229. doi: 10.9734/IRJPAC/2012/1924.
14. Покровский Г. И. Взрыв. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Недра, 1980. — 120 с.
15. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. — М. : Химия, 1972. — 416 с.
16. Лопанов А. Н., Фанина Е. А., Нестерова Н. В. Феноменологическая модель расчета концентрационных пределов распространения пламени в адиабатических условиях // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы : материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. — В 2 ч. — Воронеж : Воронежский институт ГПС МЧС России, 2012. — Ч. 1. — С. 25–27.
17. Иванов Б. А. Физика взрыва ацетилена. — М. : Химия, 1969. — 180 с.
18. Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Кравчук Г. Н. и др. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. — В 2 кн. — М. : Химия, 1990. — Кн. 2. — 384 с.

Материал поступил в редакцию 9 февраля 2015 г.

FUNCTIONAL MODELING OF THE FIRE-RISK AND EXPLOSIVE PROPERTIES OF STRAINED HYDROCARBONS

LOPANOV A. N., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Health and Safety Department, Belgorod Shukhov State Technology University (Kostyukova St., 46, Belgorod, 308012, Russian Federation; e-mail address: alopandov@yandex.ru)

FANINA E. A., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Belgorod Shukhov State Technology University (Kostyukova St., 46, Belgorod, 308012, Russian Federation; e-mail address: evgfandina@rambler.ru)

TIKHOMIROVA K. V., Assistant, Belgorod Shukhov State Technology University (Kostyukova St., 46, Belgorod, 308012, Russian Federation; e-mail address: mssksenya@mail.ru)

ABSTRACT

This paper presents a modeling of fire and explosive properties of strained cyclic hydrocarbons — cyclopropene, cyclopropane, tetrahedrane, bicyclo[[1.1.0]butane, cyclobutane, propellan, bicyclopentane, spiro[2.2]pentane, prismane, cubane, 3-rotan and perspirocyclopropane[3]rotan. Calculations of concentration flammability limits (CFL) are made in two models — interpolation and molecular. It is shown, that the calculations of CFL made by interpolation model are unacceptable for the strained molecular structures. Substances of strained molecular structure with the enthalpy of formation greater than zero have wide concentration flammability limits. In detonation regime collapse of compounds of cyclopropene, tetrahedrane, propellan, prismane and cubane with the formation of graphite and hydrogen specific energy decay characteristics (decay enthalpy and velocity of the detonation wave) exceed specific energy characteristics of trinitrotoluene (TNT). We propose a parameter that characterizes the explosive properties of strained compounds — the minimum pressure at which the substance can decay in the absence of an oxidizing agent in the system.

Keywords: concentration flammability limits; strained molecular structures; cyclic hydrocarbons; enthalpy decay; detonation velocity; detonation pressure wave front.

REFERENCES

1. Barton D., Walles W. D., Stoddart G. F. (eds.). *Obshchaya organicheskaya khimiya. T. 1. Stereo-khimiya, uglevodorody, galogensoderzhashchiye soyedineniya* [General organic chemistry. Vol. 1. Stereochemistry, hydrocarbons, halogen compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 736 p.
2. Garwood R. F., Coffey S. (ed.). *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd ed. Amsterdam, Elsevier, 1964, vol. 1A, pp. 7–69.
3. Brachel H. Von, Bahr V. *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl). Stuttgart, Thieme, 1970, vol. 5, p. 590.
4. Hall H. K., Smith C. D., Baldt J. H. Enthalpies of formation of norbornene, norbornadiene, and quadricyclane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, vol. 95, no. 10, pp. 3197–3201. doi: 10.1021/ja00791a022.
5. Sletten E. M., Bertozzi C. R. A bioorthogonal quadricyclane ligation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, vol. 133, no. 44, pp. 17570–17573. doi: 10.1021/ja2072934.
6. Eaton P. E., Cole T. W. The cubane system. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, no. 5, pp. 962–964. doi: 10.1021/ja01059a072.
7. Eaton P. E., Cole T. W. Cubane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, vol. 86, no. 15, pp. 3157–3158. doi: 10.1021/ja01069a041.
8. Eaton P. E. Cubanes: starting materials for the chemistry of the 1990s and the new century. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, vol. 31, no. 11, pp. 1421–1436. doi: 10.1002/anie.199214211.
9. Lopandov A. N., Fanina E. A. Entalpiya perekhodnykh form ugleroda [Enthalpy of transitional forms of carbon]. *Khimiya tverdogo topliva — Chemistry of Solid Fuel*, 2015, no. 2, pp. 41–50.
10. Nelson H. H. The effect of pipe diameter on the thermal decomposition of acetylenes. *6th Sympos of Combust.*, 1957, p. 823.
11. Ivanov V. A., Kogarko S. M. Energiya zazhiganiya chistogo atsetilena i yego smesey s vozdukhom pri povyshennykh nachalnykh davleniyakh [The ignition energy of pure acetylene and its mixtures with air at elevated initial pressures]. *Nauchno-tehnicheskiye problemy — Scientific and Technical Problems*, 1965, vol. 2, pp. 105–108.

12. Lopanov A. N., Fanina E. A., Tikhomirova K. V. Molekulyarnoye modelirovaniye termicheskoy ustoychivosti uglevodorodov na osnove teorii aktivirovannogo kompleksa [Molecular modeling of the thermal stability of hydrocarbons on the basis of the theory of the activated complex]. *Pozharnaya bezopasnost: problemy i perspektivy: sb. st. V Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Fire safety: problems and prospects. Proceedings of V International Scientific and Practical Conference]. Voronezh, Voronezh Institute of State Fire Service of Russian Ministry of Emergency Situations Publ., 2014, part 1, pp. 47–52.
13. Lopanov A. N. The molecular modeling of detonating and explosive processes based on the activated complex theory. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2012, vol. 2, no. 4, pp. 221–229. doi: 10.9734/IRJPAC/2012/1924.
14. Pokrovskiy G. I. *Vzryv. 4-e izd.* [Explosion. 4th ed.]. Moscow, Nedra Publ., 1980. 120 p.
15. Monakhov V. T. *Metody issledovaniya pozharnoy opasnosti veshchestv* [Methods of research of fire danger of substances]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 416 p.
16. Lopanov A. N., Fanina E. A., Nesterova N. V. Fenomenologicheskaya model rascheta kontsentratsionnykh predelov rasprostraneniya plameni v adiabaticheskikh usloviyakh [A phenomenological model calculation of the flammability limits in adiabatic conditions]. *Pozharnaya bezopasnost: problemy i perspektivy: materialy III Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Fire safety: problems and prospects. Proceedings of III All-Russian Scientific and Practical Conference]. Voronezh, Voronezh Institute of State Fire Service of Russian Ministry of Emergency Situations Publ., 2012, part 1, pp. 25–27.
17. Ivanov B. A. *Fizika vzryva atsetilena* [Physics of the explosion of acetylene]. Moscow, Khimiya Publ., 1969. 180 p.
18. Baraton A. N., Korolchenko A. Ya., Kravchuk G. N. et al. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya : spravochnik* [Fire and explosion safety of substances and materials and their means of extinguishing. Reference]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 384 p.



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