

Б. М. Михалічко, д.х.н., доц., О.М. Щербина, к.фарм.н., доц. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

Ю.І. Сливка (Львівський національний університет імені Івана Франка)

π -КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЯК ЧИННИК ПІДВИЩЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ БЕЗПЕЧНОСТІ $C\equiv C$ -ВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН. КВАНТОВОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕПЛОТВОРНОЇ СПРОМОЖНОСТІ АНІОННОГО КУПРУМ(I) ХЛОРИДНОГО π -КОМПЛЕКСУ З 2-БУТИН-1,4-ДІОЛОМ СКЛАДУ $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$

Базуючись на квантовохімічних обчисленнях розподілу зарядів на атомах та енергій хімічних зв'язків вивчена теплотворна спроможність π -комплексу $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ та вільних молекул 2-бутин-1,4-діолу в газоподібному стані.

Процеси π -комплексотворення $C\equiv C$ -вмісних органічних речовин солями $Cu(I)$ [1] цікаві як з практичної [2, 3], так і з теоретичної [4, 5] точок зору, оскільки розвиток уявлень про роль металоорганічних π -комплексів, як інтермедіатів купрокаталітичного перетворення ацетиленів [6], є основою для оптимізації та подальшої безпечної експлуатації промислово важливих процесів одержання моновінілацетилену [7], хлоропрену [8] 2-бутин-1,4-діолу тощо.

Ці хімічні виробництва [3] в пожежному плані є доволі небезпечними [11]. Тому знання основних параметрів пожежної небезпеки хімічних речовин та матеріалів, які утворюються під час хіміко-технологічних циклів та обертаються на виробництвах, будуть корисними при розробці заходів щодо попередження можливих аварійних ситуацій, пов'язаних з горінням ненасичених органічних речовин [12].

Мета роботи: вивчення теплотворної спроможності проміжного π -комплексу купрум (I) хлориду з 2-бутин-1,4-діолом, який утворюється в каталітичній системі Ньюленда ($MCl - CuCl - L - H_2O$, де M^+ – катіони лужних металів, амонію та органічних амінів; $L - C\equiv C$ -вмісний органічний ліганд) [3] в процесі промислового одержання 2-бутин-1,4-діолу [10].

Метод дослідження: квантовохімічний аналіз розподілу ефективних зарядів на атомах та енергії хімічних зв'язків в π -комплексі $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Квантовохімічні обчислення здійснювали напівемпіричним методом самоузгодженого поля лінійної комбінації атомних орбіталей в молекулярні орбіталі (СУП ЛАКО – МО) в наближенні ZINDO/1 [13]. З цією метою будували одиничний фрагмент (див. рис.) виходячи з відомостей про кристалічну структуру π -комплексу $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ [14]. Ефективні заряди на атомах обчислювали без оптимізації одиничного фрагменту. Результати цих обчислень подаються в табл. 1.

Таблиця 1

Розподіл ефективних зарядів на атомах (у е. о. з.)
в структурному фрагменті $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$

Аніон $[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]^-$							
Cu	Cl	C(1)	C(2)	H(1)	H(2)	O	H
-0,10	-0,57	+0,05	+0,12	+0,06	+0,05	-0,39	+0,23
Катіон NH_4^+							
N	H(a)		H(b)		H(c)		H(d)
-0,20	+0,30		+0,30		+0,30		+0,30

Енергії хімічних зв'язків для одиниці $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ та для її окремих фрагментів – $[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^-$, NH_4^+ , $[\text{CuCl}_2]^-$, $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2]$ і для оптимізованої молекули $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$, приведені в табл. 2. Всі обчислення виконували для моделі комплексу в газоподібному стані.

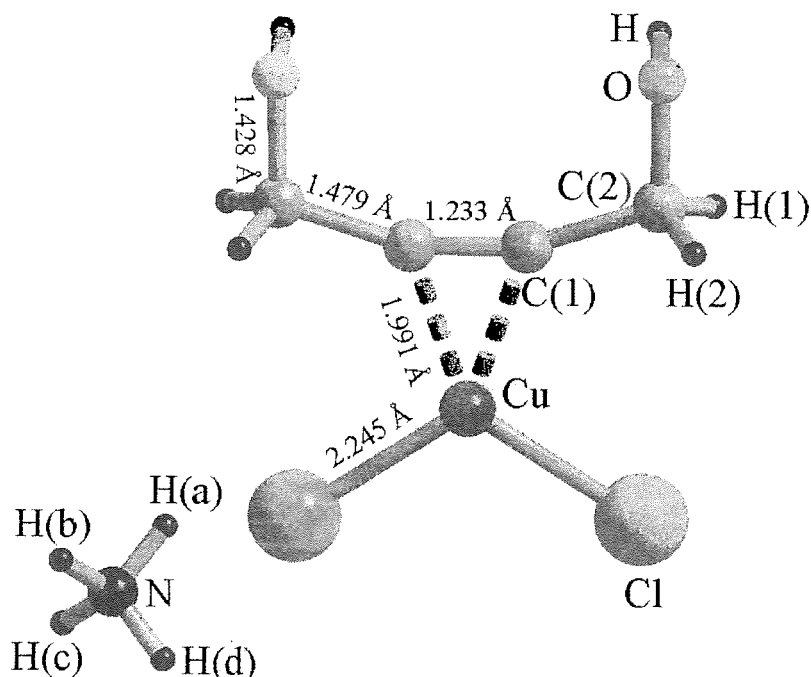


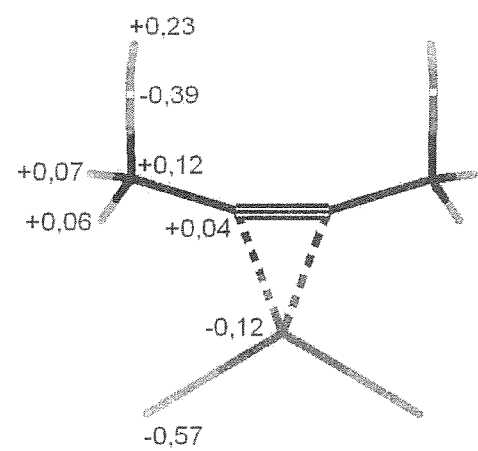
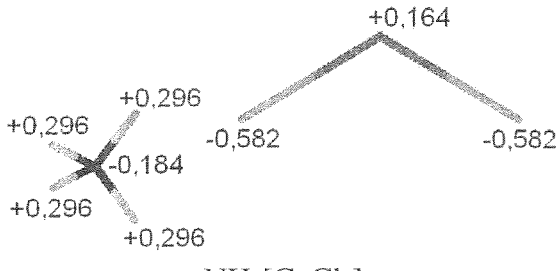
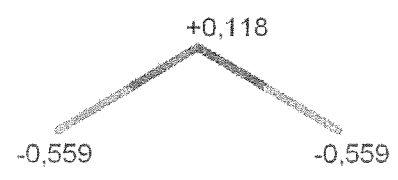
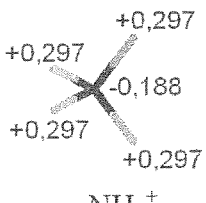
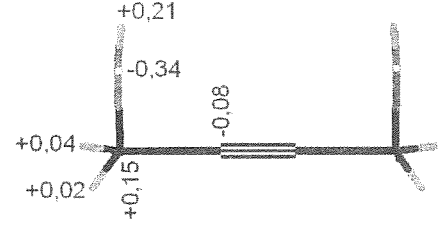
Рис. Структурний фрагмент комплексу $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$

Енергії зв'язків у комплексі $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$ та його окремих фрагментах

Таблиця 2

Структурний фрагмент	Енергія хімічних зв'язків, кДж/моль
<p>$\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$</p>	$4E_{\text{N-H}}$ $4 \times 336,2$ $2E_{\text{Cu-Cl}}$ $2 \times 290,2$ $E_{\text{Cu-III}}$ 65,0 $E_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 765,0 $2E_{\text{C-C}}$ $2 \times 343,0$ $2E_{\text{C-O}}$ $2 \times 376,8$ $2E_{\text{O-H}}$ $2 \times 338,0$ $4E_{\text{C-H}}$ $4 \times 430,2$ $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ 6591,6

(Таблиця 2) закінчення

Структурний фрагмент	Енергія хімічних зв'язків, кДж/моль
 <p>$[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]^-$</p>	$2E_{\text{Cu-Cl}}$ $2 \times 290,2$ $E_{\text{Cu-III}}$ $65,0$ $E_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $765,0$ $2E_{\text{C-C}}$ $2 \times 343,0$ $2E_{\text{C-O}}$ $2 \times 376,8$ $2E_{\text{O-H}}$ $2 \times 338,0$ $4E_{\text{C-H}}$ $4 \times 430,2$ $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ 5246,8
 <p>$\text{NH}_4[\text{CuCl}_2]$</p>	$4E_{\text{N-H}}$ $4 \times 336,2$ $2E_{\text{Cu-Cl}}$ $2 \times 290,2$ $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ 1925,2
 <p>$[\text{CuCl}_2]^-$</p>	$2E_{\text{Cu-Cl}}$ $2 \times 290,2$ $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ 580,4
 <p>NH_4^+</p>	$4E_{\text{N-H}}$ $4 \times 336,2$ $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ 1344,8
 <p>$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (після оптимізації)</p>	$E_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $830,0$ $2E_{\text{C-C}}$ $2 \times 343,0$ $2E_{\text{C-O}}$ $2 \times 376,8$ $2E_{\text{O-H}}$ $2 \times 338,0$ $4E_{\text{C-H}}$ $4 \times 430,2$ $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ 4666,4

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наявність в середині молекули 2-бутин-1,4-діолу групи $C\equiv C$ з системою двох взаємноперпендикулярних π -зв'язків зумовлює появу симетричного аніонного π -комплексу складу $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$, який можна одержати з концентрованих водних розчинів системи Ньюленда в кристалічному стані. З огляду на це цікаво розглянути кристалічну структуру цього комплексу. В кристалічній ґратці $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ формується аніонний фрагмент $CuCl_2^-$ кутової форми (валентний кут $Cl-Cu-Cl$ $109,1(1)^\circ$), атом купруму(I) якого π -зв'язується з алкіноювою групою молекули 2-бутин-1,4-діолу на відстані $Cu(I)-m$ $1,893(4) \text{ \AA}$ (m – середина зв'язку $C\equiv C$). Обидві „половинки” молекули $НОСН_2C\equiv CСН_2ОН$ в симетричному координаційному π -вузлі характеризуються цисоїдною конформацією стосовно одинарних зв'язків $C-C$ (торзійний кут $C\equiv C-C-O$ становить $+4,0^\circ$). Валентний кут $C\equiv C-C$ внаслідок π -координації відрізняється від ідеального (180°) і становить 161° . Решта відстаней координаційного π -вузла показано на рисунку. Отже, в структурі комплексу формуються плоско-тригональні дискретні аніони $[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]^-$, яким властива симетрія площини дзеркального відображення. Катіони NH_4^+ в структурі $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ розміщуються у просторі поміж цими комплексними аніонами.

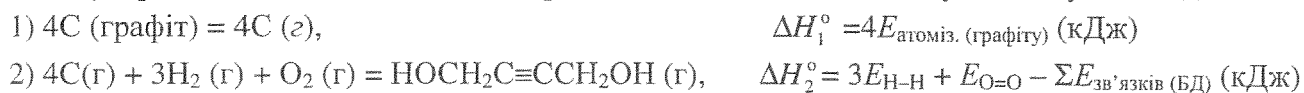
Виконані квантовохімічні обчислення засвідчують, що в координаційному π -вузлі електронна густина зв'язку $C\equiv C$ внаслідок π -зв'язування $Cu(I)-(C\equiv C)$ ефективно зміщується до атома металу. Так, якщо у вільній молекулі 2-бутин-1,4-діолу ефективний заряд (δ) на атомах карбону групи $C\equiv C$ становить $-0,08$ е. о. з., а на атомі $Cu(I)$ вільного аніону $[CuCl_2]^-$ $+0,118$ е. о. з., то у фрагменті $[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]^-$ ефективний заряд на атомах C π -координованої групи $C\equiv C$ змінює свій знак на протилежний і набирає значення $+0,05$ е. о. з., а на атомі $Cu(I)$ – аж $-0,10$ е. о. з. (табл. 2).

Отже, електронна густина групи $C\equiv C$ внаслідок π -координування ефективно стягується на $4s^0$ -орбіталь атома купруму(I) (донорно-акцепторна складова π -зв'язку $M\leftarrow L$), що і є причиною виникнення плоско-тригонального оточення атома $Cu(I)$, замість тетраедричного, властивого більшості σ -комплексів $Cu(I)$ [15]. Натомість, зворотне перенесення електронної густини на розпушувальні π^* -МО зв'язку $C\equiv C$ (дативна складова π -зв'язку $M\rightarrow L$) зумовлює видовження етинільної групи до $1,233(5) \text{ \AA}$.

Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для 2-бутин-1,4-діолу та для досліджуваної комплексної сполуки $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ 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 безпечності цих речовин.

Для визначення цих фізико-хімічних характеристик скористаймося наслідком із закону Гесса, згідно з яким зміна ентальпії хімічної реакції у газовій фазі може бути обчислена за різницею між сумами всіх хімічних зв'язків вихідних реагентів та продуктів реакції.

Процес утворення 2-бутин-1,4-діолу (БД) в стандартних умовах із графіту, молекулярних водню та кисню можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:



Беручи до уваги відомі значення $E_{\text{атоміз. (графіту)}}$, E_{H-H} , $E_{O=O}$ та обчислені значення $\Sigma E_{\text{зв'язків (БД)}}$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 718, 432, 494 [16, 17] та 4666,4, матимемо

$$\Delta H_{\text{утв (БД)}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = (4E_{\text{атоміз. (графіту)}}) + 3E_{H-H} + E_{O=O} - \Sigma E_{\text{зв'язків (БД)}} = -4,4 \text{ кДж/моль}$$

Міркуючи так само, обчислимо стандартну ентальпію реакції утворення комплексної сполуки $NH_4[CuCl_2(НОСН_2C\equiv CСН_2ОН)]$ (КС) в газоподібному стані, виходячи із купрум(I) хлориду, амоній хлориду і 2-бутин-1,4-діолу:

3) $\text{CuCl} (\text{т}) + \text{NH}_4\text{Cl} (\text{т}) + \text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH} (\text{г}) = \text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})] (\text{г}), \quad \Delta H_3^\circ$
 Оскільки [16, 17]

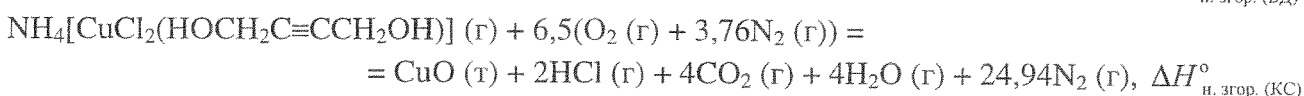
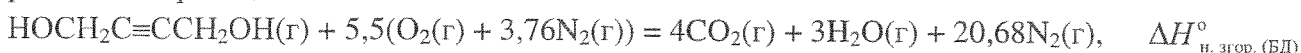


то, $\Delta H_3^\circ = (E_{\text{гратки}} (\text{CuCl}) + E_{\text{гратки}} (\text{NH}_4\text{Cl}) + \Sigma E_{\text{зв'язків}} (\text{БД})) - \Sigma E_{\text{зв'язків}} (\text{КС}) = -376 \text{ кДж}$

Далі, скориставшись відомими значеннями $\Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{CuCl})$ і $\Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{NH}_4\text{Cl})$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-134,7$ і $-314,2$ [16, 17], обчислимо $\Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{КС})$:

$$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{КС}) = \Delta H_3^\circ + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{CuCl}) + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{NH}_4\text{Cl}) + \Delta H_{\text{утв.}}^\circ (\text{БД}) = -832,3 \text{ кДж/моль}$$

Маючи всі необхідні дані, можна виконати термодинамічні обчислення процесів повного згоряння БД та КС у повітрі, перебіг яких найвірогідніше відбуватиметься за такими рівняннями реакцій:



Оскільки стандартні ентальпії утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HCl і твердого CuO відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-393,8$, -242 , $-92,4$ і -156 [16], то неважко буде обчислити нижчу стандартну ентальпію згоряння ($\Delta H_{\text{н. згор.}}^\circ$) та теплотворну спроможність ($Q_{\text{н. згор.}}$) БД і КС. Результати цих обчислень наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати обчислення нижчої стандартної ентальпії згоряння і теплотворної спроможності газоподібних 2-бутин-1,4-діолу та $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$

Речовина	$\Delta H_{\text{н. згор.}}^\circ$, кДж/моль	$Q_{\text{н. згор.}}$, кДж/кг
$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	-2296,6	+26704,6
$\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})]$	-2051,8	+8602,9

Як засвідчують наведені в табл. 3 результати, теплотворна спроможність комплексної сполуки $\text{NH}_4[\text{CuCl}_2(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH})] (\text{г})$ стосовно вільних молекул 2-бутин-1,4-діолу понижується втричі. 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 своєрідна інгібуюча дія амоній і купрум(І) хлоридів – неорганічної складової комплексної сполуки.

Висновок: купрум(І) хлорид та його π -комплекси з $\text{C}\equiv\text{C}$ -вмісними органічними сполуками є перспективними речовинами, які можуть бути використані для підвищення пожежної безпечності ненасичених органічних речовин на хімічних виробництвах, та в справі пожежегасіння при створенні порошкових вогнезагашувальних сумішей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мыхаличко Б. М., Темки О. Н., Мыськив М. Г. Полиядерные комплексы галогенидов меди(І): координационная химия и каталитические превращения алкинов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 1042–1070.
2. Темкин О. Н., Флид Р. М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. – М. Наука, 1968. – 212 с.

3. Темкин О. Н., Шестаков Г. К., Трегер Ю. А. *Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология.* –М. Химия, 1991. – 416 с.
4. Dewar M. J. S. A review of the π -complex theory // *Bull. Soc. Chim. France.* –1951. № 3-4. – P. 71-79.
5. Дьюар М., Догерти Р. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.* –М, Мир, 1977. – 695 с.
6. 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.
7. *Синтез мономеров для производства синтетического каучука.* –Л. Госхимиздат, 1960. – 252 с.
8. Kurtz P. *Über Alken-(1)-ine-(4)* // *Liebigs Ann.* –1962. –B. 568, No 1. – S. 6-20.
9. Reppe W. *Chemie und Technik der Acetylen-Druckreaktionen.* –Weinheim. Verlag Chemie, 1952. – 179 s.
10. 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.
11. Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П. *Горение и свойства горючих веществ.* – М. Химия, 1981. – 272 с.
12. *Справочник. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Справ. Изд. В 2 книгах.* – М. Химия, 1990.
13. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. *Квантовая органическая химия.* –М. Мир, 1967. –379с.
14. Мыхаличко Б. М., Слывка 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-диолами состава $M[CuCl_2(НОСН_2С\equiv ССН_2ОН)]$ ($M = K^+, NH_4^+$) // *Координац. химия.* –2003. – Т. 29, № 10. – С. 796-800.
15. Павлюк О. В., Мыхаличко Б. М., Мыськив М. Г. Структурная химия аллильных и ацетиленовых π -комплексов меди(I) // *Координац. химия.* – 2004. Т. 30, № 3. – С. 172-196.
16. Карапетьянц М. Х. *Химическая термодинамика.* –М. Химия, 1975. – 584 с.
17. Рабинович В. А., Хавин З. Я. *Краткий химический справочник.* – М. Химия, 1991. – 432 с.