УДК 548.736:546.561:614.84

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

ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ УТВОРЕННЯ КУПРОКОМПЛЕКСІВ НА ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ МОРФОЛІНУ

За результатами рентгеноструктурного дослідження синтезованих в системі CuCl – OC_4H_8NH – HCl – H_2O (OC_4H_8NH – морфолін) кристалів комплексу $(HOC_2H_4NH_3)[Cu_2Cl_3]$ (просторова група симетрії $P2_1/c$,, параметри моноклінної комірки: a = 11,543(5), b = 13,334(5), c = 6,188(3) Å, β = 93,44(3)°, V = 951(1) X^3, Z = 4) вивчено комплексоутворення морфоліній хлориду з купрум(I) хлоридом; протонування атомів нітрогену молекули морфоліну та електростатична взаємодія між іонами в комплексі розглядається крізь призму процесу зниження горючості органічних амінів. Це добре узгоджується з результатами експериментального визначення температур спалаху і займання, проведеного для морфоліну у вільному (незв'язаному) та зв'язаному в кристалічному комплексі станах.

Ключові слова: синтез, кристалічна структура, купрум(I) хлорид, морфолін, комплексоутворення, горючі властивості органічних амінів, температури спалаху і займання.

Вступ і постановка проблеми. Відомо, що однією із вирішальних стадій яка зумовлює зниження горючості нітрогенумісних вуглеводнів купрум(I) хлоридом [1] є хімічна взаємодія (комплексоутворення) [2] атомів *d*-металу з атомами N, яка супроводжується утворенням негорючих купрохлоридних σ-комплексів з органічними амінами [3]. Систематичне вивчення будови таких аддуктів – важливий крок на шляху до розуміння складного механізму дії солей купруму на зміну фізико-хімічних властивостей органічних амінів і нітрилів під час їхнього горіння [4].

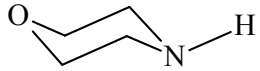
Проведене раніше вивчення комплексоутворення порошкоподібного купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином на прикладі молекулярного σ-комплексу $Cu_2Cl_2(NH_2C_5H_4N)]$ [5] та розчинів купрум(I) хлориду з піперазином на прикладі аніонного комплексу $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ [6] показало, що атом нітрогену органічного аміну спроможний утворювати з атомом купруму(I) чи протоном H^+ міцні координаційні зв'язки ($E_{зв'язків} \approx$ 250–350 кДж) за донорно-акцепторним механізмом. При цьому внаслідок утворення σ-комплексу енергетичний стан органічного аміну суттєво змінюється, що у підсумку і є причиною зниження горючості N-умісних органічних речовин [7-9].

Для розуміння хімізму зниження горючості амінів солями купруму було цікаво вивчити стехіо- та стереохімічний аспект взаємодії горючого N-умісного вуглеводню з гідрохлоридним водним розчином CuCl. Як N-умісний вуглеводень був обраний морфолін [10] – легкозаймиста речовина зі значним тепловмістом [11, 12], яка широко використовується у органічному синтезі, як розчинник, інгібітор корозії, компонент полірувальних паст, абсорбент для очищення газів від CS_2 і COS, емульгатор (у комбінації з жирними кислотами), аналітичний реагент для визначення оксазолінів [13] тощо. Деякі фізичні, хімічні та горючі властивості морфоліну наведені в табл. 1.

Мета роботи. Вивчити взаємодію купрум(I) хлориду з морфоліном у гідрогенхлоридному водному розчині, встановити точний хімічний склад та будову продукту цієї взаємодії. На основі одержаної стереохімічної інформації зробити висновок про можливі акцепторні властивості купрум(I) хлориду як комплексоутворювача, здатного впливати на зниження горючості органічних амінів. Для досягнення мети нами був синтезований у вигляді якісних монокристалів аніонний купрум(I) хлоридний комплекс з катіоном морфолінію складу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ та встановлена його кристалічна структура методом рентгеноструктурного аналізу (РСА). Зниження горючості хімічно зв'язаного аміну визначали експериментально, шляхом заміру температур спалаху та займання морфоліну у вільному та зв'язаному станах.

Таблиця 1.

Фізичні, хімічні та горючі властивості морфоліну

Хімічна та графічна формули	OC_4H_8NH, 
Відносна молекулярна маса:	87,12 а. о. м.
Фізичний стан, зовнішній вигляд	Безбарвна гігроскопічна рідина з характерним амоніачним запахом
Температура топлення:	–4,9°С
Температура кипіння:	128,9°С
Температура спалаху:	25°С (з. т.); 35°С (в. т.)
Температура самозаймання:	230°С
Розчинність	З водою і органічними розчинниками змішується у всіх співвідношеннях
Відносна густина пари за повітрям:	3,0
Хімічна небезпечність	Стійкий до нагрівання в присутності кислот, розчинів лугів; не окиснюється під дією $KMnO_4$. Водний розчини має слабко оснóвну реакцію (pK_a = 8,33 (при 20°С)). Пароподібний морфолін подразнює слизову оболонку дихальних шляхів, при потраплянні на шкіру викликає печію. ПДК 0,5 мг/м^3
Небезпечність у разі пожежі	Легкозаймиста рідина (нижня концентраційна межа поширення полум'я (φ, %) 1,9; температурні межі поширення полум'я (t, °С): нижня – +25, верхня – +95); температурна залежність тиску насиченої пари ($p_{\text{нас. пари}}$, мм рт. ст.) над рідким морфоліном в діапазоні температур 0–44°С: $\lg p_{\text{нас. пари}} = 7{,}71813 - \frac{1745{,}8}{235{,}0 + t}$

Експериментальна частина. Синтез купрохлоридного аддукту здійснювали в температурному режимі, наближеному до верхньої температурної межі поширення полум'я для морфоліну. Кристалічний комплекс $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ отримували безпосередньою взаємодією компонентів. Готували насичений водний розчин морфоліній хлориду. В хімічній склянці з водою розчиняли 0,1 моль (8,7 г) морфоліну, який нейтралізували концентрованою хлоридною кислотою. Розчин нагрівали до температури ~90°С і розчиняли 0,2 моль (19,8 г) CuCl. Після охолодження реактора до кімнатної температури утворились придатні для РСА безбарвні кристали досліджуваного комплексу. Густина кристалів, виміряна флотаційним методом у суміші бромоформ–хлороформ, становить 2,26(1) г/см^3.

Зйомку монокристалу комплексу (0,3×0,3×0,7 мм) здійснювали як фотометодом, так і на автоматичному дифрактометрі ДАРЧ (MoK_α-випромінювання, θ/2θ-сканування, 2θ ≤ 55 град). Симетрія й параметри моноклінної комірки: пр. гр. $P2_1/c$, a = 11,543(5), b = 13,334(5), c = 6,188(3) Å, β = 93,44(3)°, V = 951(1) X^3, Z = 4 для складу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$.
Експериментальним матеріалом для розв'язування структури комплексу слугував масив інтегральних інтенсивностей (1408 незалежних рефлексів) перерахований у структурні амплітуди ($F \geq 4\sigma(F)$) з урахуванням чинників Лоренца та поляризації, поправку на поглинання не вводили через невелике значення лінійного коефіцієнта поглинання (μ(MoK_α) = 55,13 см$^{-1}$).

Кристалічну структуру комплексу розв'язували прямими методами за допомогою пакета програм CSD [14]. Для цього були локалізовані всі негідрогенові атоми, положення атомів гідрогену визначали на різницевих синтезах Фур'є. Отриману модель структури уточню-

вали в повноматричному анізотропному (атоми Н – в ізотропному) наближенні. Застосування при уточненні вагової схеми $w = [\sigma(F)^2 + 0{,}009\sigma(F)^2]^{-1}$ дало змогу досягнути відповідних значень коефіцієнтів розбіжності $R = 0{,}057$ і $R_w = 0{,}074$. Координатні та теплові параметри атомів наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Координати атомів та їх теплові параметри в структурі* $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$

Атом	*x*	*y*	*z*	$B_{екв}$, Å^2
Cu(1)	0,4155(1)	0,2408(1)	0,0444(2)	5,99(5)
Cu(2)	0,1495(2)	0,2311(1)	0,9504(3)	6,66(5)
Cl(1)	0,0761(2)	0,1487(2)	0,2274(3)	3,62(5)
Cl(2)	0,5005(2)	0,1470(2)	0,3190(3)	3,44(5)
Cl(3)	0,2963(2)	0,1417(2)	0,7796(3)	3,56(5)
N	0,2829(6)	0,9889(6)	0,3229(13)	3,8(2)
O	0,8166(6)	0,1912(4)	0,8348(10)	3,9(2)
C(1)	0,7527(8)	0,1282(7)	0,9737(13)	3,8(2)
C(2)	0,6622(8)	0,0710(7)	0,843(2)	4,2(2)
C(3)	0,7944(7)	0,0732(7)	0,5451(13)	3,6(2)
C(4)	0,8774(8)	0,1302(7)	0,6918(15)	3,7(2)
H(1)	0,830(5)	0,033(4)	0,438(8)	0,4(10)
H(2)	0,331(6)	0,019(5)	0,389(10)	1,7(13)
H(3)	0,937(7)	0,069(6)	0,758(12)	3,5(18)
H(4)	0,619(7)	0,018(7)	0,899(13)	3,7(19)
H(5)	0,234(7)	0,051(6)	0,276(12)	3,5(18)
H(6)	0,747(6)	0,111(5)	0,467(10)	1,7(12)
H(7)	0,927(6)	0,187(6)	0,630(12)	2,7(15)
H(8)	0,725(15)	0,227(13)	0,018(30)	11,1(53)
H(9)	0,803(11)	0,094(9)	0,068(19)	7,0(28)
H(10)	0,633(6)	0,115(6)	0,812(11)	2,1(14)

*Для негідрогенових атомів $B_{екв} = \frac{1}{3}\sum_i\sum_j B_{ij}a_i^*a_j^*(\vec{a}_i\vec{a}_j)$, для атомів Н – $B_{ізо}$

Для встановлення характеру взаємодії між горючою речовиною (морфоліном) і негорючим гідрохлоридним водним розчином купрум(I) хлориду нами дослідним шляхом було визначено температури спалаху і займання для кристалів комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ та вільного (незв'язаного) морфоліну. Відповідні параметри горючос-ті визначали по трьох зразках, масою по 3 г кожний, на приладі для визначення температури спалаху у відкритому тиглі, так як це передбачає методика ГОСТ 12.1.044-89 [15]. Під час випробувань нами була також визначена температура топлення кристалів комплексу (95°С) за значенням затримки приросту температури, яку фіксували при фазовому перетворенні:

Температура випробування, °С	Спостережувані ефекти
Для морфоліну у вільному стані	
35	спалах
36	займання
Для морфоліну, зв'язаного у кристалічний комплекс	
360	спалах
410 і вище	відсутність займання

Результати та їх обговорення. Синтезована сполука $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ належить до класу аніонних комплексів. Кристали цього комплексу побудовані з дискретних однозарядних катіонів морфолінію $[OC_4H_8NH_2]^+$ та полімерних купрум(I) хлоридних аніонних фрагментів $[Cu_2Cl_3^{2-}]_n$. Будову структурного фрагмента комплексу $[(OC_4H_8NH_2)Cu_2Cl_3]_n$. показано на рис. 1.

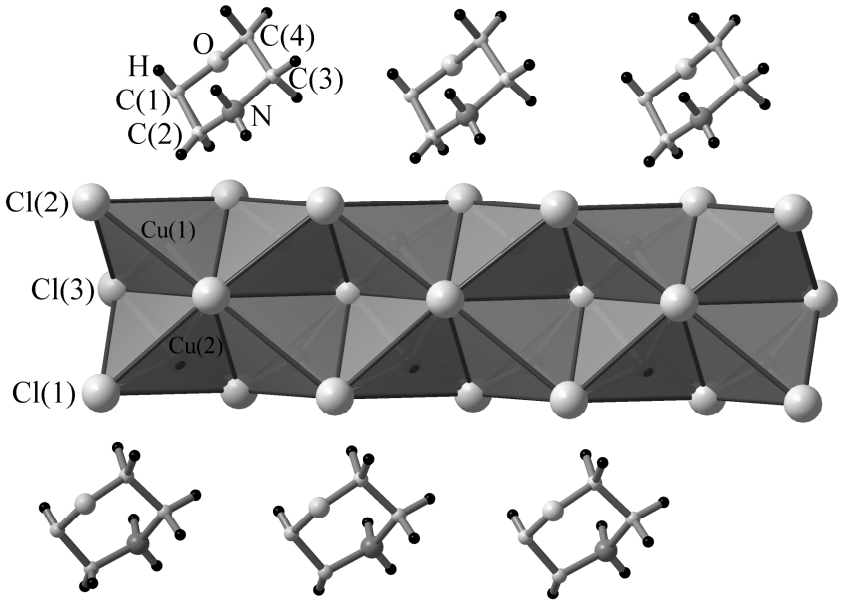


Рис. 1. *Структурний фрагмент комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$*

Комплексний аніон $Cu_2Cl_3^-$ формується у вигляді ланцюжків, в якому два кристалографічно незалежні атоми купруму(I) формують дещо деформоване тетраедричне оточення з атомів хлору (відстані Cu–Cl для Cu(1) і Cu(2) становлять 2,283(6), 2,304(6), 2,461(2), 2,589(2) і 2,246(6), 2,249(6), 2,372(6), 3,081(6) Å відповідно). Координаційні тетраедри атомів Cu(1) і Cu(2) сполучаються між собою через ребра, причому таке об'єднання відбувається як вздовж ланцюга (вісь [001]), так і перпендикулярно до нього. В результаті в структурі виникають здвоєні ланцюги $[Cu_2Cl_3^-]_n$ (рис. 1). Такі ж димерні ланцюги вперше були виявлені в структурі $Cs[Cu_2Cl_3]$ [16]. На противагу аніону $Cu_2Cl_3^-$ в структурі з'являється катіон морфолінію з конформацією „крісло", який утворюється внаслідок протонування (донорно-акцепторна взаємодія $H^+\leftarrow N$) атома нітрогену. Причому енергія протонування аміногрупи органічного аміну становить ≈ 220 кДж,моль [9]. Між обома структурними фрагментами $[Cu_2Cl_3^-]_n$ і $[OC_4H_8NH_2]^+$ виникає міцна електростатична (кулонівська) взаємодія, яка призводить до утворення іонних кристалів $[OC_4H_8NH_2]Cu_2Cl_3$.

Атоми гідрогену протонованої аміногрупи органічного ліганду утворюють міцні водневі зв'язки типу N–H···Cl (N–H(5)···Cl(1) 2,22(5)Å), що свідчить про напрямлений характер іонної взаємодії [17]. Ці зв'язки поруч з іонними лише посилюють зв'язування горючого морфоліну з негорючою неорганічною складовою комплексу, що у підсумку суттєво впливає на зміну фізико-хімічних властивостей морфоліну у зв'язаному стані і, як наслідок цього, його горючість ефективно знижується. Така зміна енергетичного стану морфоліну при утворенні комплексу на його горючість добре узгоджується з результатами експерименту з визначення температур спалаху і займання. Так, зокрема, температура спалаху морфоліну після зв'язування його у комплекс підвищується від 35°C (для вільного стану) до 360°C (для зв'язаного стану), тобто після комплексоутворення температура спалаху морфоліну зростає більш ніж удесятеро, проте температура займання для зв'язаного в комплекс морфоліну вза-

галі відсутня. Причиною цього є координаційні зв'язки, які виникають між горючим аніліном і негорючою неорганічною складовою комплексу. Щоб зруйнувати ці зв'язки необхідно витратити певну кількість теплової енергії, наприклад, від джерела запалювання.

Варто зазначити, що у раніше дослідженого купрум(I) хлоридного комплексу з 2-амінопіридином [5], де функція акцепторів електронної пари аміногрупи належить атомам Cu(I), спостерігається зовсім інший характер побудови структурних фрагментів комплексу. В кристалічній ґратці $[Cu_2Cl_2(NC_5H_4NH_2)]$ формуються нескінченні неорганічні фрагменти $(Cu_4Cl_4)_n$, в яких частина атомів купруму(I) σ-координується з атомом нітрогену ароматичного ядра молекули 2-амінопіридину; в межах полімерного фрагмента $\{[Cu_4Cl_4(NC_5H_4NH_2)_2]_n\}$ з'являються внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки, а самі фрагменти утримуються в кристалах комплексу слабкими міжмолекулярними зв'язками.

Висновки:

1) Аналіз процесу комплексоутворення засвідчив, що внаслідок взаємодії гідрохлоридного водного розчину купрум(I) хлориду з морфоліном утворюється кристалічний аніонний комплекс $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$, в якому на 1 моль горючої органічної речовини припадає 2 моль негорючої неорганічної солі.

2) В кристалічній ґратці цієї сполуки формуються комплексні аніони $Cu_2Cl_3^-$ і катіони $OC_4H_8NH_2^+$, поява яких зумовлена протонуванням атомів нітрогену органічного ліганду $H^+\leftarrow N$; складові одиниці комплексу утримуються в структурі силами електростатичної взаємодії, яка завдяки водневим зв'язкам N–H···Cl суттєво посилюється.

3) Процес зв'язування негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в міцний комплекс є основою ефективного зниження горючості нітрогенвмісної органічної речовини, що й проявляється в доволі високих температурах займання й спалаху для зв'язаного у комплекс морфоліну.

4) Розглянутий процес комплексоутворення, який виникає в реакційному середовищі «повітря – OC_4H_8NH – CuCl – HCl – вода», з успіхом можна використовувати для підвищення пожежної безпеки хімічних виробництв, зокрема, для зберігання й транспортування нітрогенумісних вуглеводнів, які обертаються в різноманітних хіміко-технологічних циклах, а також при розробці новітніх вогнегасних речовин, ефект дії яких базується на хімічній взаємодії горюча органічна речовина – негорюча неорганічна сіль.

Список літератури:

1. **Комплексоутворення** в системі купруму(I) хлорид – N-вмісний органічний ліганд як ефективний чинник інгібування процесу горіння органічних амінів / Н. Годованець, Ю. Межерицька, Б. Михалічко [та ін.] // Зб. наук. праць дванадцятої наук. конф. «Львівські хімічні читання–2009». – Львів, 2009. – С. Д18.
2. **Влияние** процесса комплексообразования солей меди с аминами и нітрилами на снижение горючести N-содержащих органических веществ / Годованец Н. Н., Щербина О.Н., Вынявская Г. Ф., Мыхаличко Б. М. // Сб. матер. междун. научно-практич. конф. «Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации». – Ч. 2. – Гомель, 2010. – С. 163-165.
3. **Ксандопуло Г. И.** Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол / Г. И. Ксандопуло, С. П. Чувашева, К. М. Гибов // Матер. совещ. «Механизм ингибирования цепных газовых реакций». – Алма-Ата, 1971. – С. 229-235.
4. **Стереохімічний** та термохімічний аналіз сполук купруму(I) як основа пошуку ефективних інгібіторів горіння органічних речовин / Годованець Н.М., Щербина О.М, Меньшикова О.В., Михалічко Б.М. // Матер. міжн. науково-практ. конф. «Пожежна безпека-2007». – Черкаси, 2007. – С. 36-37.
5. **Пошук** інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Cu(I). Синтез та кристалічна структура σ-комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу

[$Cu_2Cl_2(NH_2C_5H_4N)$] / Н. М. Годованець, Ю. В. Межерицька, Б. М. Михалічко [та ін.] // Пожежна безпека. – 2008. – № 12. – С. 55-60.

6. Годованець Н.М. Утворення комплексу $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ в системі CuCl–піперазин–HCl як ефективний чинник інгібування горіння органічних амінів / Н. М. Годованець, Б. М. Михалічко, О. М. Щербина // Пожежна безпека. – 2009. – № 14. – С. 84-91.

7. Годованець Н.М. Квантово-хімічне обчислення теплотворної спроможності купрум(I) хлоридного комплексу з 2-амінопіридином складу $[Cu_2Cl_2(NC_5H_4NH_2)]$ / Н. М. Годованець, Б.М. Михалічко, О. М. Щербина // Пожежна безпека. – 2008. – № 13. – С. 108-112.

8. Годованець Н.М. Квантово-хімічний та термохімічний аналізи горючих властивостей аніонного комплексу $(H_2NC_4H_8NH_2)[CuCl_3]$ / Н.М. Годованець, Б. М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. — 2009. — № 15. — С. 61-66.

9. Влияние процесса комплексообразования на снижение горючести анилина в солянокислом водном растворе хлорида меди(I) / Годованец Н. Н., Мыхаличко Б. М., Щербина О. Н., Винявская Г. Ф. // Пожарная безопасность. – 2010. – № 4. – С. 70-76.

10. Джилкрист Т. Н. Химия гетероциклических соединений / Т. Н. Джилкрист. – М.: Мир, 1996. – 464 с.

11. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник / [под ред.: А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко]. – М. : Химия, 1990. – Ч. 1. – 496 с.; 1990. – Ч. 2. – 384 с.

12. Химическая энциклопедия : в 5 т. – М. : БРЭ, 1992. – Т. 3. – 641 с.

13. Темкин О.Н. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер. – М. : Химия, 1991. – 416 с.

14. Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание / [Аксельруд Л. Г., Гринь Ю. Н., Завалий П. Ю. и др.]. – Львов, 1990.

15. Пожаровзривоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения : ГОСТ 12.1.044:1989.

16. Brink C. The crystal structure of $CsCu_2Cl_3$ and $CsAg_2I_3$ / C. Brink, N. F. Binnendijk, J. van de Linde // Acta Crystallogr. – 1954. – Vol. 7, N 2. – P. 176-180.

17. Desiraju G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engeniering. Interaction without Borders. / G. R. Desiraju // Acc. Chem. Res. – 2002. – Vol. 35 – P. 565-573.

Н.Н. Годованец, Б.М. Мыхаличко, О.Н. Щербына

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ КУПРОКОМПЛЕКСОВ НА СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ МОРФОЛИНА

По результатам рентгеноструктурного исследования синтезированных в системе CuCl – OC_4H_8NH – HCl – H_2O (OC_4H_8NH – морфолин) кристаллов комплекса $(HOC_2H_4NH_3)[Cu_2Cl_3]$ (пространственная группа симметрии $P2_1/c$, параметры моноклинной ячейки: a = 11,543(5), b = 13,334(5), c = 6,188(3) Å, β = 93,44(3)°, V = 951(1) X^3, Z = 4) изучено комплексообразование морфолиний хлорида с хлоридом меди(I); протонирование атомов азота молекулы морфолина и электростатическое взаимодействие между ионами в комплексе рассматривается сквозь призму процесса ингибирования горения органических аминов. Это хорошо согласуется с результатами экспериментального определения температур вспышки и воспламенения, проведенного для морфолина в свободном (несвязанном) и связанном в кристаллическом комплексе состоянии.

Ключевые слова: синтез, кристаллическая структура, хлорид меди(I), морфолин, комплексообразование, горючие свойства органических аминов, температура вспышки и воспламенения.

N. Godovanets, B. Mykhalitchko, O. Shtcherbyna

INFLUENCE OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS COPPER(I) COMPLEX FORMATION ON LOWERING OF COMBUSTIBILITY OF MORPHOLINE

Being grounded on results of X-ray crystal analysis synthesized in a system CuCl – OC_4H_8NH – HCl – H_2O (OC_4H_8NH – morpholine) crystalline $(HOC_2H_4NH_3)[Cu_2Cl_3]$ complex (space group of a symmetry $P2_1/c$, a monoclinic cell parameters: $a = 11{,}543(5)$, $b = 13{,}334(5)$, $c = 6{,}188(3)$ Å, $\beta = 93{,}44(3)°$, $V = 951(1)$ X^3, $Z = 4$) the complexing of chloride morpholinium with chloride of copper(I) is learnt; protonization of nitrogen atoms of a molecule of morpholine and electrostatic interplay between ions in a complex are esteemed through a prism of process of inhibition of burn of organic amines. It will well be coordinated with results of experimental observation of temperatures of flare and ignition which has been done for morpholine in free (disconnected) and connected in the crystalline complex a state.

Key word: synthesis, crystal structure, copper (I) chloride, morpholine, complex formation combustibility of organic amines, temperatures of flare and ignition

❖ ❖ ❖