

7. До Нок Кан. Обоснование числа пожарных депо для крупнейших городов Вьетнама // *Материалы 13 международной научно-технической конференции "Системы безопасности-2004"* 28-29.10.2004. – М.: Академия ГПС России, 2004. – С. 54-56.
8. А.В.Лежнёв. *Динамическое программирование в экономических задачах.* – М.: Бином, 2006. – 176 с.

УДК 548.736:546.561:614.84

Н.М.Годованець, Ю.В.Межерлицька, Б.М.Михалічко, д.х.н., проф., О.М.Щербина, к.фарм.н., доц. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), Ю.І.Сливка (Львівський національний університет імені Івана Франка)

ПОШУК ІНГІБІТОРІВ ГОРІННЯ ОРГАНІЧНИХ АМІНІВ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Cu(I): СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА [Cu₂Cl₂(NH₂C₅H₄N)]

З метою пошуку ефективних інгібіторів горіння органічних амінів вивчено процес комплексоутворення амінопохідних піридину з купрум(I) галогенідами і одержано кристалічний комплекс купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином (2-амп) складу [Cu₂Cl₂(NH₂C₅H₄N)], який синтезовано зміннострумним електрохімічним методом. Комплекс [Cu₂Cl₂(2-амп)] кристалізується в просторовій групі P2₁/a з такими параметри моноклінної комірки: a = 16,9430(8), b = 12,156(6), c = 3,8390(1)Å, β = 87,03(3), Z = 4

Вступ і постановка проблеми. Проблема пошуку шляхів та засобів для зниження горючості хімічних речовин, які використовуються у різноманітних технологічних циклах хімічних виробництв є однією із актуальних завдань пожежної безпеки [1]. Хімічна промисловість [2] часто продукує або використовує небезпечні в пожежному плані органічні речовини, такі як піперазин, акрилонітрил, ацетонітрил, моноетаноламін, гексаметилендіамін, амінопіридини тощо. Нітрогенвмісні органічні речовини – це в переважній більшості горючі речовини, значна частина з яких є легкозаймистими і вибухонебезпечними і під час їхнього горіння часто виділяються токсичні продукти згорання [3]. Серед перспективних підходів, який здатен вирішувати проблему зниження горючості нітрогенвмісних органічних речовин є пошук речовин, які б виконували роль дієвих інгібіторів горіння та розробка на їх основі спеціальних технологій використання. Такими речовинами з ефективними інгібуючими властивостями можуть бути негорючі неорганічні солі перехідних металів (зокрема галогеніди купрум(I)), які завдяки здатності до комплексоутворення з амінами [4], тобто внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків d-метал–N-вмісний ліганд, спроможні будуть сповільнювати процес горіння нітрогенвмісних органічних речовин.

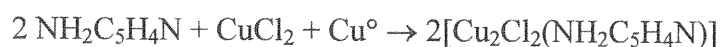
Серед нітрогенвмісних речовин, що широко використовується у різних галузях хімічної промисловості [5] є 2-амінопіридин, фізичні, хімічні та горючі властивості якого подано в табл. 1.

Мета роботи. З огляду на це ми поставили собі за мету вивчити взаємодію 2-амінопіридину з купрум(I) хлоридом, встановити точний хімічний склад та будову продукту цієї взаємодії і на основі одержаної стереохімічної інформації зробити висновок про можливі інгібуючі властивості купрум(I) хлориду. Для досягнення мети нами була здійснена спроба синтезувати у вигляді якісних монокристалів σ-комплекс купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином та дослідити його кристалічну структуру методом рентгеноструктурного аналізу (РСА).

Фізичні, хімічні та горючі властивості 2-амінопіридину

Хімічна та графічна формули	$\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, 
Молекулярна маса	94,1
Фізичний стан, зовнішній вигляд	Білий порошок або безбарвні кристали з характерним запахом
Температура кипіння:	211°C
Температура топлення:	58°C
Температура спалаху:	68°C с.с.
Розчинність у воді	Добре розчинний
Пружність пари при 25°C:	0,8 кПа
Відносна густина пари за повітрям:	3,2
Хімічна небезпечність	Розкладається при спалюванні з утворення оксидів нітрогену. Реагує з сильними окисниками
Пожежна безпека	Горюча речовина. У вогні виділяє подразнююча або токсична пара (чи газ)
Вибухонебезпека	Дрібнодисперсні частинки у повітрі утворюють вибухонебезпечні суміші

Експериментальна частина. Для РСА кристали σ -комплексу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$ (де 2-*amp* – 2-амінопіридин ($\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)) одержували зміннострумним електрохімічним методом [6]: у водно-спиртовий розчин, який містив еквімолярні кількості купрум(II) хлориду та 2-амінопіридину занурювали мідні електроди, на які накладали електричний потенціал ($U \approx 0,3$ В) змінного струму. Процес утворення комплексу Cu(I) показано на схемі:



Через добу на мідних електродах почали з'являтися безбарвні кристали призматичного габітусу, на яких чітко можна було бачити площини спайності по найдовшому ребрі.

Зйомку монокристалу комплексу, який попередньо досліджували фотометодом, здійснювали на автоматичному дифрактометрі ДАРЧ (МоК α -випромінювання, $\theta/2\theta$ -сканування). Відомості про кристали синтезованого комплексу, основні параметри зйомки і рентгенографічні характеристики досліджуваної сполуки наведені в табл. 2.

Структуру комплексу розв'язували прямими методами за допомогою пакету програм CSD [7]. Для цього були локалізовані всі негідрогенові атоми і уточнено модель кристалічної структури в ізотропному наближенні. Згодом вводилась поправка на поглинання зразку за програмою DIFABS. Положення атомів гідрогену не вдалося визначити на різницевих синтезах Фур'є, оскільки якісний масив від кристалів, які від дотику кінчика голки легко розшаровувались по площинах спайності, одержати не було змоги. Координати атомів та їхні теплові параметри наведені в табл. 3.

Кристаллографічні характеристики і основні параметри зйомки
монокристаллу синтезованого комплексу

Хімічний склад комплексу	[Cu ₂ Cl ₂ (NH ₂ C ₅ H ₄ N)]
Просторова група симетрії	P2 ₁ /n
Параметри комірки:	
<i>a</i> , Å	16,943(8)
<i>b</i> , Å	12,156(6)
<i>c</i> , Å	3,8389(12)
β, град	87,04(3)
<i>V</i> , Å ³	789,6(10)
μ(MoK _α), см ⁻¹	6,17
ρ(екс.), г/см ³	2,41(1)
ρ(теор.), г/см ³	2,431
<i>Z</i>	4
Розмір кристалу, мм	0,2×0,3×0,4
<i>F</i> (000)	549,9
Кількість рефлексів	822
Вагова схема (<i>w</i>)	[σ(<i>F</i> _o) ² + 0.015σ(<i>F</i> _o) ²] ⁻¹
<i>R</i>	0,1165
<i>R</i> _w	0,1274

Таблиця 3

Координати атомів та їх теплові параметри в структурі [Cu₂Cl₂(NH₂C₅H₄N)]

АТОМ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{ізо}
Cu(1)	0,9699(4)	0,1226(6)	0,480(2)	4,5(2)
Cu(2)	0,8557(6)	0,029(1)	-0,000(3)	9,2(4)
Cl(1)	0,9251(7)	0,2118(9)	-0,03(2)	2,0(3)
Cl(2)	0,0997(7)	0,0646(9)	0,488(3)	1,7(3)
N(1)	0,742(2)	0,048(4)	0,05(1)	2(1)
N(2)	0,716(2)	-0,118(3)	-0,151(8)	1(1)
C(1)	0,690(3)	-0,27(4)	0,001(8)	2(1)
C(2)	0,644(3)	0,166(4)	0,34(1)	2(1)
C(3)	0,722(3)	0,144(4)	0,23(1)	3(1)
C(4)	0,582(4)	0,086(5)	0,26(2)	5(2)
C(5)	0,605(3)	-0,009(4)	0,11(1)	1(1)

Результати та їх обговорення. Сполука [Cu₂Cl₂(2-*amp*)] – це поліядерним σ-комплекс, який побудований із нескінченних неорганічних фрагментів (Cu₄Cl₄)_n та координованих на атомі купруму(I) молекул 2-амінопіридину. Перспективна проекція структури комплексу показана на рис. 1.

Центросиметричний неорганічний фрагмент (Cu₄Cl₄)_n містить два кристаллографічно незалежні атоми купруму(I). Атом Cu(2) σ-координується з атомом нітрогену ароматичного ядра молекули 2-амінопіридину на відстані 1,94 (4) Å, тоді як ще три атоми хлору (табл. 4) доповнюють координаційне оточення атома металу до тетраедричного (рис. 2). Інша частина атомів купруму(I) – Cu(1) – формує своє тетраедричне оточення лише з атомів хлору.

У структурі координаційні поліедри атомів Cu(1) і Cu(2) об'єднуються між собою за допомогою ребер у нескінченні неорганічні фрагменти вздовж кристаллографічного напрямку [001]. При цьому, координаційні тетраедри атомів купруму одного і того ж типу сполучаються виключно за допомогою вершин.

Атоми нітрогену аміногрупи молекули органічного ліганду напрямлені в бік атома Cl(2), що вказує на існування внутрішньомолекулярних водневих зв'язків [8] типу N(2)–H···Cl(2) (відстань N(2)···Cl(2) становить 3,38(5) Å). Ці зв'язки поруч з координаційними посилюють утримання горючої органічної молекули з негорючим неорганічним фрагментом (Cu₄Cl₄)_n. Натомість, полімерні фрагменти {[Cu₄Cl₄(2-amp)₂]_n} утримуються в кристалах комплексу слабкими міжмолекулярними зв'язками. Це зумовлює відносно легке зміщення цих фрагментів один стосовно іншого, що пояснює відносну крихкість цих кристалів в напрямку періоду c.

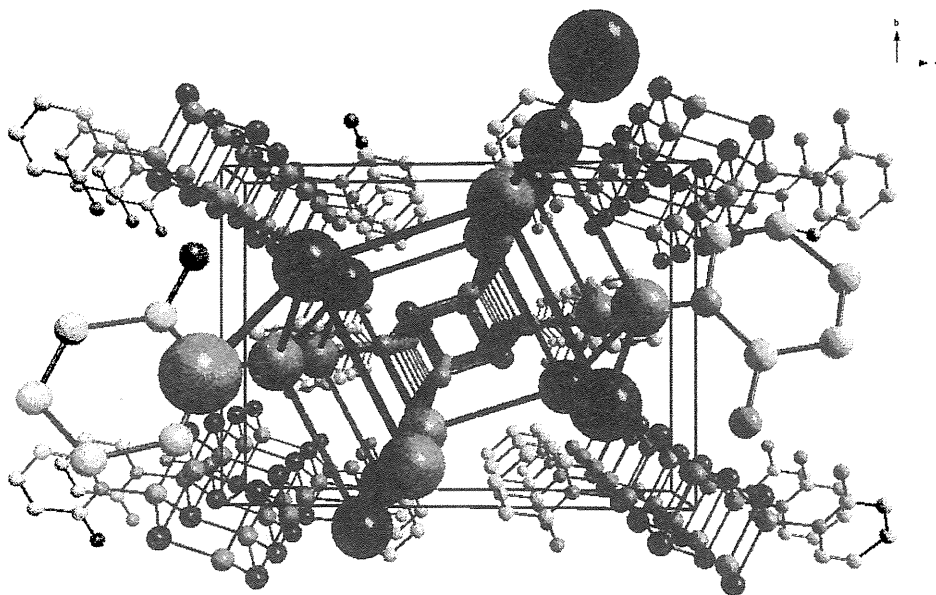


Рис. 1. Проекція структури комплексу [Cu₂Cl₂(NH₂C₅H₄N)] у перспективі

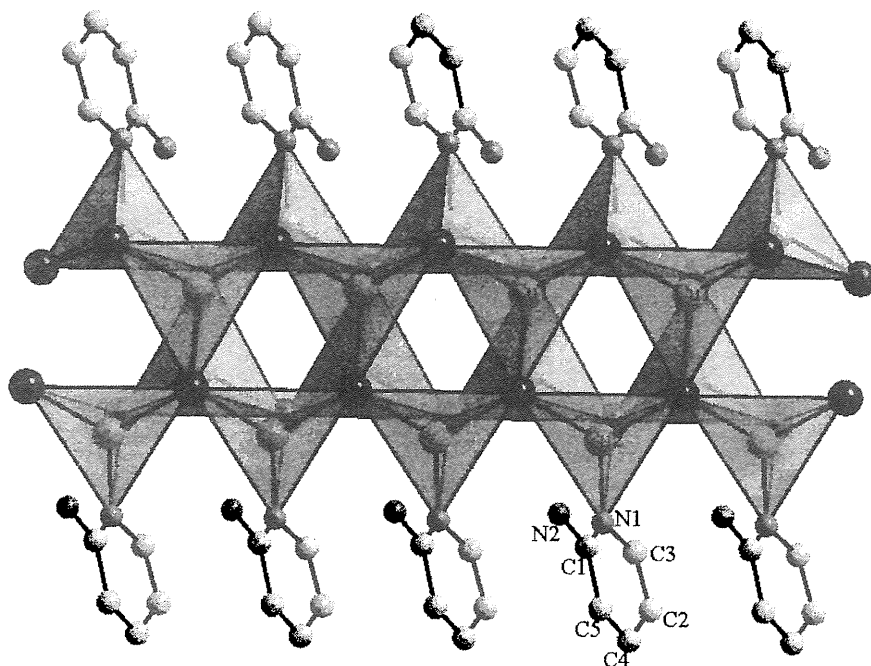


Рис. 2. Будова полімерного ланцюга {[Cu₄Cl₄(NH₂C₅H₄N)₂]_n}

Довжини зв'язків (d) і валентні кути (ω) в структурі $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Кут	$\varphi, \text{град}$
N(1)–Cu(2)	1,94(4)	N(1)–Cu(2)–Cl(2)	108(1)
Cu(2)–Cl(2)	2,43(2)	Cl(2)–Cu(2)–Cl(2)*	108,7(6)
Cu(2)–Cl(2)*	2,29(2)	Cl(2)*–Cu(2)–Cl(1)	107,8(6)
Cu(2)–Cl(1)	2,50(2)	N(1)–Cu(2)–Cl(1)	111(1)
Cu(1)–Cl(1)	2,31(2)	Cl(2)*–Cl(1)–Cu(1)	39,9(3)
Cu(1)–Cl(1)*	2,35(2)	Cl(2)*–Cl(1)*–Cu(1)	38,9(3)
Cu(1)–Cl(2)	2,31(2)	Cl(2)*–Cu(1)–Cl(1)	104,0(5)
Cu(1)–Cl(2)*	2,56(2)	Cl(1)–Cu(1)–Cl(1)*	110,8(5)
N(1)–C(1)	1,29(6)	Cu(2)–N(1)–C(1)	126(3)
C(1)–C(5)	1,49(7)	N(1)–C(1)–N(2)	117(4)
C(5)–C(4)	1,35(7)	C(1)–N(2) ... Cl(2)	107(2)
C(4)–C(2)	1,49(7)		
C(2)–C(3)	1,39(5)		
C(3)–N(1)	1,38(7)		
C(1)–N(2)	1,32(6)		
N(2) ... Cl(2)	3,38(5)		

* – атом, симетрично розмножений за допомогою відповідних елементів симетрії

Варто зазначити, що у раніше досліджених комплексах купруму(I) з піридином та його метил заміщеними похідними [9-11] спостерігається зовсім інший характер побудови структурних фрагментів комплексу. Наприклад у сполуці $[\text{Cu}(\text{py})(\mu_3\text{-Cl})]$ (py – піридин) нескінченні неорганічні фрагменти утворені лише із тетраедрів атома Cu(I) σ -координованого атомом нітрогену. У сполуці $[(\text{Cu})_2(2,4\text{-dimepy})_4(\mu\text{-Cl})_2]$ ($2,4\text{-dimepy}$ – 2,4-диметилпіридин) один атом металу координований уже двома молекулами $2,4\text{-dimepy}$, тоді як два атома хлору виконують місткову функцію, формуючи димерний комплекс [9]. Це пояснюється тим, що структуроформуюча функція аміногрупи в молекулі 2-амінопіридину, у порівнянні з молекулою піридину і її метил заміщеними похідними, більш яскраво виражена, що зумовлено її здатністю утворювати міцні водневі зв'язки N–H...Cl.

Висновки.

- 1) Аналіз процесу комплексоутворення засвідчив, що внаслідок взаємодії купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином утворюється кристалічна ккомплексна сполука $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$, в якій на 1 моль горючої органічної речовини припадає 2 моля негорючої неорганічної солі.
- 2) В кристалічній ґратці цієї сполуки формуються міцні полімерні неорганічні одиниці $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$, кожна з яких за рахунок утворення координаційних σ -зв'язків Cu(I)–N приєднує до себе органічні нітрогенвмісні ліганди; крім того координація 2-амінопіридину на металічному центрі додатково стабілізується утворенням розгалуженої системи водневих зв'язків N–H...Cl.
- 3) Процес зв'язування міцними координаційними зв'язками негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в момент утворення комплексу, можна розглядати як один з механізмів інгібування процесів горіння органічних амінів.

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. *Справочник. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Справ. Изд. В 2 книгах. –М. Химия, 1990.*
4. *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.*
5. *J.B. Hiskey and V.P.Atluri // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. -1988. V. 4. -P. 95-134.*
6. *Патент № 25459А Україна, МКІ С30В 7/12, С30В 7/14. Спосіб одержання монокристалів π -комплексів галогенідів міді(I) / Михалічко Б.М., Миськів М. Г. (Україна); № 95073217; Заявл. 10.07.95; Опубл. 30.10.98; Бюл. № 4. -2 с.*
7. *Аксельруд Л. Г., Гринь Ю. Н., Завалий П. Ю., и др. Пакет программ для структурного анализа кристаллов - CSD. Общие описание. Львов, -1990.*
8. *Desiraju G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering. Interaction without Borders. // Acc. Chem. Res. -2002. Vol. 35. -P. 565-573.*
9. *Dyason J. C., Engelhardt L. M., Healy P. C., Pakawatchai C., White A. H. Bis((μ_2 -Chloro)-bis(2-methylpyridine-N)-copper(I)), bis((μ_2 -Chloro)-bis(2,4-dimethylpyridine-N)-copper(I)) // Inorg.Chem. -1985. Vol. 24. -P. 1950-1957.*
10. *Dyason J. C., Engelhardt L. M., Healy P. C., Pakawatchai C., White A. H. (N-pyridine-chloro-copper(I)) // Inorg. Chem. -1985. Vol. 25. -P. 1945-1951.*
11. *Healy P. C., Kildea J. D., Skelton B. W., White A. H. Catena((μ_2 -Chloro)-(acridine-N)-copper(I), Catena((μ_2 -Chloro)-(2,6-dimethylpyridil-N)-copper(I)) // Aust. J. Chim. -1989. Vol. 42. -P. 115-123.*

УДК 614.844; 614.845

В.М. Баланюк, к.т.н., О.І. Лавренюк, к.т.н. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), О.І. Гарасимюк (ГУ МНСУ в м. Києві), О.Я. Галонько (ДВЛ ГУ МНСУ в Львівській області)

ОСОБЛИВОСТІ ГАСІННЯ ТВЕРДИХ ТА РІДКИХ ГОРЮЧИХ РЕЧОВИН ВОГНЕГАСНИМ АЕРОЗОЛЕМ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ КАЛІЮ

Для в'яснення механізмів гасіння вогнегасними аерозолями на основі солей калію горючих речовин в різних агрегатних станах було проведено досліді по гасінню твердих горючих речовин та горючих рідин. Встановлено, що на час гасіння суттєво впливає швидкість утворення горючих продуктів розкладу та випаровування. Запропоновано використовувати потенціал горючості для більш легкого та надійного визначення вогнегасної концентрації аерозолю.

На даний час вирішення проблем гасіння пожеж в огороженні на початкових стадіях їх виникнення без нанесення вагомої шкоди матеріальним цінностям, які знаходяться в приміщенні, набуває все більшої актуальності. Забезпечення належного стану пожежної безпеки на об'єкті напряму залежить від наявних засобів пожежогасіння на ньому. Останнім часом все частіше при гасінні пожеж застосовують аерозольні засоби. Вогнегасний аерозоль утворюється при згорянні аерозолеутворюючої сполуки (АУС). Так як основним вогнегасним компонентом аерозолю є суміш наддрібних твердих частинок, тому в науковій літературі механізм припинення горіння аерозолями трактується в основному подібно до механізму припинення горіння вогнегасними порошками, які є засобами об'ємного пожежогасіння. Однак в порівнянні з іншими засобами об'ємного пожежогасіння, аерозолеві