

О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4509-2896> – О. І. Лавренюк

<https://orcid.org/0000-0002-5583-9992> – Б. М. Михалічко

 olaw@ukr.net

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ КУПРУМ(II)-АМІННИХ КОМПЛЕКСІВ З МЕТОЮ ЗАСТОСУВАННЯ ЇХ ЯК АНТИПІРЕНИ-ЗАТВЕРДНИКИ В ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЯХ

Вступ. В останні роки зростає інтерес до металовмісних антипіренів, які запропоновано використовувати для зниження пожежної небезпеки полімерів, зокрема композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Вкрай перспективними при створенні епоксидних композицій із зниженою пожежною небезпекою та регулюванні їхніх характеристик є комплексні сполуки металів. Такі антипірени можуть утворювати стабільні оксиди металів, які стають частиною карбонізованого залишку під час горіння, а також каталізувати розкладання полімеру в напрямку збільшення виходу карбонізованого залишку, який перешкоджає подальшому контакту між полімерним матеріалом та полум'ям. Ба більше, токсичні проміжні ароматичні сполуки і похідні бензену, які є основною складовою диму, в присутності металовмісних антипіренів можуть перетворюватися у більш стабільні вуглеводневі чи поліароматичні сполуки, що призводить до зниження димовиділення. Помітний ефект від застосування реакційноздатних металовмісних антипіренів проявляється навіть при невеликому їх вмісті в полімері.

Мета. Розробити ефективну технологію отримання хелатних купрум(II)-амінних комплексів, встановити їх будову, що дасть змогу спрогнозувати доцільність їх використання як антипірени-затвердники епоксидних композицій.

Методи. Розробка ефективної технології синтезу хелатних купрум(II)-амінних комплексів включала емпіричний підбір співвідношення вихідних компонентів, метод їх попередньої обробки, а також визначення оптимальної температури та тривалості реакції. Для встановлення взаємозв'язку між просторовою будовою синтезованих купрум(II)-амінних комплексів та їх фізико-хімічними властивостями, досліджували кристалічну структуру хелатних комплексів за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Результати. Купрум(II)-амінні комплекси синтезували шляхом прямої взаємодії відповідної солі Cu(II) з *рера*, затвердником епоксидних смол. Утворення якісних придатних для рентгеноструктурного аналізу кристалів комплексу відбувалося після витримки суміші солі з аміном впродовж декількох днів за кімнатної температури. Вивчено хімічний склад, будову та кристалографічні параметри синтезованих хелатних купрум(II)-амінних комплексів.

Висновки. Завдяки ефективній технології отримано низку хелатних купрум(II)-амінних комплексів. Встановлено, що в молекулах комплексів атом Cu(II) утворює міцні координаційні σ-зв'язки з атомами N амінних лігандів. Виявлено, що купрум(II)-амінні комплекси водночас можуть виступати як в ролі затвердників епоксидних смол, так і антипіренів. Міцність утримування аміну в комплексі є вирішальним чинником стійкості до займання та горіння полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II)-амінними комплексами.

Ключові слова: антипірен-затвердник, купрум(II)-амінні комплекси, зниження горючості епоксидних композицій.

О. І. Lavreniuk, B. M. Mykhalichko
 Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

TECHNOLOGY FOR THE PREPARATION OF COPPER(II)-AMINE COMPLEXES FOR THEIR APPLICATION AS ANTI-FIRE CURRENT IN EPOXY COMPOSITIONS

Introduction. In recent years, there has been a growing interest in metal-containing flame retardants, which are suggested to be used in reducing the fire hazard of polymers, particularly composite materials based on epoxy resins. Complex metal compounds are highly promising for creating epoxy compositions with reduced fire hazard and regulating their characteristics.

Such flame retardants can form stable metal oxides that become part of the carbonized residue during combustion, as well as catalyze polymer decomposition in the direction of increasing the yield of carbonized residue, which prevents further contact between the polymer material and the flame. Moreover, toxic intermediate aromatic compounds and benzene derivatives, which are the main components of smoke, can be converted into more stable hydrocarbon or polyaromatic compounds in the presence of metal-containing flame retardants, which leads to a decrease in smoke emission. A noticeable effect from the use of reactive metal-containing flame retardants is manifested even with a small content of them in the polymer.

Aim. To develop an effective technology for the preparation of chelated copper (II)-amine complexes, to establish their structure, which will make it possible to predict the feasibility of their use as flame retardants for epoxy compositions.

Methods. The development of an effective technology for the synthesis of chelated copper (II)-amine complexes included empirical selection of the ratio of the starting components, the method of their pretreatment, and the determination of the optimal temperature and duration of the reaction. To establish the relationship between the spatial structure of the synthesized copper (II)-amine complexes and their physicochemical properties, the crystal structure of the chelated complexes was studied by X-ray crystallography.

Results. The copper (II)-amine complexes were synthesized by direct interaction of the corresponding Cu (II) salt with PEPA, a hardener of epoxy resins. The formation of high-quality crystals suitable for X-ray crystallographic analysis occurred after the mixture of salt and amine was kept at room temperature for several days. The chemical composition, structure, and crystallographic parameters of the synthesized chelated copper (II)-amine complexes were studied.

Conclusions. A series of chelated copper (II)-amine complexes have been synthesized using an efficient technology. It was found that in the molecules of the complexes, the Cu (II) atom forms strong coordination σ -bonds with the atoms of the N amine ligands. It has been found that copper (II)-amine complexes can simultaneously act as both epoxy resin hardeners and flame retardants. The strength of the amine retention in the complex is a crucial factor in the resistance to ignition and combustion of polymeric materials based on the epoxy amine compositions modified with copper (II)-amine complexes.

Keywords: flame retardant hardener, copper (II)-amine complexes, reduction of flammability of epoxy compositions.

Постановка проблеми. В останні роки зростає інтерес до металовмісних антипіренів, які запропоновано використовувати для зниження горючості полімерів, зокрема епоксидних композиційних матеріалів. Серед різноманітних представників сполук цієї групи найбільш поширеними є оксиди, солі та гідроксиди лужних та лужноземельних металів. Перевагами їх застосування є невисока вартість, низькі токсичність та димоутворювальна здатність. Проте вони ефективні лише при високому вмісті, приблизно 50-70%, в полімері. А це, зазвичай, негативно позначається на технологічних та механічних властивостях композитів. Окрім того такі антипірени лише механічно змішуються з полімером, виконуючи роль інертних добавок. Вони схильні мігрувати на поверхню полімеру, що також може негативно впливати на його експлуатаційні властивості [1].

Дедалі перспективнішими при створенні епоксидних композицій із зниженою пожежною небезпекою та регулюванні їхніх характеристик є комплексні сполуки металів. Як відомо, металовмісні антипірени можуть утворювати стабільні оксиди металів, які стають частиною карбонізованого залишку під час горіння. За високих температур ці антипірени каталізують процес розкладання полімеру в напрямку збільшення виходу карбонізованого залишку, який перешкоджає подальшому контакту між полімерним матеріалом та полум'ям. Ба більше, токсичні проміжні ароматичні сполуки і похідні бензену, які є основною складовою диму, в присутності металовмісних антипіренів можуть перетворюватися у більш стабільні вуглеводневі чи

поліароматичні сполуки, що призводить до зниження димовиділення. Помітний ефект від застосування реакційноздатних металовмісних антипіренів проявляється навіть при невеликому їх вмісті в полімері [2].

Отже, отримання нових металокомплексів, вивчення їх властивостей та виявлення перспективності їх застосування як антипірени для зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій є доволі актуальним напрямком наукових досліджень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій присвячених вивченню особливостей кристалічної та електронної будови солей Cu(II), структурних характеристик комплексних сполук Cu(II) з органічними амінами [3, 4] вказує на те, що солі купруму(II) при взаємодії з нітрогеновмісними органічними речовинами проявляють високу реакційну здатність. З електронної структури $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9 4p^0$ видно, що зовнішній електронний оболонці атомів Cu^{2+} є одна s та три p вільні атомні орбіталі. Саме завдяки цьому солі Cu(II) є ефективними електронними акцепторами.

Аналіз електронної будови атома N $1s^2 2s^2 2p^3$ в органічних амінах свідчить про наявність у нього неподіленої пари електронів на 2s орбіталі. Це зумовлює високу хімічну спорідненість акцепторних атомів купруму в неорганічних солях із донорними атомами нітрогену органічних амінів. У результаті атоми N можуть утворювати міцні донорно-акцепторні σ -зв'язки з атомом Cu та йоном H^+ . Тому було спрогнозовано можливість взаємодії солей Cu(II) та аміних затвердників епоксидних смол з утворенням комплексних сполук, які надалі могли би

бути використані як багатофункціональні антипіренізатвердники.

У світовій літературі висвітлено поодинокі спроби використання комплексних сполук Cu(II) для зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій. Так, в роботі [5] внаслідок координації купрум(II) хлориду та імідазолу на основі фосфору отримано комплекс Cu-DA, який був використаний як багатофункціональний латентний затвердник епоксидних смол. Після затверднення отриманий реактопласт мав високу температуру склування 160,9°C і підвищену густоту зшивання, що вказує на високу термічну стабільність. При вмісті Cu-DA 17,4% мас. епоксиолімер мав високий кисневий індекс 37,8% і рейтинг V-0 за UL-94, що вказує на задовільну вогнестійкість. Крім того, порівняно з немодифікованою композицією загальне димотворення і максимальна густина диму композиції з вмістом Cu-DA зменшилися приблизно на 28,4% і 25,8% відповідно.

Внаслідок хімічної модифікації поверхні були отримані модифіковані амонійними поліфосфатами комплекси Cu(II) (BAPP-Cu) та використані як багатофункціональні добавки для поліпшення властивостей покриттів на основі епоксидних смол [6]. Зокрема встановлено, що синтезований комплекс як агент сумісного затверднення сприяє реакції структурування епоксидних смол та підвищує міжфазову сумісність між наповнювачем та епоксидною матрицею. Також BAPP-Cu сприяє покращенню механічних та теплоізоляційних характеристик епоксиолімерів. Важливо, що використання BAPP-Cu призводить до підвищення пожежної безпеки епоксидних покриттів. Максимальні значення швидкості виділення тепла та швидкості утворення чадного газу полімеру при вмісті 6% мас. BAPP-Cu зменшуються на 35,6% і 46,2% відповідно порівняно з немодифікованим полімером.

Внаслідок реакцій заміщення та конденсації отримано новий тип фосфор-нітрогневмісної дигідросполуки, дифеніловий естер фосфатної кислоти 4-(1H-бензоімідазол-2-іл)-феніловий естер, який використано як органічну функціональну групу в реакції з купрум(II) ацетат гідратом для синтезу бензімідазольного комплексу купруму(II) PBIm-Cu [7]. Епоксиолімер з вмістом PBIm-Cu 7% мас. при випробуванні у вертикальному положенні відповідав вимогам рейтингу V-1 за UL-94, а його кисневий індекс становив 31,6%. Крім того, порівняно з немодифікованим полімером, максимальна швидкість тепловиділення, загальна швидкість тепловиділення і загальна швидкість димовиділення знижувалися на 64%, 41% і 43% відповідно, а вміст карбонізованого залишку сягав 26,7%. Результати досліджень показали, що

поверхня карбонізованого шару після згоряння PBIm-Cu-вмісного полімеру була гладкою, суцільною та щільною.

Мета роботи. Розробити ефективну технологію отримання хелатних купрум(II)-амінних комплексів, встановити їх будову, що дасть змогу спрогнозувати доцільність їх використання як антипірени-затвердники епоксидних композицій.

Експериментальна частина. Під час вибору солей Cu(II) для отримання хелатних комплексів було детально проаналізовано доступність, вартість, а також можливий токсичний, мутагенний, канцерогенний чи інший шкідливий вплив на живі організми та довкілля не лише вихідних речовин, а й продуктів їх термоокисної деструкції та згоряння. Тому в роботі використали такі поширені солі Cu(II): мідний купорос, малахіт, купрум(II) хлорид та купрум(II) гексафлуорсилікат. Як потенційний полідентатний ліганд, який одночасно може хелатувати атоми перехідних металів, а саме Cu(II), та виступати затвердником епоксидних смол, обрали поліетиленполіамін (*пера* – $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_n\text{H}$), до складу якого входять етилендіамін (*eda*), діетилентриамін (*deta*) та триетилтетраамін (*teta*).

Синтез купрум(II)-амінних комплексів ґрунтувався на високій хімічній спорідненості донорних атомів N органічних амінів та акцепторних атомів Cu, а також на здатності атома N утворювати міцні донорно-акцепторні σ -зв'язки з атомом Cu та йоном H^+ . Розробка ефективної технології синтезу хелатних купрум(II)-амінних комплексів включала емпіричний підбір співвідношення вихідних компонентів, метод їх попередньої обробки, а також визначення оптимальної температури та тривалості реакції [8-11].

Для встановлення взаємозв'язку між простою будовою синтезованих купрум(II)-амінних комплексів та їх фізико-хімічними властивостями, а саме спроможністю утруднювати займання епоксиолімерів, досліджували кристалічну структуру хелатних комплексів за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Попередню оцінку якості отриманих монокристалів усіх отриманих комплексів проводили за методом Лауе. В результаті було відібрано якісні монокристали для вимірювань на монокристальному дифрактометрі, що дало змогу визначити координати атомів в елементарній комірці [12].

Виклад основного матеріалу. Хелатний комплекс $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (аква-(діетилентриамін)-купрум(II) сульфат моногідрат) синтезували шляхом безпосередньої взаємодії мідного купоросу з *пера*. Для цього кристалічний купрум(II) сульфат пентагідрат, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, висушували в термошафі при 250–260°C до повного видалення кристалізаційно зв'язаної води. Процес дегідратації

супроводжувався перетворенням світло-синіх кристалів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на білий дрібнокристалічний безводний CuSO_4 . Далі в порцелянову ступку вносили 1,25 г (5 ммоль) CuSO_4 та 1 мл *пера*, після чого ретельно перетирали речовини в ступці, що призвело до утворення однорідної суспензії синьо-фіолетового кольору. Через декілька днів витримки суспензії за кімнатної температури спостерігали утворення кристалів $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синьо-фіолетового кольору (рис. 1).

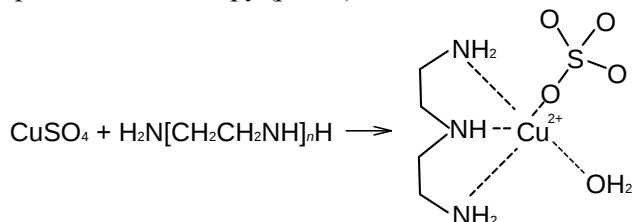


Рисунок 1 – Схема синтезу хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (аква-(діетилентриамін)-купрум(II) сульфат моногідрат)

Хелатний комплекс $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ди(аквакарбонат)-біс(діетилентри-амін-купрум(II)) гексагідрат) синтезували шляхом безпосередньої взаємодії малахіту з *пера*. Для цього в порцелянову ступку вносили 2,21 г (0,01 моль) кристалічного $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, 0,5 мл (0,005 моль) *пера* та невелику кількість води. Отриману суміш ретельно перетирали, в результаті чого утворилася однорідна рідка темно-синя суспензія, яку залишали за кімнатної температури на кілька днів до формування дрібнокристалічної фази. Після цього у воді розчиняли дрібні кристали та відфільтровували нерозчинний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Кристали $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ темно-синього кольору були виділені з фільтрату шляхом випаровування розчинника (рис. 2).

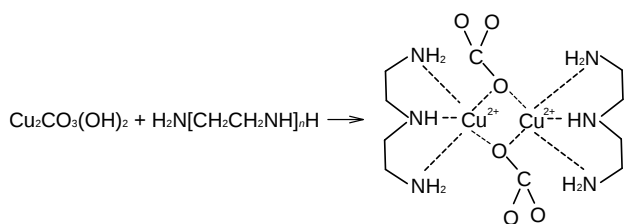


Рисунок 2 – Схема синтезу хелатного комплексу $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ди(аквакарбонат)-біс(діетилентриамін-купрум(II)) гексагідрат)

Хелатний комплекс $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ ((етилендіамін)-(діетилентриамін)-купрум(II) гексафлуорсилікат) синтезували шляхом прямої взаємодії безводного CuSiF_6 з *пера*. Спочатку внаслідок безпосередньої взаємодії гексафлуорсилікатної кислоти та купрум(II) оксиду

отримували купрум(II) гексафлуорсилікат за реакцією:



В порцелянову ступку вносили 320 г 40% водного розчину гексафлуорсилікатної кислоти та 80 г (1 моль) купрум(II) оксиду. Після перемішування речовин в ступці утворювався однорідний розчин темно-синього кольору. Далі розчин випарювали на піщаній бані доки не утворилися гексагональні кристали $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ темно-синього кольору. Внаслідок висушування кристалогідрату $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в термошафі за температури 110°C отримували білий з незначним блакитним відтінком порошок безводного купрум(II) гексафлуорсилікату CuSiF_6 . В порцелянову ступку вносили 2,05 г (0,01 моль) полікристалічного CuSiF_6 та 1,75 см³ (0,02 моль) *пера* і перетирали до моменту утворення однорідної рідкої суспензії темно-синього кольору. Через декілька днів спостерігали утворення кристалів. Якісні монокристали виділяли шляхом перекристалізації комплексу з води (рис. 3).

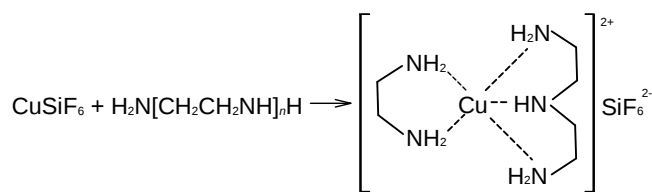


Рисунок 3 – Схема синтезу хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ ((етилендіамін)-(діетилентриамін)-купрум(II) гексафлуорсилікат)

Кристали хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (біс(діетилентриамін)-купрум(II) дихлорид моногідрат) синтезували шляхом прямої взаємодії CuCl_2 з *deta*. У порцелянову ступку вносили 1,7 г (0,01 моль) заздалегідь висушеного в термошафі кристалічного CuCl_2 та 2 мл (0,02 моль) *deta*. Речовини перетирали до моменту утворення однорідної рідкої суспензії темно-синього кольору. Суспензію залишали на декілька днів за кімнатної температури, що призводило до утворення кристалів $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ синьо-фіолетового кольору (рис. 4).

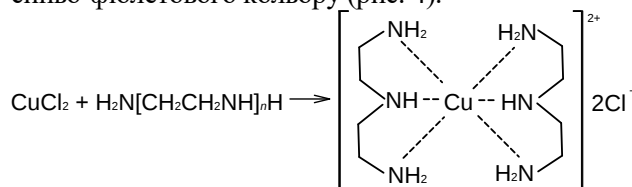


Рисунок 4 – Схема синтезу хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (біс(діетилентриамін)-купрум(II) дихлорид моногідрат)

Хелатний комплекс $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$ (аква-біс(етилендіамін)-хлор-купрум(II) хлорид)

отримували шляхом безпосередньої взаємодії купрум(II) хлориду з *пера*. Спочаку купрум(II) хлорид дигідрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ висушували в термошафі до повної втрати кристалізаційної води. Після цього до надлишку *пера* додавали 1,7 г (0,01 моль) кристалічного CuCl_2 . У порцелянову ступку вносили реакційну суміш та перетирали до моменту утворення однорідної рідкої суспензії темно-синього кольору. Через декілька днів фіксували появу кристалічної фази (рис. 5).

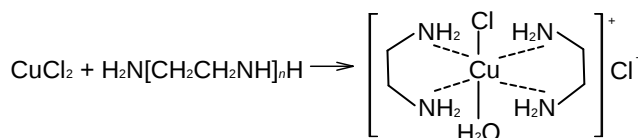


Рисунок 5 – Схема синтезу хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})]\text{Cl}$

аква-біс(етилендіамін)-хлор-купрум(II) хлорид

Хімічний склад та кристалографічні параметри синтезованих хелатних купрум(II)-амінних комплексів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики хелатних купрум(II)-амінних комплексів

№ з/п	Комплекс	Просторова група симетрії	Параметри елементарної комірки			Z*
			a, Å α, °	b, Å β, °	c, Å γ, °	
1	$[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P \bar{1}$	7,2819(4) 83,590(3)	8,4669(4) 89,620(4)	8,7020(3) 84,946(4)	2
2	$[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	7,4793(1)	7,1731(1) 98,129(2)	21,8567(3)	2
3	$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$	$P2_1/n$	8,9945(4)	9,6067(3) 91,460(4)	15,7357(8)	4
4	$[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	13,5036(2)	8,6387(1) 102,184(2)	13,8853(2)	4
5	$[\text{Cu}(\text{eda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$	$P21/n$	6,193(5)	15,214(7) 98,5(1)	11,82(1)	4

* – кількість формульних одиниць в елементарній комірці кристалічного комплексу

Результати проведених досліджень вказують на те, що в хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ всі атоми нітрогену трьох аміногруп *deta*, які входять до складу *пера*, одночасно координуються одним атомом купрум(II). Внаслідок хімічної реакції між купрум(II) гідрокарбонатом та *пера* утворюється хелатний комплекс $[\{\text{CuCO}_3(\text{deta})(\text{H}_2\text{O})\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в якому органічна молекула *deta* з трьома аміногрупами координується до центрального атома Cu(II) атомами N аміногруп. В хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ молекули *eda* та *deta*, які є складовою частиною *пера*, координують неорганічну сіль купрум(II), а всі атоми N амінних лігандів одночасно утворюють зв'язки з одним атомом Cu(II). При взаємодії купрум(II) хлориду з *пера* ідентифіковано два хелатні комплекси. У першому комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дві молекули органічного аміну *deta* координують неорганічну молекулу CuCl_2 , причому аміногрупи лігандів одночасно координуються до атома Cu(II) атомами N. У другому комплексі $[\text{Cu}(\text{deta})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нітрогенвмісним бідентатним лігандом виступає *eda*, обидві аміногрупи якого одночасно координуються з одним центральним атомом.

Слід відмітити, що утворення хелатного купрум(II)-амінного комплексу в результаті

хімічної взаємодії солі купрум(II) з *пера* в усіх зазначених варіантах супроводжується формуванням міцних координаційних зв'язків між атомами Cu(II) та N. Беззаперечно, завдяки цим зв'язкам амінний затвердник *пера* міцно утримуватиметься в комплексі солями купрум(II), що суттєво знижуватиме здатність нітрогенвмісного вуглеводня займатись та горіти. Ця обставина є вагомим аргументом для пояснення механізму антипіренової дії солей d-металів на зниження горючості епоксидних композицій, а також обґрунтовує перспективність використання хелатних купрум(II)-амінних комплексів як антипіренів-затвердників, які одночасно беруть участь в структуруванні епоксіамінних композицій та суттєво знижують їх пожежну небезпеку.

Висновки. Завдяки ефективній технології отримано низку хелатних купрум(II)-амінних комплексів. За результатами проведеного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що у всіх розглянутих варіантах в молекулах комплексів комплексоутворювач Cu(II) утворює міцні координаційні σ-зв'язки з атомами N амінних лігандів. Спираючись на ґрунтовний кристалохімічний аналіз будови хелатних купрум(II)-амінних комплексів, виявлено, що вони водночас можуть виступати як в ролі

затвердників епоксидних смол одночасно, так і антипіренів. Міцність утримування аміну в комплексі є вирішальним чинником стійкості до займання та горіння полімерних матеріалів на основі епоксіамінних композицій, модифікованих купрум(II)-амінними комплексами.

Список літератури:

1. Liu Q., Wang D., Li Zekun, Li Zhifa, Peng X., Liu Ch., Zhang Yu, Zheng P. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. *Materials*. 2020. Vol. 13(9). 2145.
2. Cui J., Zhang Y., Wang L., Liu H., Wang N., Yang B., Guo J., Tian L. Phosphorus-containing Salen-Ni metal complexes enhancing the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 137(21). 48734.
3. Comba P., Hambley T.W., Hitchman M.A., Stratemeier H. Interpretation of Electronic and EPR Spectra of Copper(II) Amine Complexes: A Test of the MM-AOM Method. *Inorganic Chemistry*. 1995. Vol. 34 (15). P. 3903-3911.
4. Selvakumaran B., Murali M. Functional mimic for amine and catechol oxidases: Structural, spectral, electrochemical and catalytic properties of mononuclear copper(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*. 2022. Vol. 534. P. 120819.
5. Wang Jingsheng, Wang Jun, Yang Sh., Wu Ch., Chen Xi, Chen K., Song P., Wang H., Huo S. Development of single-component epoxy resin with superb thermal stability, flame retardancy, smoke suppression, and latency via Cu-based phosphorus/imidazole-containing complex. *Polymer Degradation and Stability*. 2024. Vol. 228. 110906.
6. Lian R., Ou M., Guan H., Cui J., Zhao Z., Liu L., Chen X., Jiao Ch. Cu(II) and Co(II) complexes decorated ammonium polyphosphate as co-curing agents on improving fire safety and mechanical properties of epoxy-based building coatings. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 389. 131786.
7. Yang B., Chen X., Wang N., Cui J., Guo J. Synthesis of phosphorus-containing benzimidazole-based copper complex and properties of flame-retardant epoxy resin. *Journal of Lanzhou University of Technology*. 2021. Vol. 47(6). P. 66-73.
8. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: Synthesis, crystal and of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate molecular electronic structure and its fire retardant properties. *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1095. P. 34-41.
9. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear

copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins. *Journal of Coordination Chemistry*. 2016. Vol. 69 (18). P. 2666-2676.

10. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridesilicate. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13(1). P. 3060-3069.

11. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45(6). P. 1865-1872.

12. Norma-Aurea Rangel-Vázquez. Structural Analysis using Computational Chemistry. New York: Imprint River Publishers. 2016. 184 p.

References:

1. Liu Q., Wang D., Li Zekun, Li Zhifa, Peng X., Liu Ch., Zhang Yu, Zheng P. (2020) Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. *Materials*. Vol. 13(9). 2145.
2. Cui J., Zhang Y., Wang L., Liu H., Wang N., Yang B., Guo J., Tian L. (2019) Phosphorus-containing Salen-Ni metal complexes enhancing the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 137(21). 48734.
3. Comba P., Hambley T.W., Hitchman M.A., Stratemeier H. (1995) Interpretation of Electronic and EPR Spectra of Copper(II) Amine Complexes: A Test of the MM-AOM Method. *Inorganic Chemistry*. Vol. 34 (15). P. 3903-3911.
4. Selvakumaran B., Murali M. (2022) Functional mimic for amine and catechol oxidases: Structural, spectral, electrochemical and catalytic properties of mononuclear copper(II) complex. *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 534. P. 120819.
5. Wang Jingsheng, Wang Jun, Yang Sh., Wu Ch., Chen Xi, Chen K., Song P., Wang H., Huo S. (2024) Development of single-component epoxy resin with superb thermal stability, flame retardancy, smoke suppression, and latency via Cu-based phosphorus/imidazole-containing complex. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 228. 110906.
6. Lian R., Ou M., Guan H., Cui J., Zhao Z., Liu L., Chen X., Jiao Ch. (2023) Cu(II) and Co(II) complexes decorated ammonium polyphosphate as co-curing agents on improving fire safety and mechanical properties of epoxy-based building coatings. *Construction and Building Materials*. Vol. 389. 131786.

7. Yang B., Chen X., Wang N., Cui J., Guo J. (2021) Synthesis of phosphorus-containing benzimidazole-based copper complex and properties of flame-retardant epoxy resin. *Journal of Lanzhou University of Technology*. Vol. 47(6). P. 66-73.
8. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. (2015) A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: Synthesis, crystal and of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate molecular electronic structure and its fire retardant properties. *Journal of Molecular Structure*. Vol. 1095. P. 34-41.
9. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. (2016) Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins. *Journal of Coordination Chemistry*. Vol. 69 (18). P. 2666-2676.
10. Lavrenyuk H., Mykhalichko B., Dziuk B., Olijnyk V., Mykhalichko O. (2020) A new copper(II) chelate complex with polyamines as fire retardant and epoxy hardener: Synthesis, crystal and electronic structure, and thermal behavior of (ethylenediamine-N,N')-(diethylenetriamine-N,N',N'')-copper(II) hexafluoridesilicate. *Arabian Journal of Chemistry*. Vol. 13(1). P. 3060-3069.
11. Mykhalichko B., Lavrenyuk H., Mykhalichko O. (2021) A flame retardant-hardener for epoxy resins: Synthesis, structural, and DFT studies of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ complex. *Turkish Journal of Chemistry*. Vol. 45(6). P. 1865–1872.
12. Norma-Aurea Rangel-Vázquez. (2016) Structural Analysis using Computational Chemistry. New York: Imprint River Publishers. 184 p.

© О. І. Лавренюк, Б. М. Михалічко, 2025.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 06.03.25.

Прийнято до публікації 04.06.2025.