

columnar crystals with a strong anisotropy of growth. Basis on cooling thermograms different kinetic and thermodynamic characteristics of present phase transition are calculated. There are investigated three stages of crystallization – nuclear creation stage during incubation τ_1 , molecules coagulation stage during τ_2 , isothermal solidification stage τ_3 . To those stages thermal balance equations of Avrami-Kolmogorov are applied, on the basis of first order reactions constants of nucleation, coagulation and volume crystallization are calculated. Entropy and Gibbs energy changes at different crystallization types are also calculated. It is shown that the role of critical size nucleus can play elementary cells crystal lattice. Results are interprets from the point of view of intercommunication of molecular structure liquid phase and crystalline structure of dibenzyl.

Keywords: dibenzyl, melting, melt, overheating, crystallization, overcooling, thermograms, Gibbs energy, entropy, critical nucleus.

В.Д.Александров, О.А.Покинтелиця, Н.В.Щебетовська АНАЛІЗ КІНЕТИЧНИХ І ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДІБЕНЗІЛУ

Методом циклічного термічного аналізу досліджена кінетика кристалізації дібензілу. З термограм охолодження розраховано різні кінетичні та термодинамічні характеристики цього фазового перетворення. Проаналізовано три стадії кристалізації – стадія зародкоутворення за інкубаційних період τ_1 , стадія коагуляції молекул за час τ_2 , стадія ізотермічного затвердіння за час τ_3 . Розраховано змінення ентропії та енергії Гіббса при різних типах кристалізації. Показано, що елементарні осередки кристалічної ґратки можуть бути зародками критичних розмірів.

Ключові слова: дібензіл, плавлення, розплав, перегрів, кристалізація, переохолодження, термограми, енергія Гіббса, ентропія, критичні зародки.

Александров Валерій Дмитрієвич – д-р хім.наук, проф., зав.кафедрой фізики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл., Украина; e-mail: cluck@mail.ru.

Покинтелиця Елена Анатольевна – аспирант кафедри фізики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл., Украина.

Щебетовская Наталья Витальевна – канд.хім.наук, доцент кафедри фізики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл., Украина.

УДК 546.561:54-386:544.183

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

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ТЕРМОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МОРФОЛІН- CuCl - HCl - H_2O

Грунтуючись на результатах вивчення кристалічної структури комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ – продукту взаємодії морфоліну $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH})$ з хлоридноокислим водним розчином CuCl , здійснено квантово-хімічні обчислення термодинамічних параметрів (енергії хімічного зв'язування, ентальпії утворення, теплоти згоряння) процесу комплексоутворення, що відбувається в системі $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}-\text{CuCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$. Обчислення засвідчили, що хімічна взаємодія морфоліну з розчином у воді купрум(I) хлоридом, внаслідок утворення міцних донорно-акцепторних зв'язків $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$, спроможна доволі ефективно знижувати горючість нітрогенумісних вуглеводнів. Це добре узгоджується з результатами експериментального визначення температур спалаху й займання кристалічного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ та морфоліну.

Ключові слова: квантово-хімічні обчислення, термодинаміка, комплексоутворення, купрум(I) хлорид, морфолін.

Вступ

Вивчення взаємодії солей *d*-металів і, зокрема, солей купруму з нітрогенумісними органічними речовинами [1] має неабиякий науковий інтерес, оскільки виникнення координаційних зв'язків, на кшталт $\text{Cu(I)}\leftarrow\text{N}$ [2] чи, навіть, $\text{H}^+\leftarrow\text{N}\dots[\text{Cu}_n\text{Cl}_m]^{(m-n)-}$ (завдяки протонуванню амінів в момент комплексоутворення) [3] можна розглядати як один з можливих механізмів антипіренової дії сполук купруму на горіння органічних амінів [4]. Практична ж значимість процесів комплексоутворення зумовлена можливістю використання солей купруму та солей інших *d*-металів у створенні антипіренових композицій, здатних доволі ефективно утруднювати займання органічних амінів і, зокрема, полімерних матеріалів на основі епоксiamінних композицій [5].

Для розуміння процесів, які супроводжують зниження горючості амінів солями купруму нами була здійснена спроба вивчити взаємодію морфоліну з хлоридноокислим водним розчином CuCl методом квантової хімії і на основі отриманої інформації проаналізувати зміни енергетичного стану реакційної суміші (Повітря–Морфолін– HCl – CuCl – H_2O) в момент комплексоутворення. Для такого аналізу потрібні відомості про стереохімічні параметри продукту взаємодії складових компонентів реакційної системи, оскільки ця інформація насамперед потрібна для здійснення надійних квантово-хімічних і термодімічних обчислень. В праці [6] приведені результати синтезу і рентгеноструктурного аналізу продукту взаємодії морфоліну з хлоридноокислим водним розчином CuCl – аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ ($\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2^+$ – катіон морфолінія).

Мета праці – ґрунтуючись на відомостях про стехіо- і стереохімічні параметри зв'язаного в комплекс $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ та вільного морфоліну, здійснити квантово-хімічні обчислення енергії хімічних зв'язків і термодімічний аналіз реакцій горіння морфоліну у вільному та зв'язаному станах; зіставити результати обчислень з результатами експериментального визначення температур спалаху та займання, проведених для кристалічного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ й морфоліну [7] і обговорити найбільш вірогідний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості амінів.

Експериментальна частина

Числове моделювання електронної структури комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ проводили методом квантової хімії за програмою HyperChem professional version 6,03 [8], використовуючи напівемпіричний метод розрахунку молекулярних орбіталей у наближенні ZINDO/1 (метод самоузгодженого поля) [9]. Для цього генерували кластерний фрагмент $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$ (рис.1) використовуючи відомості про кристалічну структуру аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ [6]. Ефективні заряди на атомах кластеру обчислювали без оптимізації фрагменту $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$, для вільних молекул морфоліну – з оптимізацією (табл. 1). Визначені енергії хімічних зв'язків для кластеру, а також для оптимізованої молекули вільного морфоліну $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$, наведені в табл. 2. Всі обчислення проводили виходячи з припущення, що кластерний фрагмент $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$ аніонного комплексу (як і молекула морфоліну) перебувають в газоподібному стані.

Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для морфоліну та для досліджуваного структурного фрагменту $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$ аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ дають змогу встановити такі фізико-хімічні характеристики як стандартна ентальпія утворення речовин в газоподібному стані і стандартна ентальпія згоряння (або теплотворна спроможність) [10], а також робити певні висновки стосовно ролі солей купруму у разі створення антипіренових композицій.

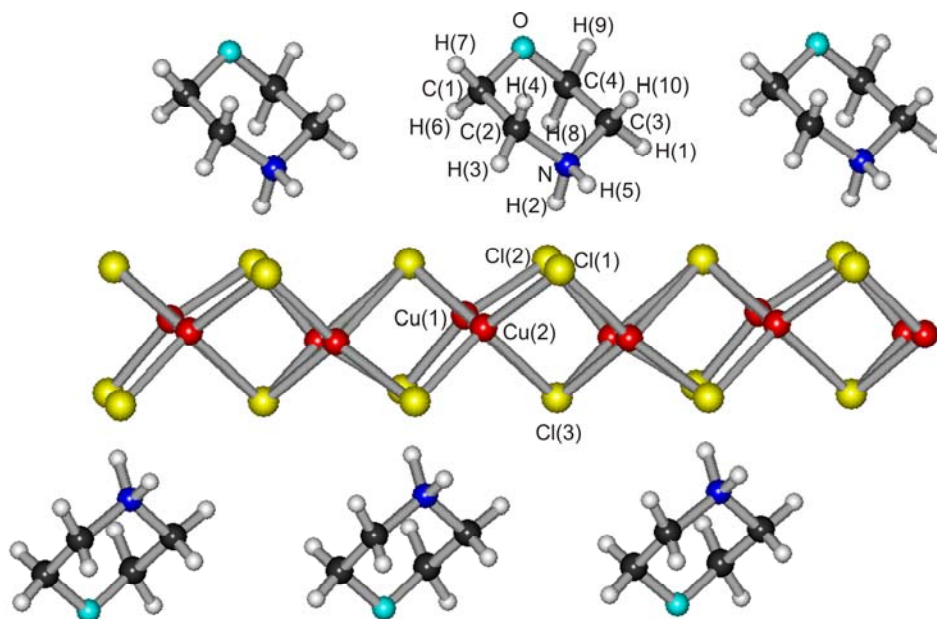


Рис.1. Кластерний фрагмент $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ структури $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$

Таблиця 1 Розподіл ефективних зарядів на атомах (у е. о. з.) в аніонному комплексі $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ та молекулі морфоліну

Неорганічна складова комплексу (комплексний купрохлоридний аніон)										
Cu(1)	Cu(2)	Cl(1)		Cl(2)		Cl(3)				
+0,164	+0,147	-0,465		-0,445		-0,401				
Органічна складова комплексу (катион морфолінію)										
O	N		C(1)		C(2)		C(3)		C(4)	
-0,279	-0,061		+0,028		-0,099		-0,047		+0,028	
	H(2)	H(5)	H(6)	H(7)	H(3)	H(4)	H(1)	H(10)	H(8)	H(9)
	+0,298	+0,251	+0,088	+0,102	+0,144	+0,146	+0,106	+0,109	+0,100	+0,086
Молекула морфоліну (після оптимізації)										
O	N		C(1)		C(2)		C(3)		C(4)	
-0,278	-0,251		+0,111		+0,036		+0,036		+0,111	
	H(5)		H(6)	H(7)	H(3)	H(4)	H(1)	H(10)	H(8)	H(9)
	+0,119	+0,015	+0,012	+0,012	+0,019	+0,012	+0,019	+0,012	+0,015	

За законом Гесса процес утворення морфоліну (OC_4H_8NH) в стандартних умовах із графіту, молекулярних водню, азоту та кисню можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:

Стадія 1: $4C$ (графіт) = $4C$ (г), $\Delta H_1^\circ = 4E_{\text{атоміз. (графіту)}}$ (кДж);

Стадія 2: $4C(г) + 4,5H_2(г) + 1/2N_2(г) + 1/2O_2(г) = OC_4H_8NH(г)$,

$$\Delta H_2^\circ = 4,5E_{H-H} + 1/2E_{N=N} + 1/2E_{O=O} - \Sigma E_{\text{зв'язків}}(OC_4H_8NH) \text{ (кДж)}.$$

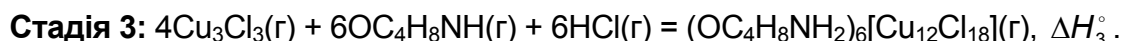
Таблиця 2 Енергії хімічних зв'язків в кластері $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$ аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ та молекулі морфоліну

Хімічний склад	Структурний фрагмент	Сумарна енергія хімічних зв'язків, кДж/моль
$\{(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6\}^{6+} \times [\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]^{6-}$		40767,8
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$ (після оптимізації)		5538,6

Зважаючи на відомі значення $E_{\text{атоміз.}}$ (графіту), $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N=N}}$, $E_{\text{O=O}}$ та обчислені значення $\Sigma E_{\text{зв'язків}}$ ($\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$), які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 718, 435,8, 945,1, 497,9 [10] та 5538,6, матимемо $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH})$ в газоподібному стані

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}(г)) = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ.$$

Утворення газоподібного $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$, який існує у формі нанокластеру $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$ із газоподібних купрум(I) хлориду, гідрогенхлориду і морфоліну здійснюють за реакцією стадії 3:



Оскільки [10] $E_{(\text{Cu}-\text{Cl})}$ для циклічного фрагменту $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3]$, що існує у газоподібному стані, становить 229,4 кДж/моль, $E_{(\text{H}-\text{Cl})} = 427,0$ кДж/моль, а $\Sigma E_{\text{зв'язків}}((\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}](г)) = 40767,8$ кДж/моль, то

$$\Delta H_3^\circ = (24E_{(\text{Cu}-\text{Cl})} + 6\Sigma E_{\text{зв'язків}}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}) + 6E_{(\text{H}-\text{Cl})}) - \Sigma E_{\text{зв'язків}}((\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]).$$

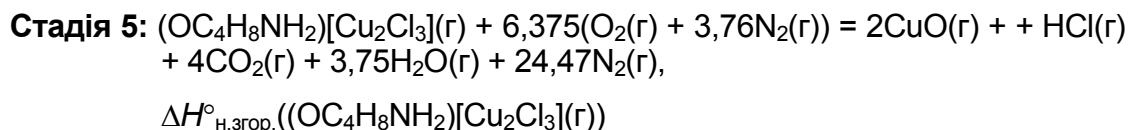
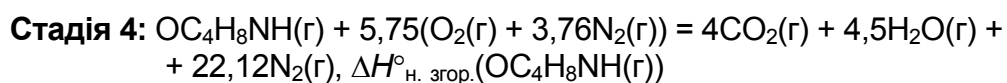
Скориставшись відомими значеннями $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{Cu}_3\text{Cl}_3(г))$ і $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{HCl}(г))$, які відповідно дорівнюють $-258,8$ кДж/моль і $-92,2$ кДж/моль [10], обчислимо $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}((\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}](г))$:

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}((\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}](г)) = \Delta H_3^\circ + 4\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{Cu}_3\text{Cl}_3(г)) + 6\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{HCl}(г)) + 6\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}(г)).$$

Тоді

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}((\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3](г)) = 1/6\Delta H^\circ_{\text{утв.}}((\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}](г)).$$

Тепер виконаємо термохімічні обчислення процесів повного згоряння морфоліну у вільному та зв'язаному у комплекс $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ станах у повітрі, перебіг яких, найвірогідніше, відбуватиметься за рівняннями реакцій стадій 4 та 5 відповідно:



Оскільки стандартні ентальпії утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HCl і CuO відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-393,1$, $-241,6$, $-92,2$ і $+146,3$ [10], то не важко буде обчислити нижчу стандартну ентальпію згоряння ($\Delta H^\circ_{\text{н. згор.}}$) та теплотворну спроможність ($Q_{\text{н. згор.}}$) морфоліну і комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$. Результати обчислень наведені в табл. 3.

Таблиця 3 Результати термохімічних обчислень, виконаних для морфоліну та аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Речовина	$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}$, кДж/моль	$\Delta H^\circ_{\text{н. згор.}}$, кДж/моль	$Q_{\text{н. згор.}}$, кДж/кг
$\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}(\text{r})$	+13,7	-2673,0	30727,6
$(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3](\text{r})$	-162,5	-1788,1	5561,7

Результати та їх обговорення

Як показали результати квантово-хімічних обчислень, електронна густина у вільній молекулі морфоліну, яка концентрувалась на атомах нітрогену, після протонування $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ ефективно переноситься на атом Cu комплексного аніону, завдяки виникненню напрямленої іонної взаємодії $\text{Cu}_2\text{Cl}_3^- \cdots \text{H}^+ \leftarrow \text{NHC}_4\text{H}_8\text{O}$ зумовленої появою водневих зв'язків $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ [11]. Так, якщо у вільній молекулі морфоліну ефективний заряд (δ) на атомах нітрогену становив $-0,251$ е. о. з., то після комплексоутворення у полімерному фрагменті $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)_6[\text{Cu}_{12}\text{Cl}_{18}]$ ефективний заряд вже на протонованому атомі N змінюється до $-0,061$ е. о. з. (табл. 1). Все це разом із проведеними термохімічними обчисленнями зайвий раз підтверджує, що процес комплексоутворення супроводжується вивільненням значної енергії (енергія протонування аміногрупи молекули $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$ становить 218 кДж). Такі зміни в енергетичному стані морфоліну в момент утворення комплексу і їх вплив на зниження його горючості добре узгоджується з результатами експерименту і здійсненими обчисленнями. Зокрема, термохімічні розрахунки показали, що теплотворна спроможність аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3](\text{r})$, стосовно молекул $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}(\text{r})$ знижується більш, ніж у п'ятеро. Експериментальне ж визначення температур спалаху й займання, яке було виконане для кристалів аніонного комплексу $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$ [7], вказує на те, що морфолін у зв'язаному в комплекс стані взагалі перетворюється у негорючу речовину. Так, температура спалаху чистого морфоліну (35°C) після зв'язування його в комплекс підвищується до 360°C , тобто, спостерігається збільшення температури спалаху більш, ніж вдесятеро, тоді як температури займання для закомплексованого морфоліну взагалі не спостерігали. Поза всяким сумнівом, причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, які виникають між легкозаймистим морфоліном і негорючою неорганічною складовою (CuCl , HCl і H_2O) комплексу. На руйнування саме цих зв'язків $(\text{Cu}_n\text{Cl}_m^{(m-n)-} \cdots \text{H}^+ \leftarrow \text{NH}_2\text{R})$ і витрачається лівова частка теплової енергії, яка надходить від джерела запалювання. Скажемо більше, аби з'явилось полум'я, треба, щоб морфолін, який при нагріванні вивільняється із

зв'язаного стану, утворив пароповітряну суміш, в якій концентрація насиченої пари морфоліну відповідала стехіометричному співвідношенню в рівнянні реакції його горіння. Втім, навіть за температури, що перевищує 360°C, займання морфоліну над розплавленою комплексною сполукою не наставало, що свідчить про недостатню для полум'яного горіння концентрацію пари морфоліну в реакційній суміші. В цьому, очевидно, й полягає основна причина антипіренової дії розчинів солей *d*-металів на горіння нітрогенумісних вуглеводнів.

З огляду на це можна припустити, що у випадку з морфоліном механізм впливу процесу комплексоутворення на утруднення займання його пароповітряної суміші після внесення в систему хлориднокислого водного розчину купрум(I) хлориду буде зводиться до зміщення усталеної при температурі займання морфоліну (36°C) рівноваги



в бік стрімкого зниження концентрації насиченої пари до значень, якими характеризують ділянку безпечних концентрацій, в межах яких полум'яне горіння буде неможливим.

Висновки

Отже, проведені нами квантово-хімічні та термодімічні обчислення процесу комплексоутворення засвідчили, що формування в системі (Повітря–Морфолін–HCl–CuCl–H₂O) аніонного комплексу (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] супроводжується зміною енергетичного стану для хімічно зв'язаного морфоліну, стосовно вільних молекул OC₄H₈NH. Окрім того, процес сполучення негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в міцний комплекс зумовлює пониження горючості нітрогенумісного вуглеводню, що є важливою ланкою на шляху до реалізації складного механізму антипіренового впливу солей *d*-металів на горіння органічних амінів. Тому сполуки купруму з успіхом можна використовувати для створення антипіренових композицій, спроможних ефективно знижувати горючість синтетичних полімерних матеріалів на основі епоксидних композицій.

Список використаної літератури

1. Мыхаличко Б. М. Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов / Б. М. Мыхаличко, О. Н. Темкин, М. Г. Мыськив // Успехи химии. — 2000. — Т. 69, № 11. — С. 1042–1070.
2. Пошук інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Cu(I). Синтез та кристалічна структура σ -комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу [Cu₂Cl₂(NH₂C₅H₄N)] / Н. М. Годованець, Ю. В. Межеричька, Б. М. Михалічко [та ін.] // Пожежна безпека. — 2008. — № 12. — С. 55–60.
3. Годованець Н. М. Утворення комплексу (H₂NC₄H₈NH₂)[CuCl₃] 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.
4. Комплексоутворення в системі купрум(I) хлорид – N-вмісний органічний ліганд як ефективний чинник інгібування процесу горіння органічних амінів / Н. М. Годованець, Ю. В. Межеричька, Б. М. Михалічко [та ін.] // Матер. Дванадцятій наукової конф. „Львівські хімічні читання -2009”. — Львів. — 2009. — С. Д18.
5. Ксандопуло Г. И. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол / Г. И. Ксандопуло, С. П. Чувашева, К. М. Гигов // материалы совещ. [“Механизм ингибирования цепных газовых реакций”]. – Алма-Ата – 1971. – С. 229–235.
6. Аніонні комплекси купруму(I). Синтез та кристалічна структура (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] / Н. М. Годованець, Б. М. Михалічко, О. М. Щербина, О. Б. Михалічко // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип. 18 (198). — С. 112–117.
7. Годованець Н. М. Вплив структурних особливостей утворення купрокомплексів на зниження горючості морфоліну / Н. М. Годованець, Б. М. Михалічко, О. М. Щербина // Вісник ЛДУБЖД. — 2011. — № 5. — Ч. 1. — С. 152–158.
8. HyperChem professional version 6,03. Practical Guide. Hypercube, Inc. 1996. 350 p. <http://www.hyper.com>

9. Хигаси К. Квантовая органическая химия / Хигаси К., БабаХ., Рембаум А. — М.: Мир, 1967. — 379 с.
10. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика / Карапетьянц М. Х. — М.: Химия, 1975. — 584 с.
11. Desiraju G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering. Interaction without Borders. / G. R. Desiraju // Acc. Chem. Res. — 2002. — Vol. 35. — P. 565–573.

Надійшла до редколегії 16.012.2013

Н. Н. Годованец, Б. М. Мыхаличко, Е. И. Лавренюк, О. Н. Щербина КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МОРФОЛИН–CuCl–HCl–H₂O

Основываясь на результатах определения кристаллической структуры комплекса (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] – продукта взаимодействия морфолина (OC₄H₈NH) с солянокислым водным раствором CuCl, осуществлен квантово-химический расчет термодинамических параметров (энергии химического связывания, энтальпии образования, теплоты сгорания) процесса комплексообразования, который протекает в системе OC₄H₈NH–CuCl–HCl–H₂O. Расчеты показали, что химическое взаимодействие морфолина с растворенным в воде хлоридом меди(II), вследствие образования прочных донорно-акцепторных связей H⁺←N, способно весьма эффективно снижать горючесть азотсодержащих углеводородов. Все это хорошо согласуется с результатами экспериментального определения температур вспышки и воспламенения кристаллического комплекса (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] и морфолина.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, термодинамика, комплексообразование, хлорид меди(II), морфолин.

N. M. Godovanets, B. M. Mykhalitchko, O. I. Lavreniuk, O. M. Shcherbyna QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION AND THERMO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE PROCESS OF COMPLEXING IN THE SYSTEM MORPHOLINE-CuCl-HCl-H₂O

Based on results of definition of crystalline frame of the complex (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] – product of interaction of morpholine (OC₄H₈NH) with a hydrochloride aqueous solution CuCl, the quantum-chemical calculation of thermo-chemical parameters (energy of chemical binding, enthalpy of derivation, combustion heat) process of complexing is realized which flows past in the system OC₄H₈NH – CuCl – HCl – H₂O.

The calculations have shown, what electronic density in a free molecule of morpholine, which concentrated on earlier to atoms of nitrogen, after addition proton H⁺←N is effectively transferred on atom Cu of a complex anion, due to directional ionic interaction Cu₂Cl₃[–]...⁺H←NHC₄H₈O. It is accompanied by selection of a considerable amount of energy (energy of addition proton on amides of a molecule OC₄H₈NH makes 218 kJ). Such changes in an energy state of morpholine at the moment of derivation of the complex and their influence on lowering of its combustibility is well compounded with outcomes of experiment and carried spent calculations; so, heating value of the anionic complex (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃](g), concerning molecules OC₄H₈NH(g) is reduced more, than five times, and the flash point of pure morpholine (35 °C) after binding in the complex is enlarged up to 360 °C, that is more, than ten times.

Beyond any reasonable doubt, the reason consists in padding chemical bonds, which arise between inflammable morpholine and non-combustible inorganic by a component (CuCl, HCl and H₂O) complex. On corrupting of these bonds (Cu_nCl_m^{(m-n)–}...⁺H←NH₂R) ion's part of a thermal energy outgoing from a source of an ignition also will be utilized. This fact shows that, the chemical interaction of morpholine with a hydrochloride aqueous solution of copper(I) chloride, is capable rather effectively to reduce combustibility of nitrogen-bearing hydrocarbons, that is of the important making sequential implementation of the composite mechanism of fire-retardant influence of influence of salts of d-metals on combustion of organic amines. In this connection connections of copper to success can be utilized at development of fire-retardant compositions capable effectively to reduce combustibility of synthetic polymeric materials on a basis of amine-epoxy compositions.

Keywords: quantum-chemical calculations, thermo-chemistry, complexing, copper(I) chloride, morpholine.

Годованец Надежда Николаевна – адъюнкт, Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина.

Мыхаличко Борис Миронович – д-р хим. наук, профессор, Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина, e-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua

Лавренюк Елена Ивановна – к.т.н., доцент, Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина.

Щербина Ольга Николаевна – к.фарм.наук, доцент, Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина.