

Б. М. Михалічко, д.х.н., доцент, О. М. Щербина, к.фарм.н., доцент, М. Я. Листопад, І. Ю. Гавриш (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), Ю. І. Сливка (Львівський національний університет імені Івана Франка)

ІНГІБУВАННЯ ГОРІННЯ 2-БУТИН-1,4-ДІОЛУ КАЛІЙ І КУПРУМ(I) ХЛОРИДАМИ В π -КОМПЛЕКСІ $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$

Ґрунтуючись на результатах рентгенофазового аналізу та зіставлення кристалографічних характеристик комплексів $NH_4[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ і $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$, кристали яких утворюються в каталітичній системі Ньюленда, вивчена теплотворна спроможність π -комплексу $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$.

Різні хімічні виробництва [1], на яких здійснюються такі промислово важливі процеси, як одержання моновінілацетилену [2], хлоропрену [3], 2-бутин-1,4-діолу [4, 5] тощо, переробляється нафта й газ, функціонують безперервні коксохімічні й металургійні хіміко-технологічні цикли, в пожежному плані є доволі небезпечними [6, 7]. Для зниження ризиків виникнення можливих аварійних ситуацій, пов'язаних з горінням органічних речовин, в тому числі й ненасичених вуглеводнів, Кабінет Міністрів України розробив програму з забезпечення пожежної безпеки на період до 2010 року (постанова КМУ від 01.06.2002 року № 870), яка серед іншого передбачає розроблення новітніх вогнегасних речовин.

Перспективними речовинами для інгібування процесів горіння ненасичених вуглеводнів є галогеніди лужних металів у поєднанні з галогенідами *d*-металів, дія яких заснована на хімічній взаємодії (комплексоутворенні) атома *d*-металу з органічним лігандом [8]. Тому, для кращого розуміння хімічних процесів, які відбуваються в системах, що містять ненасичений вуглеводень, хлориди лужних металів чи амонію та купрум (I) хлорид, розпочато систематичне вивчення взаємодії зазначених солей з органічними речовинами, встановлення складу продуктів цієї взаємодії і, що найважливіше, їхньої будови, оскільки стереохімічні характеристики речовин (тип, енергія і орієнтація в просторі хімічних зв'язків) є основою для встановлення їхніх параметрів горіння.

Мета роботи: вивчення теплотворної спроможності проміжного π -комплексу купрум(I) хлориду з 2-бутин-1,4-діолом складу $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$, що утворюється в системі $MCl - CuCl - NOCH_2C\equiv CCH_2OH - H_2O$ (де M^+ – катіон лужного металу, амонію, органічного аміну [9, 10]) в процесі промислового одержання 2-бутин-1,4-діолу [6, 7].

Метод дослідження: Рентгенофазовий аналіз синтезованого в кристалічному стані π -комплексу $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ та зіставлення його кристалохімічних характеристик з ізоструктурним комплексом $NH_4[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ [11], теплотворна спроможність якого була вивчена раніше квантово-хімічним методом [12].

Експериментальна частина

Синтез кристалів π -комплексу $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$. Кристали комплексу одержували безпосередньою взаємодією купрум(I) хлориду з 2-бутин-1,4-діолом у водному розчині KCl. При температурі $\sim 90^\circ C$ готували насичений водний розчин 0,1 моля KCl (7,45 г), в якому розчиняли 0,1 моля CuCl (9,95 г), після чого додавали 0,1 моля $NOCH_2C\equiv CCH_2OH$ (8,6 г). Після охолодження розчину до кімнатної температури утворились безбарвні кристали призматичного габітусу. Для встановлення його рентгенографічних параметрів, був відібраний монокристал розміром $0,5 \times 0,2 \times 0,3$ мм, який піддавався рентгенівським фотометричним вимірюванням. Комплекс $K[CuCl_2(NOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ кристалізується в ромбічній сингонії (просторова група симетрії *Ibam*; $a = 6,666(2)$, $b = 16,874(6)$, $c = 15,032(4)$ Å, $V = 1691(1)$ Å³ [11]).

Рентгенофазове дослідження. Для ідентифікації усєї кристалічної фази, та для встановлення ізоструктурності синтезованих кристалів з кристалами $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ [11], була виготовлена дифрактограма полікристалічного зразка $\text{K}[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ (рис. 1). Зйомку зразка здійснювали на автоматичному порошковому дифрактометрі HZG-4A ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) по точках в інтервалі кутів $2\theta = 6\div 90^\circ$ з кроком $0,02^\circ$.

Обчислення відстаней між атомними площинами ($d_{\text{експ}}$) за виміряними на дифрактограмі кутами 2θ і уточнення параметрів елементарної комірки ($a = 6,6683(8)$, $b = 16,869(1)$, $c = 15,035(1)$ Å), а також теоретичних міжплощинних відстаней ($d_{\text{обч}}$), обчислених за параметрами елементарної комірки монокристалічного зразка [11], здійснювали за програмами KARTA і LATTIC – складових пакету програм CSD [13]. Обчислену дифрактограму приведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати індексування дифрактограми полікристалічного зразка
 $\text{K}[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$

$d_{\text{експ}}, \text{Å}$	$d_{\text{обч}}, \text{Å}$	$I/I_{\text{макс}}, \%$	h	k	l	$d_{\text{експ}}, \text{Å}$	$d_{\text{обч}}, \text{Å}$	$I/I_{\text{макс}}, \%$	h	k	l
7,5175	7,5160	100	0	0	2	2,0303	2,0308	10	0	8	2
6,2014	6,1998	12	1	1	0	1,9869	1,9865	7	1	2	7
5,6120	5,6121	26	0	2	2	1,9627	1,9628	6	1	6	5
4,2172	4,2185	72	0	4	0	1,9409	1,9411	9	1	7	4
3,7587	3,7580	4	0	0	4	1,8794	1,8790	10	0	0	8
3,7317	3,7316	3	1	3	2	1,8660	1,8663	10	1	8	3
3,6188	3,6183	8	1	2	3	1,8198	1,8199	20	2	7	3
3,4681	3,4685	2	1	4	1	1,8020	1,8017	17	3	5	2
3,4333	3,4329	8	0	2	4	1,7821	1,7823	7	2	8	0
3,3341	3,3330	21	2	0	0	1,7192	1,7188	11	2	3	7
3,1007	3,0999	65	2	2	0	1,6869	1,6874	86	0	10	0
3,0478	3,0469	24	2	0	2	1,6643	1,6640	9	3	5	4
3,0104	3,0109	42	1	5	0	1,6379	1,6379	15	2	7	5
2,8664	2,8657	17	2	2	2	1,6267	1,6279	33	1	9	4
2,8171	2,8126	26	2	3	1	1,6103	1,6104	17	2	8	4
2,8115	2,8123	64	0	6	0	1,5920	1,5918	19	2	5	7
2,6334	2,6340	44	0	6	2	1,5624	1,5624	6	0	6	8
2,6155	2,6152	3	2	4	0	1,5547	1,5550	9	1	10	3
2,6070	2,6065	15	1	2	5	1,5262	1,5260	7	2	4	8
2,5530	2,5535	10	1	6	1	1,5219	1,5219	6	3	8	1
2,5058	2,5053	8	0	0	6	1,4467	1,4466	3	1	7	8
2,4021	2,4017	3	0	2	6	1,4367	1,4369	14	1	10	5
2,3919	2,3913	75	2	2	4	1,4367	1,4337	2	4	6	0
2,2983	2,2982	39	1	4	5	1,4057	1,4042	4	0	12	0
2,2664	2,2669	4	1	7	0	1,3706	1,3702	12	1	12	1
2,2514	2,2515	61	0	6	4	1,3224	1,3222	19	1	2	11
2,2037	2,2030	7	3	1	0	1,3129	1,3126	4	4	1	7
2,1086	2,1092	7	0	8	0	1,2932	1,2931	8	2	8	8

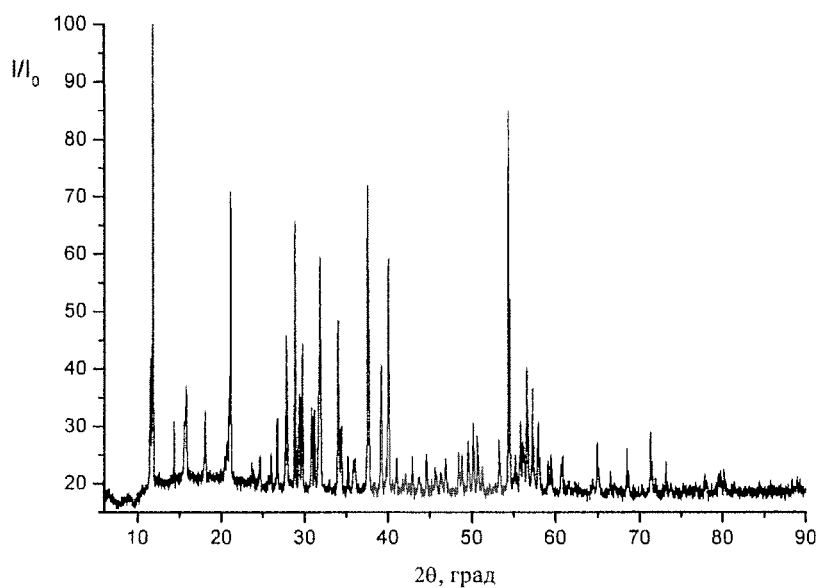


Рис.1. Дифрактограма сполуки $K[CuCl_2(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$

Результати та їх обговорення

Структуру комплексу $K[CuCl_2(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ показано на рис. 2. Кристали цієї сполуки, як і кристали $NH_4[CuCl_2(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$, є аніонним моноядерним π -комплексом, в якому атоми купруму і хлору формують дискретні аніони у вигляді вигнутих частинок $CuCl_2^-$ завдяки π -зв'язуванню з групою $C\equiv C$ молекули 2-бутин-1,4-діолу на відстані $1,887(6)$ Å до середини потрійного карбон-карбонного зв'язку. Дві симетричні частини молекули $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$ в координаційному π -вузлі характеризуються цисоїдною конформацією стосовно одинарних зв'язків $C-C$ (торзійний кут $C(1)\equiv C(1)-C(2)-O$ становить $-4,2^\circ$; валентний кут $C(1)\equiv C(1)-C(2)$, внаслідок π -координації атомом купруму зв'язку $C\equiv C$, відрізняється від розгорнутого і становить 160° . Втім, π -активований на металевому центрі зв'язок $C\equiv C$ не дуже видовжується ($1,228(5)$ Å). Тут координація потрійного зв'язку здійснюється одним атомом $Cu(I)$.

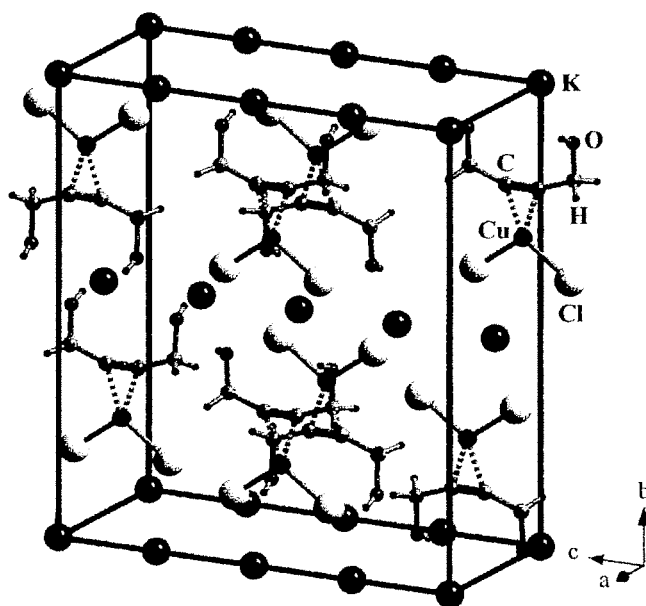


Рис.2. Структура комплексу $K[CuCl_2(HOCH_2C\equiv CCH_2OH)]$ [11]

Отже, в кристалічній ґратці $K[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ формуються плоско-тригональні дискретні аніони $[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]^-$, які мають симетрію площини дзеркального відображення. Катіони K^+ посідають вільний простір між цими аніонами і утримуються там іонною взаємодією $K^+ \dots Cl^-$. Крім цього, в структурі виникають водневі зв'язки типу $Cl \dots H-O$, довжиною 2,50(5) Å, які сполучають дискретні аніони поміж собою, забезпечуючи тим самим виникнення своєрідного аніонного каркасу $\{[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]^-\}_n$ та стабілізуючи структуру в цілому.

Зіставляючи кристалічні структури двох комплексів – $K[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ (I) і $NH_4[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ (II) можна бачити, що за симетрією, кристалографічними й кристалохімічними характеристиками ці комплекси є повними аналогами. Їхня геометрія приведена в табл. 2. Основна відмінність полягає лише у тому, що в II кристалографічні положення (4a і 4c) зайняті атомами нітрогену тетраедричних катіонів NH_4^+ , а в I – сферичними катіонами K^+ .

Цілковита стереохімічна аналогія комплексів I і II дає нам підстави вважати, що й енергетичні характеристики цих комплексів (енергія хімічних зв'язків, розподіл між атомами одиничного негативного заряду комплексного аніона тощо) теж будуть близькими. Тому, ґрунтуючись на результатах квантово-хімічних обчислень, виконаних для комплексу $NH_4[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ [12], можна адекватно охарактеризувати теплотворну спроможність комплексу $K[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$, та зробити для нього певні прогнози стосовно пожежної безпеки.

Таблиця 2

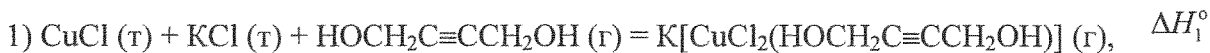
Довжини хімічних зв'язків та валентні кути в ізоструктурних сполуках [11]

$K[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ (I) і $NH_4[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ (II)

Зв'язок	d, Å		Кут	ω, град.	
	I	II		I	II
Cu-Cl, Cl ⁻	2,249(4)	2,245(3)	ClCuCl ⁻	108,2(2)	109,1(1)
Cu-C(1), C(1)'	1,984(6)	1,990(4)	ClCum	125,8(2)	125,4(1)
Cu-m*	1,887(6)	1,893(4)	Cl ⁻ Cum	125,8(2)	125,4(1)
C(1)≡C(1)'	1,228(5)	1,233(5)	C(1)CuC(1)'	36,0(1)	36,1(1)
C(1)-C(2)	1,483(5)	1,479(5)	C(1)C(1)C(2)	160,1(4)	160,8(3)
C(2)-O	1,427(7)	1,428(4)	C(1)C(2)O	110,5(3)	110,1(3)
O-H(1)	0,79(5)	0,81(4)	C(2)OH(1)	116(4)	109(3)
C(2)-H(2)	0,95(3)	0,99(3)	H(2)C(2)H(3)	110(3)	114(3)
C(2)-H(3)	0,92(3)	0,97(4)			
N(1)-H _{N(1)}		0,90(3)			
N(2)-H _{N(2)}		0,90(4)			
Cl...H(1)	2,50(5)	2,39(4)	Cl...H(1)-O	145(5)	156(4)
Cl...H _{N(2)}		2,43(4)	Cl...H _{N(2)} -N(2)		176(4)
O...H _{N(1)}		1,98(3)	O...H _{N(1)} -N(1)		169(3)
O...H _{N(2)}		2,15(4)	O...H _{N(2)} -N(2)		170(3)
K(1)...Cl	3,324(4)				
K(1)...O	2,736(4)				
K(2)...Cl	3,259(4)				
K(2)...O	2,928(4)				

* m – середина зв'язку C≡C.

Беручи до уваги те, що енергія всіх хімічних зв'язків в комплексі $K[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ (КС-I) буде такою самою, як і в $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ (КС-II) ($\sum E_{зв'язків} (КС-II) = 6591,6$ кДж/моль) а $\sum E_{зв'язків} (БД) = 4666,4$ кДж/моль [12], обчислимо стандартну ентальпію реакції утворення КС-I в газоподібному стані, виходячи із купрум(I) хлориду, калій хлориду і 2-бутин-1,4-діолу:



Оскільки [14]

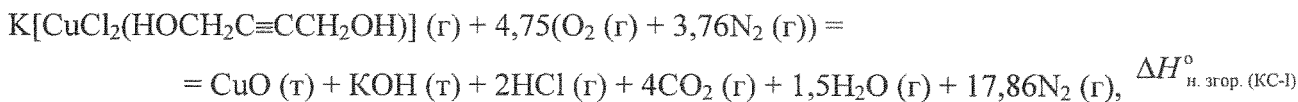


$$\text{то, } \Delta H_1^\circ = (E_{гратки} (CuCl) + E_{гратки} (KCl) + \sum E_{зв'язків} (БД)) - \sum E_{зв'язків} (КС) = -373,2 \text{ кДж}$$

Далі, скориставшись відомими значеннями $\Delta H_{утв. (CuCl)}^\circ$ і $\Delta H_{утв. (KCl)}^\circ$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-134,7$ і $-435,9$ [14], та обчислене в роботі [12] $\Delta H_{утв. (БД)}^\circ = -4,4$ кДж/моль, знайдемо $\Delta H_{утв. (КС-I)}^\circ$:

$$\Delta H_{утв. (КС-I)}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_{утв. (CuCl)}^\circ + \Delta H_{утв. (KCl)}^\circ + \Delta H_{утв. (БД)}^\circ = -948,2 \text{ кДж/моль}$$

Тепер виконаємо термодинамічні обчислення процесу повного згоряння КС-I у повітрі, перебіг якого найвірогідніше відбуватиметься за таким рівнянням реакції:



Оскільки стандартні ентальпії утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HCl і твердих CuO , KOH відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-393,8$, -242 , $-92,4$ і -156 , $-424,7$ [14], то не важко буде обчислити нижчу стандартну ентальпію згоряння ($\Delta H_{н. згор.}^\circ$) та теплотворну спроможність ($Q_{н. згор.}$) КС-I. Результати цих та здійснених в роботі [12] обчислень наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати обчислення нижчої стандартної ентальпії згоряння і теплотворної спроможності газоподібних 2-бутин-1,4-діолу [12], $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ [12] і $K[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$

Речовина	$\Delta H_{н. згор.}^\circ$, кДж/моль	$Q_{н. згор.}$, кДж/кг
$HOCH_2C\equiv CСН_2ОН$	-2296,6	+26704,6
$NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$	-2051,8	+8602,9
$K[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$	-1755,5	+6764,9

Отже, теплотворна спроможність комплексної сполуки $K[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ (г) стосовно вільних молекул 2-бутин-1,4-діолу понижується майже вчетверо, а стосовно комплексу $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ (г) – в 1,3 рази. Така відмінність в параметрах

горіння двох комплексів зумовлена утворенням інших за якісним і кількісним складом продуктів згоряння, що й позначається на теплотворній спроможності цих комплексів. Це, вочевидь, і є причиною посилення інгібуючої дії калій хлориду стосовно амоній хлориду. Втім, основний інгібуючий ефект забезпечується купрум(I) хлоридом, який завдяки π -комплексоутворенню спроможний хімічно зв'язуватися з групою $C\equiv C$ ненасиченої органічної речовини.

Висновок. Поєднання солей KCl і $CuCl$, взятих у мольному співвідношенні 1:1 виявляє доволі ефективну інгібіторну дію стосовно горіння $C\equiv C$ -вмісних органічних сполук (зокрема, 2-бутин-1,4-діолу). Цю суміш солей з успіхом можна використовувати на пожежонебезпечних хімічних виробництвах для зберігання і транспортування ненасичених вуглеводнів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Темкин О. Н., Шестаков Г. К., Трегер Ю. А. *Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология.* – М.: Химия, 1991. – 416 с.
2. Nieuwland J. A., Calcott W. S., Downing F. B. *Acetylene polymers and their derivatives. I. The controlled polymerization of acetylene // J. Amer. Chem. Soc.* –1931. –V. 53, No 11. –P. 4197-4202.
3. Синтез мономеров для производства синтетического каучука. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 252 с.
4. Reppe W. *Chemie und Technik der Acetylen-Druckreaktionen.* – Weinheim. Verlag Chemie, 1952. – 179 s.
5. Fuller D. L., Zors A. O., Weir H. M. *The manufacture of butynediol from acetylene and formaldehyde // OTS-Report PB 80334 US Department of Commerce. Fiat-Report* –1946, No 296.
6. Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П. *Горение и свойства горючих веществ.* – М.: Химия, 1981. – 272 с.
7. *Справочник. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Справ. Изд. В 2-х книгах.* – М.: Химия, 1990.
8. 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.
9. Мыхаличко Б. М., Темки О. Н., Мыськив М. Г. *Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов // Успехи химии.* – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 1042–1070.
10. Темкин О. Н., Флид Р. М. *Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов.* – М. Наука, 1968. – 212 с.
11. Мыхаличко Б. М., Сливка Ю. И., Давыдов В. Н. *π -Комплексы меди(I) с алкиновыми лигандами. Синтез и кристаллическая структура комплексов хлорида меди(I) с 2-бутин-1,4-диолом состава $M[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ ($M = K^+, NH_4^+$) // Координац. химия.* – 2003. – Т. 29, № 10. – С. 796-800.
12. Михаличко Б. М., Щербина О. М., Сливка Ю. І. *π -Комплексоутворення як чинник підвищення пожежної безпеки $C\equiv C$ -вмісних органічних речовин. Квантовохімічний аналіз теплотворної спроможності аніонного купрум(I) хлоридного π -комплексу з 2-бутин-1,4-діолом складу $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ // Пожежна безпека.* – 2006. – № 9. – С. 86-91.
13. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др. *Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание.* – Львов: Изд-во ЛГУ, 1990.
14. Карапетьяну М. Х. *Химическая термодинамика.* – М.: Химия, 1975. –584 с.