

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

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ІНГІБУВАННЯ ГОРІННЯ АНІЛІНУ ХЛОРИДНОКИСЛИМ ВОДНИМ РОЗЧИНОМ КУПРУМ(I) ХЛОРИДУ

Спираючись на результати рентгеноструктурного дослідження кристалічного комплексу $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$ – продукту взаємодії аніліну з хлоридноокислим водним розчином купрум(I) хлориду, здійснено квантово-хімічний аналіз спроможності солей купруму інгібувати горіння нітрогенумісних органічних сполук. Обчислення засвідчили, що хімічна взаємодія (комплексоутворення) негорючої солі купруму з горючим аміном, завдяки виникненню донорно-акцепторних зв'язків $H^+ \leftarrow N$, доволі ефективно знижує горючість нітрогенумісних органічних сполук. Це добре узгоджується з результатами експериментального визначення температур спалаху і займання, проведеного для кристалічного комплексу $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$.

Ключові слова: горючість нітрогенумісних органічних речовин, солі купруму, інгібування горіння, квантово-хімічні обчислення, термохімія, температури спалаху і займання.

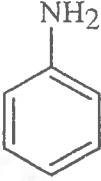
Вступ та постановка завдання. Систематичний пошук нових хімічних речовин, спроможних ефективніше, ніж традиційні засоби пожежогасіння, інгібувати горіння різних класів органічних сполук та комплексне використання цих речовин для зниження горючості нітрогенумісних органічних вуглеводів, що широко використовуються в хімічній промисловості України та інших країн Світу [1], є одним з актуальних завдань пожежної безпеки [2].

Серед перспективних речовин, які б ефективно знижували горючість N-умісних органічних речовин, можуть бути неорганічні солі різних *d*-металів і, зокрема, солі купруму. Вивчення хімічної взаємодії солей купруму з органічними амінами в розчинах [3, 4] засвідчує, що інгібуюча дія таких солей зумовлена, насамперед, процесами комплексоутворення, внаслідок яких між атомами *d*-металу і N виникають міцні координаційні зв'язки $Cu \leftarrow N$ чи $H^+ \leftarrow N$ (завдяки протонуванню амінів в момент комплексоутворення) [5, 6].

Для з'ясування хімізму інгібуючої дії солей купруму на горіння амінів та нітрлів та встановлення кількісних характеристик зниження горючості амінів в присутності солей купруму, нами була здійснена спроба експериментально-обчислювальним шляхом змоделювати взаємодію горючого N-умісного вуглеводню з хлоридноокислим водним розчином $CuCl$ і на основі отриманої інформації здійснити термохімічний аналіз змін енергетичного стану реакційної суміші (Повітря – Амін – $CuCl$ – HCl – H_2O) після взаємодії. Як N-умісний вуглеводень нами був обраний анілін – речовина, що характеризується неабияким тепловмістом [7, 8]. Найважливіші фізико-хімічні та горючі властивості аніліну наведені в табл. 1. Для виконання квантово-хімічних і термохімічних обчислень нам необхідні відомості про стереохімічні параметри продукту взаємодії аніліну з хлоридноокислим водним розчином купрум(I) хлориду. В роботі [9] представлені результати синтезу та рентгеноструктурного аналізу кристалічного продукту цієї взаємодії – аніонного комплексу $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$ (anH^+ – катіон анілінію $(C_6H_5NH_3^+)$).

Мета праці: спираючись на відомості про стехіо- і стереохімію аніонного комплексу $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$, а також вільного аніліну, здійснити квантово-хімічні обчислення енергії хімічних зв'язків і термохімічний аналіз теплотворної спроможності згоряння зазначеного комплексу і вільного аніліну; зіставити отримані результати з результатами експериментального визначення температур спалаху та займання, визначених для кристалічного комплексу $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$.

Фізичні, хімічні та горючі властивості аніліну

Хімічна та графічна формули	$C_6H_5NH_2$, 
Відносна молекулярна маса, а. о. м.	93
Агрегатний стан, зовнішній вигляд	Безбарвна рідина з характерним запахом
Температура топлення, °С	-5,96
Температура кипіння, °С	184,4
Температура спалаху, °С	73 (закритий тигель)
Температура займання, °С	76 (закритий тигель)
Температура самозаймання, °С	493
$\Delta H_{\text{утв. аніліну (р)}}$, кДж/моль	+31,1
$\Delta H_{\text{гор. аніліну (р)}}$, кДж/моль	-3392,15
Розчинність	З більшістю органічних розчинників змішується у будь-яких пропорціях; розчинність у воді: при 20°С – 3,4 г в 100 г розчину
Хімічна небезпека	Реагує із сильними окисниками. Водний розчин має слабо основну реакцію ($pK_b = 9,37$)
Пожежна небезпека	Горюча рідина (концентраційні межі поширення полум'я (φ , %): нижній – 1,3, верхній – 7,5; температурні межі поширення полум'я (t , °С): нижній – +70, верхній – +106); температурна залежність тиску насиченої пари ($p_{\text{нас. пари}}$, кПа) над рідким аніліном в діапазоні температур 35–184°С: $\lg p_{\text{нас. пари}} = 6,04622 - \frac{1457,02}{176,195 + t}$
Вибухонебезпечність	Суміш пари аніліну з повітрям вибухонебезпечна (мінімальний вибухонебезпечний вміст кисню (φ , %): 13,8)

Експериментальна частина. Квантово-хімічні обчислення. Числове моделювання електронної структури комплексу $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$ здійснювали методом квантової хімії за програмою HyperChem professional version 6,03 [10], використовуючи напівемпіричний метод обчислення молекулярних орбіталей в наближенні ZINDO/1 [11]. Для цього генерували кластерний фрагмент $(C_6H_5NH_3)_{12}[Cu_{16}Cl_{28}]$ (рис. 1), виходячи з відомостей про кристалічну структуру аніонного комплексу $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$ [9]. Обчислення здійснювали без оптимізації кластерного фрагменту. Всі обчислення проводили виходячи із припущення, що кластерний фрагмент $(C_6H_5NH_3)_{12}[Cu_{16}Cl_{28}]$ аніонного комплексу (зрештою, як і молекула аніліну) перебувають в пароподібному стані. Визначена сумарна енергія всіх хімічних зв'язків в кластері, а також в оптимізованій молекулі аніліну ($C_6H_5NH_2$) та катіоні анілінію ($C_6H_5NH_3^+$) приведена в табл. 2. Крім того в цій таблиці також подаються результати квантово-хімічних обчислень енергії хімічних зв'язків та літературні відомості про ентальпії утворення деяких молекул простих речовин і хімічних сполук у газоподібному стані [12, 13].

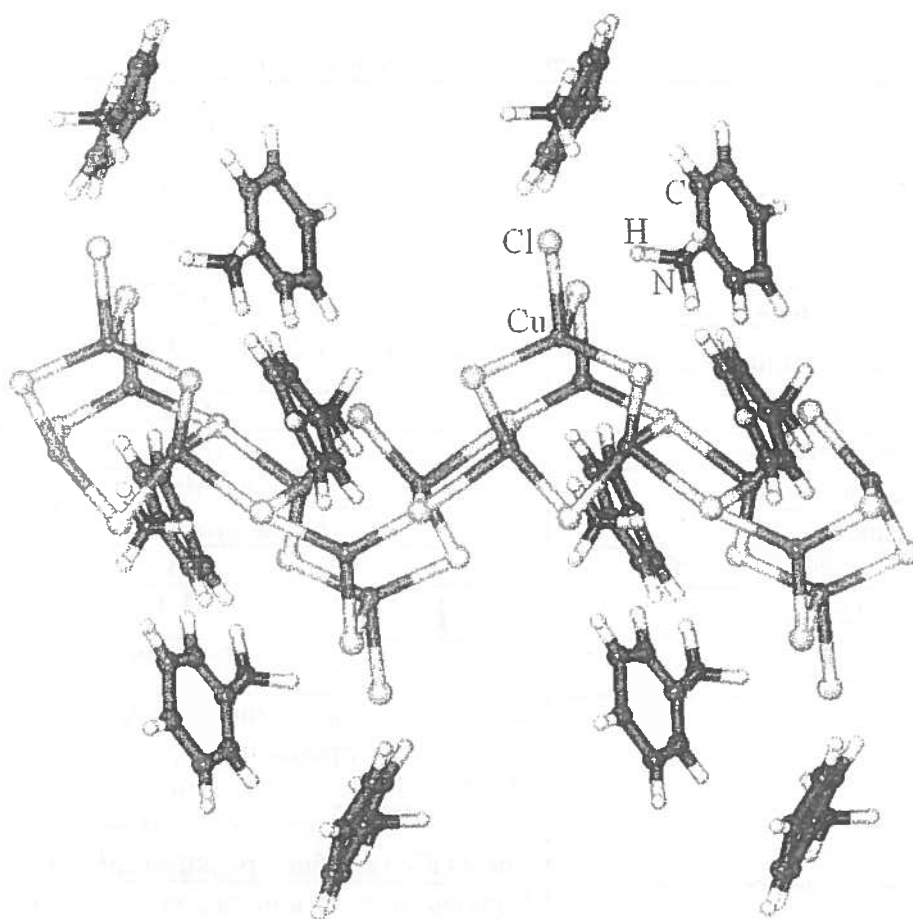


Рис. 1. Кластерний фрагмент $(C_6H_5NH_3)_{12}[Cu_{16}Cl_{28}]$ кристалічної структури анійонного комплексу $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$ [7]

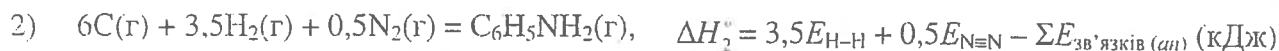
Таблиця 2

Результати квантово-хімічних обчислень енергії хімічних зв'язків в кластері та деяких молекулах, а також літературні відомості про ентальпії утворення деяких молекул в газоподібному стані [12, 13]

№ за пор.	Молекула	Енергія хімічного зв'язку, кДж/моль	$\Delta H_{\text{утв. (г)}}^\circ$, кДж/моль
1	$(C_6H_5NH_3)_{12}[Cu_{16}Cl_{28}]$	86796,8 ($\Sigma E_{\text{зв'язків}}$)	—
2	$C_6H_5NH_2$	6282,8 ($\Sigma E_{\text{зв'язків}}$)	—
3	$C_6H_5NH_3^+$	6500,6 ($\Sigma E_{\text{зв'язків}}$)	—
4	$C(\text{графит}) \rightarrow C(\text{г})$	—	+717,7
5	Cl–Cl	242,36	0
6	H–H	435,57	0
7	$N \equiv N$	944,68	0
8	H–Cl	427,0	-92,2
9	CO_2	—	-393,1
10	H_2O	—	-241,6
11	Cu_2Cl_2	229,4 (Cu–Cl)	-40,1
12	CuO	—	+310,0

Термохімічний аналіз. Горючість досліджуваних речовин оцінювали за їх тепловмістом (стандартними ентальпіями утворення речовин в газоподібному стані) і теплотворною спроможністю [14], які обчислювали за законом Гесса [15].

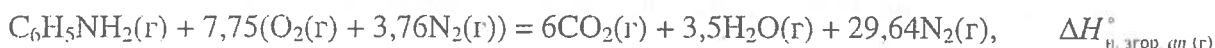
Як засвідчує термохімічний аналіз, утворення молекули аніліну (*an*) в стандартних умовах відбувається у дві стадії, виходячи з графіту, молекулярних водню та азоту:



Зважаючи на значення $E_{\text{атоміз. (графіту)}}$, $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N}\equiv\text{N}}$ і $\Sigma E_{\text{зв'язків (an)}}$ (табл. 2), визначаємо стандартну ентальпію утворення анілінової пари ($\Delta H_{\text{утв. an (г)}}^\circ$):

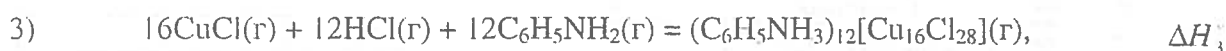
$$\Delta H_{\text{утв. an (г)}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = (6E_{\text{атоміз. (графіту)}} + 3,5E_{\text{H-H}} + 0,5E_{\text{N}\equiv\text{N}}) - \Sigma E_{\text{зв'язків (an)}} = +20,28 \text{ кДж/моль}$$

Це значення $\Delta H_{\text{утв. an (г)}}^\circ$ дає нам змогу виконати термохімічні обчислення цілковитого згоряння анілінової пари у повітрі:



Нижня стандартна ентальпія згоряння аніліну ($\Delta H_{\text{н. згор. an (г)}}^\circ$) склала $-3224,48$ кДж/моль, а в перерахунку на 1 кг речовини, тобто теплотворна спроможність, ($Q_{\text{н. згор. an (г)}}$) $+34671,83$ кДж/кг.

Міркуючи так само обчислимо стандартну ентальпію реакції утворення пароподібного кластерного фрагменту $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$ комплексної сполуки $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$, (ΔH_3°), виходячи з пароподібних $CuCl$, HCl і аніліну:



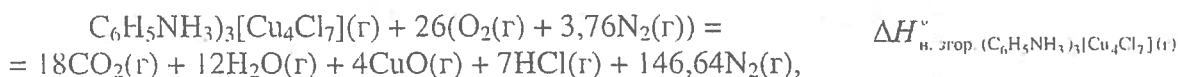
Зважаючи на значення $E_{\text{Cu-Cl}}$, обчисленого для чотиричленного площинного циклу $[Cu_2Cl_2]$, який за даними [12] переважає в парі $CuCl$, а також $E_{\text{H-Cl}}$, $\Sigma E_{\text{зв'язків (an)}}$ і $\Sigma E_{\text{зв'язків (C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]}$ (табл. 2), визначимо ΔH_3° :

$$\Delta H_3^\circ = (16E_{\text{Cu-Cl}} + 12E_{\text{H-Cl}} + 12\Sigma E_{\text{зв'язків (an)}}) - \Sigma E_{\text{зв'язків (C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]} = -2611,28 \text{ кДж}$$

Скориставшись відомими в літературі значеннями $\Delta H_{\text{утв. Cu}_2\text{Cl}_2(\text{г})}^\circ$ [12] і $\Delta H_{\text{утв. HCl(г)}}^\circ$ [13], визначимо стандартну ентальпію утворення кластерного фрагменту $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$ в газоподібному стані ($\Delta H_{\text{утв. (C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7](\text{г})}^\circ$):

$$\Delta H_{\text{утв. (C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7](\text{г})}^\circ = \Delta H_3^\circ + 8\Delta H_{\text{утв. Cu}_2\text{Cl}_2(\text{г})}^\circ + 12\Delta H_{\text{утв. HCl(г)}}^\circ + 12\Delta H_{\text{утв. an (г)}}^\circ = -3795,22 \text{ кДж/моль}$$

Звівши $\Delta H_{\text{утв. (C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7](\text{г})}^\circ$ до одної формульної одиниці комплексу $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$, отримуємо значення $\Delta H_{\text{утв. (C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7](\text{г})}^\circ = -948,81$ кДж/моль, яке дасть нам змогу виконати термохімічні обчислення процесу цілковитого згоряння комплексної сполуки в пароподібному стані у повітрі за реакцією:



Ґрунтуючись на відомих значеннях стандартних ентальпій утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HCl і CuO (табл. 2) [12, 13], обчислимо нижню стандартну ентальпію згоряння

$(\Delta H_{\text{п. згор.}}^{\circ} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7](\text{r}) = -8431,59 \text{ кДж/моль})$ і теплотворну спроможність

$(Q_{\text{п. згор.}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7](\text{r}) = 10747,72 \text{ кДж/кг})$ комплексної сполуки.

Визначення температур спалаху й займання. Для встановлення характеру взаємодії між аніліном і розчиненим CuCl , нами була здійснена спроба дослідним шляхом визначити температуру спалаху і займання кристалів комплексу $(\text{anH})_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$. Кристали комплексу $(\text{anH})_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$ синтезували розчиненням 0,2 моль CuCl (19,8 г) в кип'ячому насиченому водному розчині 0,15 моль аніліну (14,0 г), попередньо відтитрованого хлоридною кислотою до $\text{pH} \approx 3$. Відразу після вистигання реактора утворюються безбарвні кристали досліджуваного комплексу. Ці кристали відокремлювали від покристалізаційного розчину, промивали етиловим спиртом, після чого сушили на повітрі при температурі $\sim 70^\circ\text{C}$. Безпосередньо перед випробуваннями кристалічний комплекс перетирали в порошок у порцеляновій ступі.

Температуру спалаху і займання визначали за трьома зразками, масою по 3 г кожний, на прикладі для визначення температури спалаху у відкритому тиглі, так як це передбачає методика ГОСТ 12.1.044-89 [14]. Під час випробувань нами була також визначена температура топлення кристалів комплексу за значенням затримки приросту температури, яку фіксували при фазовому перетворенні. Результати експерименту приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати експериментального визначення температур топлення, спалаху і займання для кристалічного комплексу $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$

Температура випробування, $^\circ\text{C}$	Спостережувані ефекти	Температура, $^\circ\text{C}$		
		топлення	спалаху	займання
90	топлення	90		
310	спалахування		310	
360 і вище	відмова			—

Обговорення результатів. Дослідження процесу комплексоутворення, що відбувається в системі Повітря – Анілін – CuCl – HCl – H_2O засвідчило, що взаємодія негорючого хлоридно-нікислого водного розчину CuCl з горючим аніліном призводить до утворення фактично важкогорючої комплексної сполуки з вивільненням енергії в ~ 750 кДж на кожен формульний одинокості комплексу складу $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$. Цей енергетичний ефект досягається головним чином через донорування неподіленої електронної пари з $2p_z$ -орбіталі атома нітрогену молекули аніліну на вільну $1s$ -орбіталь катіона H^+ , з утворенням міцного (218 кДж) ковалентного зв'язку $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ (рис. 2).

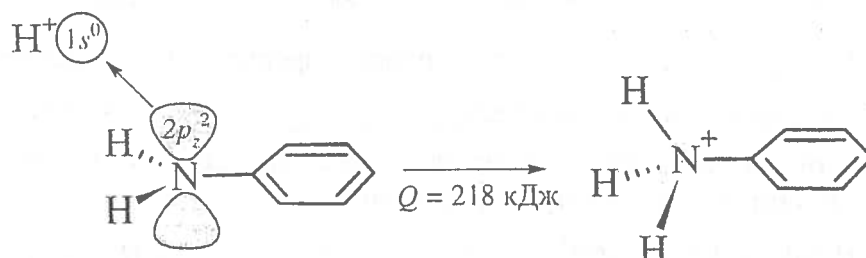


Рис. 2. Схема виникнення донорно-акцепторного зв'язку $\text{H}^+ \leftarrow \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ під час утворення комплексу $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$

Отже, як бачимо, енергія протонування аміногрупи молекули $C_6H_5NH_2$ разом з напрямленою йонною [11] взаємодією $Cu_4Cl_7^{3-} \cdots H \leftarrow NH_2C_6H_5$ здатні суттєво знижувати горючість аніліну. Такий вплив зміни енергетичного стану аніліну в момент утворення комплексу на його горючість добре узгоджується з результатами експерименту та виконаними обчисленнями. Зокрема, термохімічні обчислення показали, що теплотворна спроможність аніонного комплексу $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7](г)$, що перебуває в пароподібному стані, стосовно газоподібних молекул $C_6H_5NH_2(г)$ знижується більш ніж утричі. Експериментальне ж визначення температур спалаху і займання, проведене для кристалічного комплексу, вказує на те, що у зв'язаному стані анілін взагалі перетворюється у практично негорючу речовину. Так, зокрема, температура спалаху аніліну після зв'язування його у комплекс підвищується від $73^\circ C$ (для вільного аніліну) до $310^\circ C$ (для зв'язаного аніліну), тобто після комплексоутворення температура спалаху аніліну зростає більш ніж учетверо, проте температура займання для зв'язаного в комплекс аніліну взагалі відсутня. Причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, які виникають між горючим аніліном і негорючою неорганічною складовою ($CuCl$, HCl і H_2O) комплексу. Щоб зруйнувати ці зв'язки необхідно витратити певну кількість теплової енергії, наприклад, від джерела запалювання. Більше того, щоб з'явилося полум'я необхідно, аби анілін вивільнився зі зв'язаного стану і утворив пароповітряну суміш, в якій концентрація насиченої пари аніліну відповідала б стехіометричному співвідношенню у рівнянні реакції його горіння. Однак, навіть при температурі, що перевищує $360^\circ C$ займання аніліну над розтопленим комплексом не відбувається, що вказує на недостатню для полум'яного горіння концентрацію пари аніліну в реакційній суміші. Якраз в цьому і проявляється інгібуюча дія розчинів солей *d*-металів на горіння органічних амінів. Стосовно ж аніліну ефект гальмування його горіння, після внесення в пароповітряну суміш хлоридноокислого водного розчину купрум(I) хлориду, досягатиметься головню за рахунок зміщення усталеної при температурі займання аніліну ($76^\circ C$) рівноваги *рідкий анілін* \leftrightarrow *насичена пара аніліну* в бік стрімкого зниження концентрації насиченої пари до значень, якими характеризують ділянку безпечних концентрацій і де полум'яне горіння вже не буде можливим.

З огляду на сказане видається вкрай важливим встановлення мінімальної кількості розчину купрум(I) хлориду, потрібного для гальмування реакції горіння аніліну, яке відбувається за шойно описаним механізмом. Для проведення цих обчислень необхідна інформація про температурну залежність тиску насиченої пари над рідким аніліном [7] і розчинність $CuCl$ в хлоридноокислому водному розчині [16]. В табл. 1. наведена залежність, якою описується температурна крива тиску насиченої пари над рідким аніліном. Відповідно до неї анілін, в близьких до температури займання ($\sim 84^\circ C$) умовах, випаровуючись з поверхні 1 дм^2 у замкнуту посудину об'ємом 1 дм^3 , створить пароповітряну суміш, в якій мольне співвідношення $V_{\text{анілін}} : V_{\text{кисень}}$ (0,0009:0,007) точно відповідатиме стехіометрії реакції горіння аніліну. Для кількісного зв'язування цих 0,0009 моль пароподібного аніліну потрібно всього 0,0003 моль розчиненого у воді комплексу $H_3[Cu_4Cl_7]$, що відповідає 0,4 г 40% водного розчину комплексу $H_3[Cu_4Cl_7]$. Його готують розчиненням 484 г $CuCl$ в 1 л 12,5% розчину HCl , нагрітого до температури $\sim 80^\circ C$. Таким чином теоретична мінімальна витрата вогнегасного засобу (40% водного розчину комплексу $H_3[Cu_4Cl_7]$), необхідного для зниження концентрації насиченої пари аніліну до того рівня, при якому полум'яного горіння вже не буде, становить $\sim 0,05 \text{ кг/м}^2$.

Висновки. Процеси комплексоутворення, вивчені на прикладі взаємодії аніліну з хлоридноокислим водним розчином $CuCl$, з успіхом можна використовувати для підвищення пожежної безпеки хімічних виробництв, зокрема, для зберігання й транспортування нітрогену-місних вуглеводнів, які беруть участь в різноманітних хіміко-технологічних циклах. Окрім того на практиці солі купруму і солі інших *d*-металів можна використовувати для створення аерозольних вогнегасних розчинів, здатних ефективно призупиняти поширення полум'я під час горіння органічних амінів і нітрilів, або в розчині при пінному пожежогасінні для надання пінам відповідних інгібуючих властивостей, як антипірени тощо.

Список літератури:

1. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. – М.: Химия, 1991. – 416 с.
2. Постанова КМУ № 508 від 26.07.1994 р. „Про заходи щодо виконання Закону України „Про пожежну безпеку” ”.
3. Годованець Н.М., Межерицька Ю.В., Михалічко Б.М., Щербина О.М., Сливка Ю.І. Пошук інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Cu(I): Синтез та кристалічна структура $[Cu_2Cl_2(NH_2C_5H_4N)]$ // Пожежна безпека. –2008. –№ 12. – С. 55-60.
4. Годованець Н. М., Михалічко Б. М., Щербина О. М. Утворення комплексу $[(NH_2C_4H_8NH_2)]CuCl_3$ в системі CuCl-піперазин-HCl як ефективний чинник інгібування горіння органічних амінів // Пожежна безпека. –2009. –№ 14. – С. 84-91.
5. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксицидных смол / Г. И. Ксандопуло, С. П. Чувашева, К. М. Гибов // Материалы совещ. “Механизм ингибирования цепных газовых реакций”. –Алма-Ата, 1971. – С. 229-235.
6. Стереохімічний та термохімічний аналіз сполук купрум(І) як основа пошуку ефективних інгібіторів горіння органічних речовин / Н. М. Годованець, О. М. Щербина, О. В. Меньшикова, Б. М. Михалічко // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Пожежна безпека-2007». –Черкаси, 2007. –С. 36-37.
7. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник / под ред.: А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко. – М.: Химия, 1990. – Ч. 1. – 496 с; 1990. – Ч. 2. – 388 с.
8. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.
9. Мыхаличко Б.М., Мыськив М.Г. Структурный аспект взаимодействия хлорида меди(І) с пропаргильовым спиртом в водном растворе хлорида анилина // Журнал структурной химии. – 1999. – № 6. – С. 1160-1171.
10. HyperChem professional version 6.03. Practical Guide. Hypercube, Inc. – 1996. – 350 p. <http://www.hyper.com>
11. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967. –379 с.
12. Pankratz L. B. Thermodynamic properties of halides. –Washington: U.S. Dept. Interior, 1984. – 826 p.
13. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. –584 с.
14. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
15. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи. –К.: Знання, 2009. –548 с.
16. Мыхаличко Б.М., Темкин 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.

Н.Н.Годованец, Б. М. Мыхаличко, д-р хим. наук, профессор, О. Н. Щербина, канд. фарм. наук, доцент (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ АНИЛИНА СОЛЯНОКИСЛЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА МЕДИ(І)

Основываясь на результатах рентгеноструктурного исследования кристаллического комплекса $(C_6H_5NH_2)_3[Cu_4Cl_7]$ – продукта взаимодействия анилина с солянокислым водным раствором хлорида меди(І), осуществлен квантово-химический анализ способности солей меди ингибировать горение азотсодержащих органических соединений. Расчеты показали, что химическое взаимодействие (комплексобразование) негорючей соли меди с горючим амином, благодаря образованию донорно-акцепторных связей $H^+ \leftarrow N$, весьма эффективно снижает горючесть азотсодержащих органических соединений. Это хорошо согласуется с

результатами опытного определения температур вспышки и воспламенения, проведенного для кристаллов комплекса $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$.

Ключевые слова: горючесть азотсодержащих органических веществ, соли меди, ингибирование горения, квантово-химические расчеты, термохимия, температуры вспышки и воспламенения

N.M. Godovanets, B.M. Mykhalichko, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor, O.M. Shcherbyna, Candidate of Sciences (Pharmacy), Assistant Professor (Lviv State University of Vital Activity Safety)

QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF INHIBITION BURNING OF ANILINE BY A HYDROCHLORIDE WATER SOLUTION OF COPPER(I) CHLORIDE

Being based on results X-ray diffraction research of the crystal complex $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$ – a product of interaction of aniline with a hydrochloride water solution of copper(I) chloride, the quantum-chemical analysis of ability of salts of copper of inhibition burning nitrogen-containing organic compounds is carried out. The calculations have shown, that chemical interaction (the complexing) non-combustible salt of copper with combustible amine due to the formation of $H^+ \leftarrow N$ donor-acceptor connection, rather effectively reduces combustibility nitrogen-containing organic compounds. It will well be coordinated with the results of experimental observation of temperatures of flare and ignition which has been done for $(C_6H_5NH_3)_3[Cu_4Cl_7]$ crystal complex.

Key words: combustibility of nitrogen-containing organic substances, copper salt, burning inhibition, quantum-chemical calculations, thermo-chemistry, temperatures of flare and ignition

