

А. В. КАЛАЧ, д-р хим. наук, доцент, заместитель начальника по научной работе, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: a_kalach@mail.ru)

Ю. Н. СОРОКИНА, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и процессов горения, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: sorokina-jn@mail.ru)

Т. В. ЧЕРНИКОВА, канд. хим. наук, доцент кафедры химии и процессов горения, Воронежский институт ГПС МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231)

УДК 614.841.41

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОЖАРООПАСНЫХ СВОЙСТВ АНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕСКРИПТОРОВ

Исследовано влияние структуры молекул антрахиноновых красителей на их пожароопасные свойства. Для описания химического строения молекул исследуемых соединений рассчитаны значения топологических индексов, геометрических и электростатических дескрипторов. Проведен анализ линейной корреляции между дескрипторами и нижним концентрационным пределом распространения пламени. Предпринята попытка прогнозирования нижнего концентрационного предела распространения пламени антрахиноновых красителей на основе данных о молекулярных дескрипторах. Предложено и апробировано уравнение для расчета нижнего концентрационного предела распространения пламени антрахиноновых красителей.

Ключевые слова: антрахиноновые красители; дескрипторы; прогнозирование; пожароопасные свойства; нижний концентрационный предел распространения пламени.

Синтетические красители можно отнести к химическим соединениям, находящим широкое применение практически во всех отраслях промышленности. В настоящее время органические красители используют для окрашивания природных и синтетических волокон, пластических масс, резины, бумаги, дерева, кожи, меха и других материалов. Мировое производство синтетических красителей сегодня составляет порядка миллиона тонн в год. Создание новых материалов требует разработки более совершенных красителей, поэтому их ассортимент постоянно расширяется [1].

Органические красители представляют собой порошкообразные горючие материалы, что делает пыли или пылевоздушные смеси красителей пожаро- и взрывоопасными. Следовательно, при хранении красителей на складах, а также при непосредственном использовании их в технологическом процессе необходимо соблюдать особые меры предосторожности. Для разработки системы мер по предотвращению возникновения пожаров и взрывов, а также для оценки условий их развития и подавления необходимы сведения о пожароопасных свойствах органических красителей. Характеристики пожароопасности для ряда известных красителей измерены экспериментально и приведены в справочной литературе [2]. Известны работы, в которых

изучена взрывоопасность азокрасителей, в частности приведены расчеты температуры вспышки и теплоты взрыва [3, 4].

В то же время в связи с появлением на рынке новых красящих соединений остается актуальной проблема разработки универсальных экспрессных методов оценки их пожароопасности, не требующих существенных временных и материальных затрат. Такие методы, базирующиеся на содержащихся в справочниках экспериментальных данных, позволяют прогнозировать пожароопасные свойства для новых, еще не изученных соединений.

Одним из перспективных методов прогнозирования свойств органических соединений является дескрипторный метод QSPR (Quantitative Structure – Property Relationship), основанный на установлении аналитических зависимостей между химическим строением молекул веществ, описываемым с помощью дескрипторов, и различными свойствами соединений (физико-химическими, пожароопасными, биологической активностью и т. д.). Например, известны результаты исследований возможности применения дескрипторного метода для прогнозирования сродства между азо- и антрахиноновыми красителями и целлюлозным волокном [5], а также температуры вспышки органических соединений [6].

Авторами данной работы установлено, что дескрипторный метод дает удовлетворительные результаты при прогнозировании температуры вспышки различных классов органических соединений. Получены аппроксимационные уравнения для расчета температуры вспышки альдегидов, сложных эфиров, карбоновых кислот, аминов, кетонов на основе значений топологических индексов Винера и Рандича и геометрических дескрипторов — гравитационных индексов и площади поверхности молекулы [7, 8].

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбран класс антрахиноновых красителей, которые представляют собой различные производные антрахинона [9, 10]. Структурные формулы соединений, использованных в исследовании, приведены на рисунке. Некоторые показатели пожарной опасности изучаемых веществ даны в табл. 1.

Пожаровзрывоопасность красителей зависит от строения их молекул [11, 12]. В результате анализа молекулярных структур красителей (см. рисунок) и их пожароопасных свойств (см. табл. 1) можно сделать вывод, что появление в структуре антрахинона аминогруппы не оказывает существенного влияния на температуру самовоспламенения вещества, в то время как наличие гидроксильной группы и групп, содержащих углеводородные радикалы, приводит к значительному снижению данного показателя. Нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) для антрахинона, как правило, меньше, чем для его производных, что объясняется влиянием заместителей, присутствующих в структуре молекул.

Нижний и верхний концентрационные пределы распространения пламени — важнейшие показатели, определяющие пожаровзрывоопасность смесей горючих веществ с окислителем. Данные о концентрационных областях воспламенения включаются в стандарты и технические условия на газы, жидкости и твердые вещества, способные образовывать взрывоопасные газо-, паро- и пылевоздушные смеси. Информация о зонах негорючих концентраций веществ позволяет выбрать условия их хранения, использования и транспортировки, исключающие возможность возникновения пожара или взрыва. Концентрационные пределы распространения пламени необходимы при определении категории помещения и класса зон по взрывопожарной и пожарной опасности, при расчете предельно допустимых взрывобезопасных концентраций газов, паров и пылей в воздухе рабочей зоны с потенциальным источником зажигания, а также при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности.

Для твердых веществ определяющее значение имеет нижний концентрационный предел, поскольку

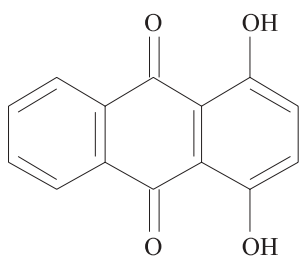
Таблица 1. Пожароопасные свойства антрахинона и красителей на его основе [2]

Вещество	Температура самовоспламенения, °С		НКПР, г/м ³	Максимальное давление взрыва, кПа
	аэрогеля	аэровзвеси		
Антрахинон	620	640	30	840
Ализарин	—	570	40	500
Хинизарин	630	630	47	850
2-Аминоантрахинон	620	625	50	690
1,2-Диаминоантрахинон	630	—	61	800
Пурпурин	513	490	84	855
Дисперсный оранжевый	520	—	25	—
Дисперсный розовый Ж	510	520	40	—
Дисперсный синий К	460	550	50	—
Дисперсный розовый 2С ПЭ	—	620	230	—
Дисперсный фиолетовый 2С	630	—	34	690
Активный синий П	570	625	130	—
Дисперсный красный 2С	630	600	60	—
Дисперсный синий 64-62 Ф п/э	650	—	50	680
Капрозол серый 2 “З”	600	—	65	850

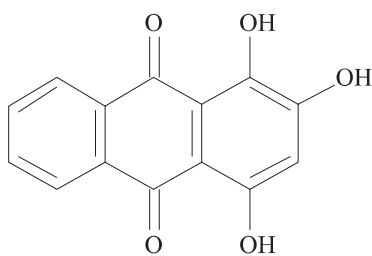
большие концентрации пыли практически не могут быть достигнуты в открытом пространстве. Считается, что если НКПР вещества менее 65 г/м³, то его пыль является взрывоопасной, если больше — пожароопасной [13].

Ввиду особой значимости НКПР для твердых порошкообразных материалов, а также в связи с тем, что эти данные представлены в литературе в наиболее полном объеме [2], в настоящей работе была предпринята попытка прогнозирования указанного показателя с помощью дескрипторного метода.

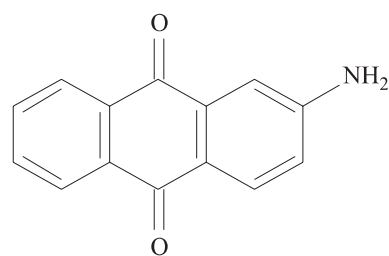
Для установления взаимосвязи между структурой молекул красителей и значениями НКПР были рассчитаны топологические индексы, геометрические и электростатические дескрипторы. С целью выбора дескрипторов, наиболее чувствительных к изменению структуры молекул, был проведен линейный корреляционный анализ, показывающий зависимость между значениями дескрипторов и НКПР. Результаты анализа представлены в табл. 2.



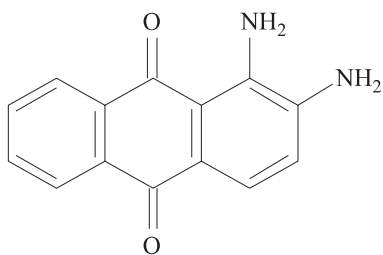
Хинизарин



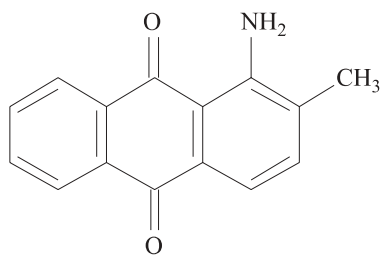
Пурпурин



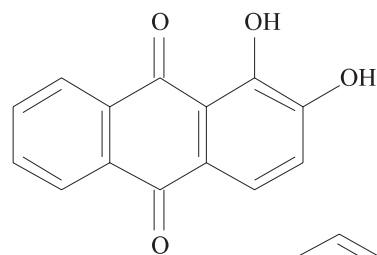
2-Аминоантрахинон



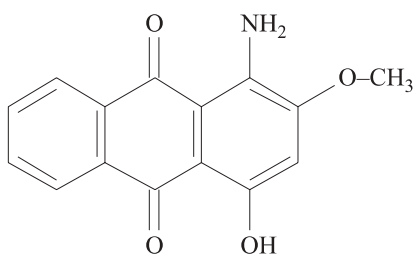
1,2-Диаминоантрахинон



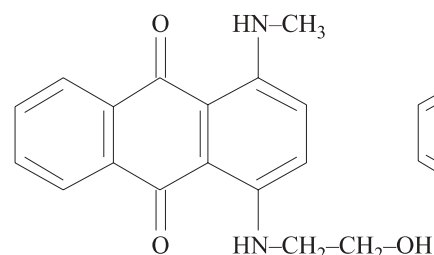
Дисперсный оранжевый



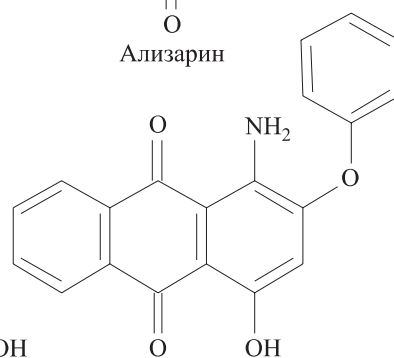
Ализарин



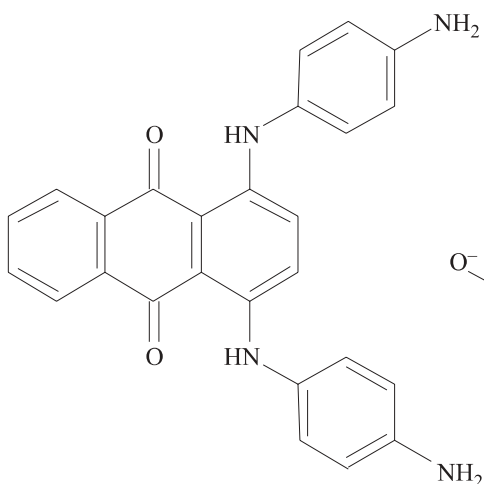
Дисперсный розовый Ж



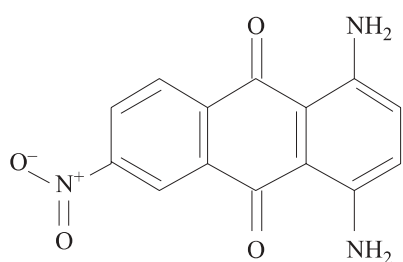
Дисперсный синий К



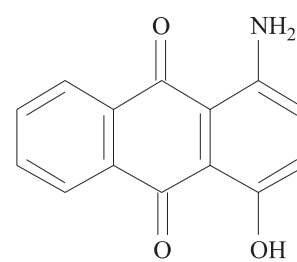
Дисперсный розовый 2С ПЭ



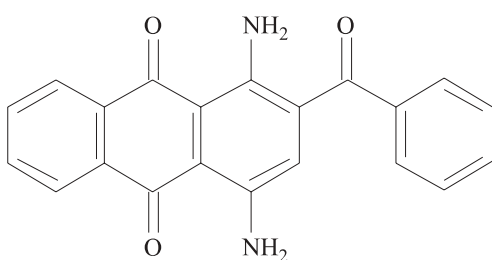
Капрозол серый 2 "3"



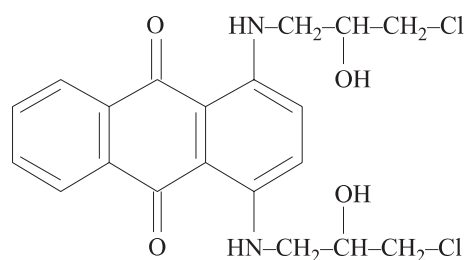
Дисперсный фиолетовый 2С



Дисперсный красный 2С



Дисперсный синий 64-62 Ф ПЭ



Активный синий П

Структурные формулы исследуемых красителей

Таблица 2. Анализ корреляционных зависимостей между дескрипторами и НКПР

Вид дескриптора	Название дескриптора	Коэффициент корреляции R^2
Топологические индексы	Индекс Винера (Wiener index)	0,2522
	Индекс Рандича (Randic index)	0,2902
	Информационное содержание (Information content)	0,2365
Геометрические дескрипторы	Гравитационный индекс — все связи (Gravitation index: all bonds)	0,3489
	Гравитационный индекс — все пары (Gravitation index: all pairs)	0,4171
	Площадь поверхности молекулы (Molecular surface area)	0,4290
	Проекция XY (XY Shadow)	0,2557
	Проекция YZ (YZ Shadow)	0,0958
	Проекция ZX (ZX Shadow)	0,1389
	Молекулярный объем (Molecular volume)	0,2932
Электростатические дескрипторы	Частично положительная площадь поверхности (Partial positive surface area)	0,0163
	Частично отрицательная площадь поверхности (Partial negative surface area)	0,3198
	Топографический электронный индекс — все пары (Topographic electronic index: all pairs)	0,6058
	Топографический электронный индекс — все связи (Topographic electronic index: all bonds)	0,5319

Как видно из табл. 2, лучшую корреляцию с показателем НКПР показали геометрические дескрипторы: гравитационный индекс — все пары G и площадь поверхности молекулы S , а также электростатические дескрипторы: топографические электрон-

Таблица 4. Проверка адекватности аппроксимационного уравнения

Краситель	Значение НКПР, г/м ³		Абсолютная погрешность расчетов, г/м ³
	расчетное	справочное [2]	
Ализарин	46	40	6
Хинизарин	44	47	3
2-Аминоантрахинон	30	50	20
Дисперсный синий 64-62 Ф ПЭ	78	50	28
Дисперсный красный 2С	42	60	18
1,2-Диаминоантрахинон	41	61	20
Пурпурин	58	84	26
Средняя абсолютная погрешность, г/м ³			17

ные индексы — все пары E_1 и все связи E_2 . В связи с этим данные дескрипторы были выбраны для получения аппроксимационной зависимости.

Для расчета коэффициентов корреляционного уравнения была сформирована рабочая выборка соединений. Значения дескрипторов для красителей, вошедших в рабочую выборку, приведены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что между дескрипторами и показателем НКПР существует корреляционная взаимосвязь, а именно: с повышением НКПР наблюдается увеличение значений дескрипторов. На основе данных табл. 3 получено аппроксимационное уравнение для расчета НКПР:

$$\text{НКПР} = -8,52 + 232,1E_1 - 469,5E_2 - 0,0334G + 0,467S.$$

Для проверки адекватности уравнения была сформирована контрольная выборка веществ, для которых были рассчитаны значения НКПР и сопоставлены со справочными данными (табл. 4).

Таким образом, полученное аппроксимационное уравнение позволяет прогнозировать показатели НКПР антрахиноновых красителей со средней относительной погрешностью 30 %, которая обу-

Таблица 3. Значения дескрипторов и НКПР для веществ рабочей выборки

Вещество	Значение дескриптора				НКПР, г/м ³
	E_1	E_2	G	$S, \text{\AA}^2$	
Антрахинон	0,7645	0,3017	3103,3	217,8	30
Дисперсный фиолетовый 2С	1,3920	0,5405	4620,0	294,4	34
Дисперсный розовый Ж	1,7102	0,7214	4328,3	282,5	40
Дисперсный синий К	1,6152	0,6735	4764,3	344,6	50
Капрозол серый 2 “З”	1,8976	0,7086	7220,7	439,3	65
Активный синий П	2,6921	0,9733	7430,7	467,6	130

словлена разнообразным строением молекул красителей и присутствием различных заместителей.

Существующий метод расчета НКПР [2] предполагает использование данных по теплоте сгорания вещества, которые не всегда можно найти в справочной литературе. Предложенный в работе дескрипторный метод позволяет оценить указанный

показатель без использования каких-либо дополнительных экспериментальных данных.

На основе полученных результатов можно сделать заключение о перспективности применения дескрипторного метода в прогнозировании характеристик пожароопасности антрахиноновых красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов В. В., Белов А. Е. Современное состояние производства и потребления красителей // Российский химический журнал. — 2002. — Т. XLVI, № 1. — С. 67–71.
2. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник. В 2 ч. — М. : Пожнаука, 2004. Ч. I. — 713 с.; ч. II. — 774 с.
3. Kozak G. D., Vasin A. Ya., Dyachkova A. V. Explosion hazard of aromatic organic compounds containing one or two nitrocompounds // Central European Journal of Energetic Materials. — 2008. — Vol. 5, No. 2. — P. 49–55.
4. Kozak G. D., Vasin A. Ya., D'yachkova A. V. Estimating the explosion hazard of aromatic azo compounds // Combustion, Explosion and Shok Waves. — 2008. — Vol. 44, No. 5. — P. 579–582. doi: 10.1007/s10573-008-0087-9.
5. Timofei S., Schmidt W., Kurunczi L., Simon Z. A review of QSAR for dye affinity for cellulose fibres // Dyes and Pigments. — 2000. — Vol. 47, No. 1–2. — P. 5–16. doi: 10.1016/S0143-7208(00)00058-9.
6. Zhokhova N. I., Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov A. N., Zefirov N. S. Fragmental descriptors in QSPR: flash point calculations // Russian Chemical Bulletin. — 2003. — Vol. 52, No. 9. — P. 1885–1892. doi: 10.1023/B:RUCB.0000009629.38661.4c.
7. Калач А. В., Карташова Т. В., Сорокина Ю. Н. Применение дескрипторов при прогнозировании пожароопасных свойств фармацевтических препаратов // Пожарная безопасность. — 2013. — № 3. — С. 105–108.
8. Калач А. В., Сорокина Ю. Н., Черникова Т. В., Чуйков А. М. Дескрипторный метод в прогнозировании пожароопасности органических веществ // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 9. — С. 38–44.
9. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. — М. : Химия, 1984. — 592 с.
10. Бородкин В. Ф. Химия красителей. — М. : Химия, 1981. — 248 с.
11. Васин А. Я. Взаимосвязь химического строения и пожаровзрывоопасности органических красителей, лекарственных средств и их аэрозвесей : дис. ... д-ра техн. наук. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. — 320 с.
12. Васин А. Я., Райкова В. М. О влиянии химического строения органических веществ на взрывоопасность пылей // Пожаровзрывобезопасность. — 2007. — Т. 16, № 1. — С. 14–18.
13. Корольченко А. Я. Пожаровзрывоопасность промышленной пыли. — М. : Химия, 1986. — 216 с.

Материал поступил в редакцию 25 февраля 2015 г.

English

FORECASTING OF FIRE HAZARD PROPERTIES OF ANTHRAQUINONE DYES USING DESCRIPTORS

KALACH A. V., Doctor of Chemical Sciences, Docent, Deputy Head of the Institute for Research, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation; e-mail address: a_kalach@mail.ru)

SOROKINA Yu. N., Candidate of Technical Sciences, Docent, Docent of Chemistry and Combustion Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya st., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation; e-mail address: sorokina-jn@mail.ru)

CHERNIKOVA T. V., Candidate of Chemical Sciences, Docent of Chemistry and Combustion Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya st., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation)

ABSTRACT

Synthetic dyes are applied practically in all industries. World production of dyes increases every year, and their range is constantly expanding. Organic dyes are combustible, and their dusty-air mixtures represent a danger of fires and explosions. Consequently, in the development of measures to ensure fire safety is necessary to have information about the fire hazard properties of dyes.

Currently one of the most urgent tasks is to develop universal prediction methods of physical and chemical properties of organic compounds. Promising important method is the descriptors method based on establishing of dependency *the structure – properties*.

The purpose of this work — study the possibility of using the descriptor method for predicting the lower flammability limit (LFL) of anthraquinone dyes.

The analysis found that the best correlation with the index LFL observed for geometric descriptors (gravitation index: all pairs and the molecule surface area) and the electrostatic descriptors (topographic electronic indexes: all pairs and all bonds). On the basis of these data approximation equation for calculating the LFL was obtained.

Checking of the adequacy of the equation showed that the average relative error of estimate of LFL makes 30 %. Thus, the descriptors method can be used to assess the LEL of anthraquinone dyes.

Keywords: anthraquinone dyes; descriptors; forecasting; fire hazard properties; lower flammability limit.

REFERENCES

1. Karpov V. V., Belov A. E. Sovremennoye sostoyaniye proizvodstva i potrebleniya krasiteley [The current state of production and consumption of dyes]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal — Russian Chemical Journal*, 2002, vol. XLVI, no. 1, pp. 67–71.
2. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik v 2 ch.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of extinguishing: handbook in two parts]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part I. 713 p.; part II. 774 p.
3. Kozak G. D., Vasin A. Ya., Dyachkova A. V. Explosion hazard of aromatic organic compounds containing one or two nitrocompounds. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2008, vol. 5, no. 2, pp. 49–55.
4. Kozak G. D., Vasin A. Ya., D'yachkova A. V. Estimating the explosion hazard of aromatic azo compounds. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 579–582. doi: 10.1007/s10573-008-0087-9.
5. Timofei S., Schmidt W., Kurunczi L., Simon Z. A review of QSAR for dye affinity for cellulose fibres. *Dyes and Pigments*, 2000, vol. 47, no. 1–2, pp. 5–16. doi: 10.1016/S0143-7208(00)00058-9.
6. Zhokhova N. I., Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov A. N., Zefirov N. S. Fragmental descriptors in QSPR: flash point calculations. *Russian Chemical Bulletin*, 2003, vol. 52, no. 9, pp. 1885–1892. doi: 10.1023/B:RUCB.0000009629.38661.4c.
7. Kalach A. V., Kartashova T. V., Sorokina Yu. N. Primeneniye deskriptorov pri prognozirovanii pozharoopasnykh svoystv farmatsevticheskikh preparatov [Application of descriptors in predicting of fire hazard of pharmaceuticals]. *Pozharnaya bezopasnost — Fire Safety*, 2013, no. 3, pp. 105–108.
8. Kalach A. V., Sorokina Yu. N., Chernikova T. V., Chuykov A. M. Deskriptornyy metod v prognozirovanii pozharoopasnosti organicheskikh veshchestv [Descriptor method in forecasting fire hazard of organic compounds]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 9, pp. 38–44.
9. Stepanov B. I. *Vvedeniye v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasiteley* [Introduction to the chemistry and technology of organic dyes]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 592 p.
10. Borodkin V. F. *Khimiya krasiteley* [Chemistry dyes]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 248 p.
11. Vasin A. Ya. Vzaimosvyaz khimicheskogo stroyeniya i pozharovzryvoopasnosti organicheskikh krasiteley, lekarstvennykh sredstv i ikh aerovzvesey. Dis. dokt. tekhn. nauk [The relationship of chemical structure and fire hazard and explosiveness organic dyes, pharmaceuticals and aerosuspension. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, 2008. 320 p.
12. Vasin A. Ya., Raykova V. M. O vliyaniy khimicheskogo stroyeniya organicheskikh veshchestv na vzryvopasnost pyley [About the influence of the chemical structure of organic compounds on dust explosion hazard]. *Pozharovzryvbezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2007, vol. 16, no. 1, pp. 14–18.
13. Korolchenko A. Ya. *Pozharovzryvoopasnost promyshlennoy pyli* [Fire and explosion hazard of industrial dust]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p.