

Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, д.х.н., професор, О.М. Щербина, канд.фарм.наук, доцент (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ОБЧИСЛЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ СПРОМОЖНОСТІ КУПРУМ (I) ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСУ З 2-АМІНОПІРИДИНОМ СКЛАДУ $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$

Базуючись на квантово-хімічних обчисленнях розподілу зарядів на атомах та енергій хімічних зв'язків вивчена здатність комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$ до горіння у порівнянні з вільними молекулами 2-амінопіридину в газоподібному стані.

Вступ і постановка проблеми. Відомо, що нітрогенвмісні органічні речовини – це в переважній більшості горючі речовини, значна частина з яких є легкозаймистими і вибухонебезпечними, а під час їх горіння часто виділяються токсичні продукти згорання [1]. На багатьох хімічних виробництвах [2] продукують, зберігають або використовують в технологічних циклах нітрогенвмісні органічні речовини, що з пожежної точки зору є доволі небезпечним явищем [3]. Тому знання основних параметрів пожежної небезпеки хімічних речовин та матеріалів, які утворюються в хіміко-технологічних процесах чи обертаються на виробництвах [4] та пошук хімічних речовин, додавання яких до нітрогенвмісних органічних сполук знижувала б їхню горючість [5-7], є корисними при розробці заходів щодо попередження можливих аварійних ситуацій, пов'язаних з горінням.

Раніше в роботі [8] задля вивчення процесу комплексоутворення як можливого механізму інгібуючої дії солей купруму(I) на горіння нітрогенвмісних органічних речовин, нами був здійснений синтез монокристалів σ -комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$ та досліджена його кристалічна будова методом рентгеноструктурного аналізу.

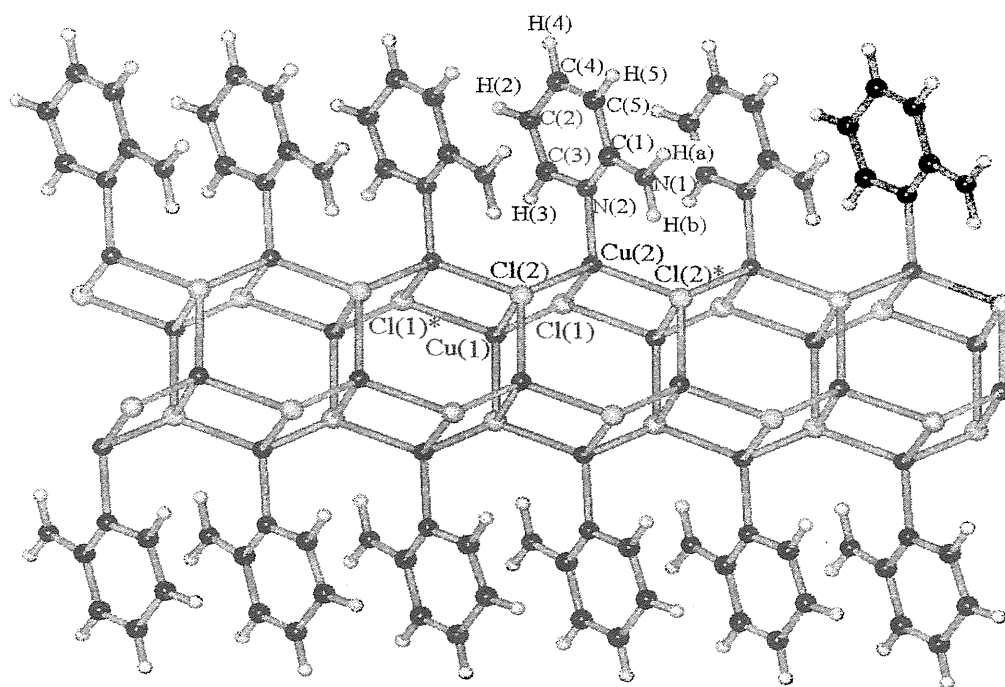


Рис. Структурний фрагмент полімерного ланцюга $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]_{12}$ комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$

Мета роботи. В цій праці на основі отриманої стехіометричної та стереохімічної інформації стосовно взаємодії купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином ми поставили собі за мету вивчити горючу спроможність комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$ [8] у порівнянні з вільними молекулами 2-амінопіридину в газоподібному стані.

Метод дослідження: квантово-хімічний аналіз розподілу ефективних зарядів на атомах та енергії хімічних зв'язків в комплексі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$.

Експериментальна частина. Квантово-хімічні обчислення здійснювали напівемпіричним методом самоузгодженого поля лінійної комбінації атомних орбіталей в молекулярні орбіталі (СУП ЛАКО – МО) в наближенні ZINDO/1 [9]. З цією метою будували полімерний фрагмент $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$ (див. рис.) виходячи з відомостей про кристалічну структуру комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$ [8]. Ефективні заряди на атомах обчислювали без оптимізації фрагменту $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$. Результати обчислень подаються в табл. 1. Енергії хімічних зв'язків для фрагменту $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$ та для її окремих складових фрагментів – $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}]$, $12(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)$, і для оптимізованої молекули $\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2$, приведені в табл. 2. Всі обчислення виконували для моделі комплексу, який перебуває у газоподібному стані.

Результати та їх обговорення. Виконані квантово-хімічні обчислення засвідчують, що в координаційному вузлі електронна густина, яка зосереджується на піридиновому атомі нітрогену внаслідок σ -зв'язування $\text{Cu(I)}-\text{N}$ перерозподіляється в межах усього піридинового кільця і ефективно зміщується до атома металу. Так, якщо у вільній молекулі 2-амінопіридину ефективний заряд (δ) на атомах нітрогену становить $-0,286$ е. о. з. (для N(2)) і $-0,360$ е. о. з. (для N(1)), а на атомах Cu(2) і Cu(1) вільного фрагменту $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}]$ – $+0,285$ е. о. з. і $+0,123$ е. о. з. відповідно, то у фрагменті $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$ ефективний заряд на координованому атомі N(2) зростає до $-0,332$ е. о. з. а на атомі Cu(2) знижується до $-0,019$ е. о. з. (табл. 1).

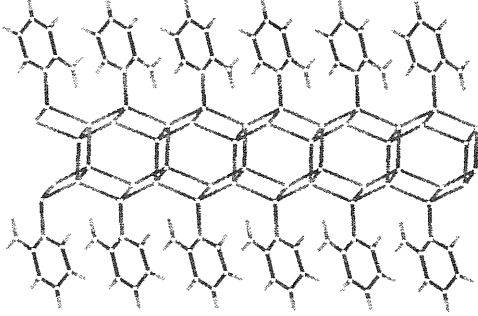
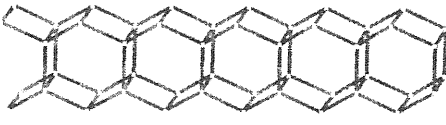
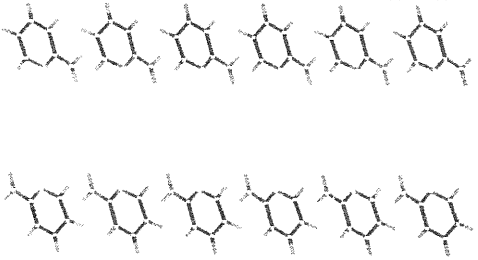
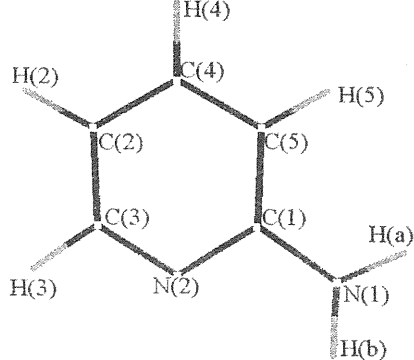
Таблиця 1

Розподіл ефективних зарядів на атомах (у е. о. з.) в структурному фрагменті $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$ та його складових частинах

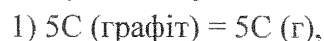
Неорганічна складова комплексу						
Cu(1)	Cu(2)	Cl(1)	Cl(1)*	Cl(2)	Cl(2)*	
-0,185	-0,019	-0,300	-0,300	-0,185	-0,185	
Органічна складова комплексу						
N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
-0,150	-0,332	+0,339	-0,148	+0,109	+0,039	-0,169
	H(a)	H(b)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)
	+0,177	+0,227	+0,073	+0,083	+0,050	+0,065
Незалежний неорганічний фрагмент $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}]$						
Cu(1)	Cu(2)	Cl(1)	Cl(1)*	Cl(2)	Cl(2)*	
+0,123	+0,285	-0,159	-0,159	-0,250	-0,250	
Вільна молекула 2-амінопіридину (після оптимізації)						
N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
-0,360	-0,286	+0,389	-0,130	+0,118	+0,046	-0,167
	H(a)	H(b)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)
	+0,160	+0,167	+0,047	+0,016	+0,026	+0,053

Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для 2-амінопіридину та для досліджуваного структурного фрагменту $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$ комплексної сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$ дають змогу встановити такі фізико-хімічні характеристики, як стандартна ентальпія утворення речовин в газоподібному стані і стандартна ентальпія згоряння (або теплотворна спроможність), а також робити певні прогнози стосовно пожежної безпеки цих речовин.

Енергії хімічних зв'язків в структурному фрагменті $[Cu_{24}Cl_{24}(NC_5H_4NH_2)_{12}]$ та його складових частинах

Структурний фрагмент	Енергія хімічних зв'язків, кДж/моль
 $[Cu_{24}Cl_{24}(NC_5H_4NH_2)_{12}]$	$\Sigma E_{зв'язків} = 80880$
 $[Cu_{24}Cl_{24}]$	$\Sigma E_{зв'язків} = 11004$
 $12(NC_5H_4NH_2)$	$\Sigma E_{зв'язків} = 69876$
 $NC_5H_4NH_2$ (після оптимізації)	$\Sigma E_{зв'язків} = 5823$

За законом Гесса процес утворення 2-амінопіридину (2-амр) в стандартних умовах виходячи із графіту, молекулярних водню та азоту можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:



$$\Delta H_1^{\circ} = 5E_{\text{атоміз. (графіту)}} \text{ (кДж)}$$

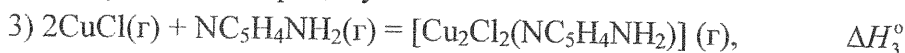


Беручи до уваги відомі значення $E_{\text{атоміз. (графіту)}}$, $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N=N}}$ та обчислені значення $\Sigma E_{зв'язків (2-амр)}$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 718, 432, 945 [10] та 5823, матимемо

$\Delta H_{\text{утв. 2-амр(г)}}^{\circ}$ в газоподібному стані

$$\Delta H_{\text{утв. 2-амр(г)}}^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} = (5E_{\text{атоміз. (графіту)}}) + 3E_{\text{H-H}} + E_{\text{N=N}} - \Sigma E_{зв'язків (2-амр)} = +8 \text{ кДж/моль}$$

Міркуючи так само, обчислимо стандартну ентальпію реакції утворення комплексної сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$ (КС) в газоподібному стані, виходячи із газоподібних купрум(І) хлориду і 2-амінопіридину:



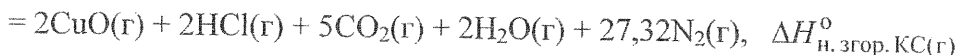
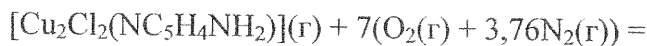
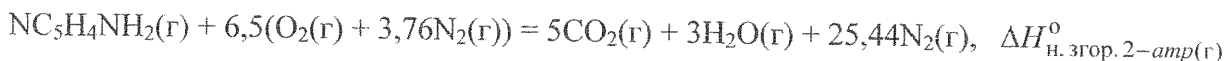
Оскільки [10] $E_{(\text{Cu}-\text{Cl})}$ у газоподібного фрагменту $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4]$ становить 230 кДж/моль, а $\Sigma E_{\text{зв'язків (КС)}}$ складатиме 1/12 від сумарної енергії зв'язків структурного фрагменту $[\text{Cu}_{24}\text{Cl}_{24}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)_{12}]$, тобто 6740 кДж/моль, то

$$\Delta H_3^\circ = (2E_{(\text{Cu}-\text{Cl})} + \Sigma E_{\text{зв'язків (2-амр)}}) - \Sigma E_{\text{зв'язків (КС)}} = -457 \text{ кДж}$$

Далі, скориставшись відомим значенням $\Delta H_{\text{утв. CuCl}(\text{г})}^\circ$, яке відповідно дорівнює +134 кДж/моль [10], обчислимо $\Delta H_{\text{утв. КС}(\text{г})}^\circ$

$$\Delta H_{\text{утв. КС}(\text{г})}^\circ = \Delta H_3^\circ + 2 \Delta H_{\text{утв. CuCl}(\text{г})}^\circ + \Delta H_{\text{утв. 2-амр}(\text{г})}^\circ = -181 \text{ кДж/моль}$$

Маючи всі необхідні відомості, можна виконати термохімічні обчислення процесів повного згоряння 2-амр та КС у повітрі, пербіг яких найвірогідніше відбуватиметься за такими рівняннями реакцій:



Оскільки стандартні ентальпії утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HCl і CuO відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-393,8$, -242 , $-92,4$ і $+146$ [10], то неважко буде обчислити нижчу стандартну ентальпію згоряння ($\Delta H_{\text{н. згор.}}^\circ$) та теплотворну спроможність ($Q_{\text{н. згор.}}$) 2-амр і КС.

Результати здійснених обчислень наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати обчислення нижчої стандартної ентальпії згоряння і теплотворної спроможності газоподібних 2-амінопіридину та $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)]$

Речовина	$\Delta H_{\text{н. згор.}}^\circ$, кДж/моль	$Q_{\text{н. згор.}}$, кДж/кг
$\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2(\text{г})$	-2503	+26628
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)](\text{г})$	-2165	+7414

Як засвідчують наведені в табл. 3 результати, теплотворна спроможність комплексної сполуки $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)](\text{г})$ стосовно вільних молекул 2-амінопіридину (г) понижується більш ніж у 3,5 рази. В дійсності це відношення буде ще суттєвішим, оскільки в приведених обчисленнях не враховувалась енергія, що витрачається на фазовий перехід $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)](\text{т}) \rightarrow [\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2)](\text{г})$. Однак вже попередні обчислення засвідчують, що для того щоб перетворити 1 кг кристалічної солі CuCl в газоподібний стан слід витратити 2707 кДж теплової енергії. Якщо це врахувати, то теплотворну спроможність кристалічної комплексної сполуки можна оцінити значенням у ≈ 5000 кДж/кг, а речовини з цим значенням теплотворної спроможності вважаються негорючими. Причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, які виникають в комплексній сполуці внаслідок появи неорганічної складової. На руйнування саме цих хімічних зв'язків і витрачається лівова частка теплової енергії, яка вивільняється під час горіння органічного складника комплексної сполуки. В цьому, вочевидь, і полягає інгібуюча дія купрум(І) хлориду – неорганічної складової комплексної сполуки.

Висновок: купрум (I) хлорид є перспективною речовиною, яка може бути використана для підвищення пожежної безпечності нітрогенвмісних органічних речовин на хімічних виробництвах, та в справі пожежогасіння при створенні порошкових вогнегасильних сумішей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. *Постанова КМУ № 508 від 26.07.1994 р. „Про заходи щодо виконання Закону України „Про пожежну безпеку””.*
2. *Темкин О. Н., Шестаков Г. К., Трегер Ю. А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991. – 416 с.*
3. *Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П. Горение и свойства горючих веществ. – М.: Химия, 1981. – 272 с.*
4. *Справочник. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Справ. изд. в 2 книгах. – М.: Химия, 1990.*
5. *Ксандопуло Г. И., Чувашева С. П., Гибов К. М. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол // Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций. – Алма-Ата. -1971. – С. 229-235.*
6. *Михалічко Б.М., Щербина О.М., Сливка Ю.І. π-Комплексоутворення як чинник підвищення пожежної безпечності С≡С-вмісних органічних речовин. Квантовохімічний аналіз теплотворної спроможності аніонного купрум(I) хлоридного π-комплексу з 2-бутин-1,4-діолом складу $NH_4[SiCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ // Пожежна безпека. –2006.– № 9. – С. 95-100.*
7. *Михалічко Б. М., Щербина О. М., Листопад М. Я., Гаврик І. Ю., Сливка Ю. І. Ігнібування горіння 2-бутин-1,4-діолу калій і купрум(I) хлоридами в π-комплексі $K[SiCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ // Пожежна безпека. – 2007. – № 10. – С. 82-87.*
8. *Годованець Н. М., Межеріцька Ю. В., Михалічко Б. М., Щербина О. М., Сливка Ю. І. Пошук інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Си(I). Синтез та кристалічна структура σ-комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу $[Si_2Cl_2(NH_2C_5H_4N)]$ // Пожежна безпека. – 2008. – № 12. – С. 55-60.*
9. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967. –379 с.*
10. *Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.*

УДК 614.841

І.Г. Маладика, к.т.н., А.Г. Виноградов, к.ф.-м.н., доц., О.І. Дяченко, к.х.н., доц. (Академія пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля МНС України, м. Черкаси)

ЗАЛЕЖНІСТЬ ВОГНЕГАСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ПОРОШКІВ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ ГАЗОПОВІТРЯНОЇ СУМІШІ

Показана залежність ефективності вогнегасних порошкових систем від методів та умов випробувань

Постановка проблеми. ВП застосовують для гасіння всіх класів, груп та видів пожеж. Але для того, щоб ВП знайшли різнобічне застосування в практиці пожежогасіння, вони повинні бути більш ефективними та економічно вигідними вогнегасними речовинами. Цьому заважає низка невирішених питань.