

УДК 548.736:546.561:54-386

## СТРУКТУРНИЙ АСПЕКТ АНТИПІРЕНОВОЇ ДІЇ СПОЛУК КУПРУМУ НА ГОРІННЯ НІТРОГЕНОВМІСНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Б. Михалічко, Н. Годованець, О. Щербина, О. Лавренюк

*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,  
вул. Клепарівська, 35, 79007 Львів, Україна,  
e-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua*

Методом рентгеноструктурного та квантово-хімічного аналізу вивчено стереоспецифіку зв'язування нітрогеновмісних вуглеводнів в іонно-молекулярні комплекси  $\text{CuCl}$  і  $\text{CuCl}_2$ . Розглянуто вплив хімічної взаємодії (комплексоутворення) та типу координаційних зв'язків  $\text{Cu(I)}\leftarrow\text{N}$ ,  $\text{Cu(II)}\leftarrow\text{N}$  і  $\text{H}^+\leftarrow\text{N}$  на зниження горючості полярних вуглеводнів. Виконано порівняльний аналіз енергії координаційних зв'язків та їхній вплив на зміну деяких фізико-хімічних параметрів нітрогеновмісних вуглеводнів.

*Ключові слова:* іонно-молекулярні комплекси  $\text{CuCl}$  і  $\text{CuCl}_2$ , кристалічна структура, синтез, горючість нітрогеновмісних вуглеводнів.

Солі купруму, зокрема галогеніди, вже давно використовують як каталізатори багатьох перетворень органічних речовин [1–3]. Окрім каталітичної дії, солі купруму(I) та купруму(II) здатні також ефективно знижувати горючість органічних амінів, утруднюючи їхнє займання, що окреслює широку перспективу використання таких солей для створення антипіренових композиційних матеріалів. Вирішальним чинником антипіренової дії сполук купруму на горіння нітрогеновмісних вуглеводнів є хімічна взаємодія (комплексоутворення) [4] атомів *d*-металу з атомами N, яка супроводжується утворенням негорючих купрохлоридних комплексів з органічними амінами [5].

Поглибленому розумінню процесів, що супроводжують утруднення займання органічних амінів і нітрilів під дією солей купруму, сприяє аналіз хімічного складу та кристалічної будови утворених координаційних сполук у системах повітря–амін– $\text{CuCl}$ ( $\text{CuCl}_2$ ). Інакше кажучи, стереохімічний аспект антипіренової дії солей купруму на горіння нітрогеновмісних вуглеводнів треба розглядати як утворення іонно-молекулярних комплексів, у яких координація атома Нітрогену відбувається на атомі  $\text{Cu(I)}$  чи  $\text{Cu(II)}$  за  $\sigma$ -типом. Для цього із реакційних систем виділено кристалічні комплекси купруму(I) і купруму(II) з 2-амінопіридином (2-*amp* –  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}_2$ ), піперазином (*pip* –  $\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}$ ), морфоліном (*morf* –  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}$ ) і моноетаноламіном (*mea* –  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ) та вивчено їхню кристалічну структуру. Стехіометрія та рентгенографічні характеристики отриманих комплексів наведені в табл. 1. Для цих сполук, а також для сполук  $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$ ,  $(\text{anH})_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$  [6] (*an* – анілін ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )) і  $[\text{Cu}(\text{etda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$  [7] (*etda* – етилендіамін ( $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ )) виконано квантово-хімічний і термохімічний аналіз енергетичної поведінки пов'язаних у комплекс молекул аміну та експериментально виміряно такі фізико-хімічні характеристики кристалів, як температури спалаху ( $t_{\text{спал}}$ ) і займання ( $t_{\text{займ}}$ ).

Залежно від ступеня окиснення центрального атома та умов синтезу розрізняють три основні способи координації атомів у разі утворення іонно-молекулярних комплексів купруму з амінами (рис. 1).

Таблиця 1

Стехіометрія та рентгенографічні параметри комплексів купруму з амінами

Комплекс	Просторова група	Параметри комірки (Å, град.)			Спосіб координації
		$a, \alpha$	$b, \beta$	$c, \gamma$	
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$	$P2_1/n$	16,943(8), 90	12,156(6), 87,04(3)	3,8389(12), 90	$\text{Cu(I)} \leftarrow \text{N}$
$(\text{pipH}_2)[\text{CuCl}_3]$	$C2/c$	10,968(3), 90	6,770(2), 96,289(9)	13,304(4), 90	$\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$
$(\text{morH})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$	$P2_1/c$	11,543(5), 90	13,334(5), 93,44(3)	6,188(3), 90	$\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$
$[\text{Cu}(\text{mea})\text{Cl}_2]$	$C2/c$	11,092(2), 90	10,012(2), 121,71(1)	6,401(1), 90	$\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$

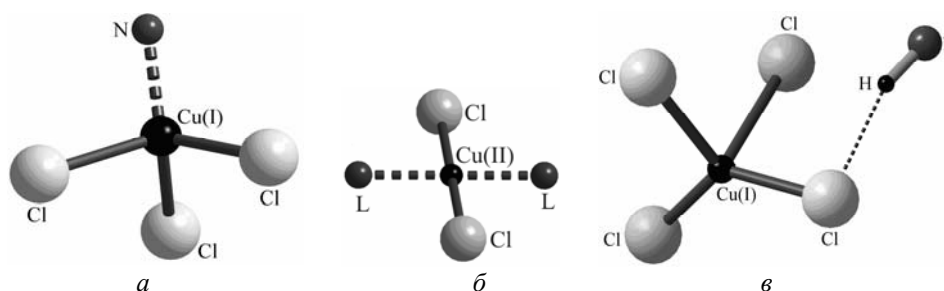


Рис. 1. Способи координації амінів у іонно-молекулярних комплексах купруму:  
 $a$  –  $\text{Cu(I)} \leftarrow \text{N}$ ;  $b$  –  $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{L}$  ( $\text{L} = \text{O}, \text{N}$ );  $c$  –  $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$

Перший тип координації аміну (див. рис. 1,  $a$ ) притаманний лише атомам  $\text{Cu(I)}$ , тут формується тетраедричне оточення атома  $\text{Cu(I)}$ , яке складається з трьох атомів  $\text{Cl}$  і одного атома  $\text{N}$ . Наприклад, прямою взаємодією порошкоподібного  $\text{CuCl}$  з  $2\text{-amp}$  отримують кристали  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$  [8], у яких реалізується перший тип взаємодії. Зокрема, полядерний  $\sigma$ -комплекс  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$  побудований із нескінченних неорганічних фрагментів  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$  та координованих на атомах купруму(I) молекул  $2\text{-amp}$  (рис. 2).

Атоми Нітрогену аміногрупи молекули 2-амінопіридину напрямлені в бік одного з атомів Хлору, що свідчить про існування внутрішньомолекулярних водневих зв'язків типу  $\text{N(2)}-\text{H}\cdots\text{Cl(2)}$  (відстань  $\text{N(2)}\cdots\text{Cl(2)}$  становить 3,38(5) Å). Водневі зв'язки поряд зі зв'язками  $\text{Cu(I)} \leftarrow \text{N}$  додатково посилюють утримування молекул горючої органічної речовини з негорючим неорганічним фрагментом  $(\text{Cu}_4\text{Cl}_4)_n$ .

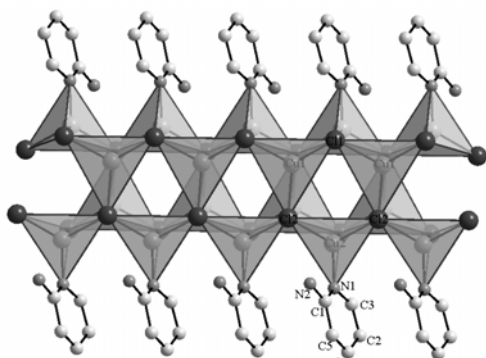


Рис. 2. Будова полімерного ланцюга  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]_n$  в  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$

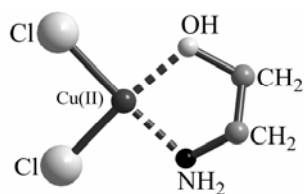


Рис. 3. Будова координаційного вузла в  $[\text{Cu}(\text{mea})\text{Cl}_2]$

Другий тип координації аміну (див. рис. 1, б) характерний переважно для сполук  $\text{Cu}(\text{II})$ . Тут формується квадратне оточення переважно з двох атомів Хлору і двох донорних атомів, які в координаційній сфері  $\text{Cu}(\text{II})$  можуть займати *транс*- або *цис*-положення. Таким представником є  $[\text{Cu}(\text{mea})\text{Cl}_2]$  [9], кристали якого утворюються внаслідок прямої взаємодії моноетаноламіну з водним розчином  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

У цьому хелатному *цис*-комплексі  $[\text{Cu}(\text{mea})\text{Cl}_2]$  атоми N і O однієї молекули *mea* координують з двох боків один атом  $\text{Cu}(\text{II})$  (рис. 3), і, відповідно, додатково зв'язують ще два атоми Cl. Зазначимо, що два атоми хлору і координовані атоми O та N молекули *mea* симетрично зв'язані між собою віссю другого порядку. Довжини зв'язків  $\text{Cu}-\text{N}$  та  $\text{Cu}-\text{O}$  становлять 2,025(8) Å, тоді як зв'язки  $\text{Cu}-\text{Cl}$  – 2,267(8) Å.

Третій тип координації (див. рис. 1, в) виникає внаслідок протонування молекул аміну з утворенням відповідного катіона та агломерацією атомів Cu і Cl у складні купрохлоридні фрагменти  $[\text{Cu}_n\text{Cl}_m]^{(m-n)-}$ . Наприклад, охолодженням концентрованого хлориднокислого водного розчину  $\text{CuCl}$  з одночасним насиченням його *pip* чи *morf* осаджують кристали  $(\text{pipH}_2)[\text{CuCl}_3]$  [10] чи  $(\text{morfH})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  [11].

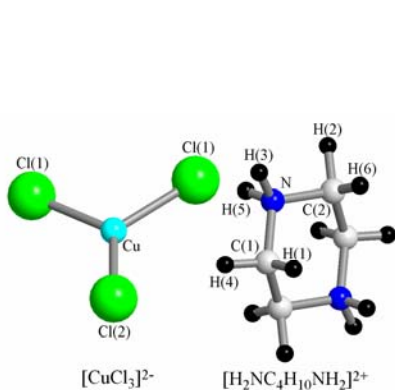


Рис. 4. Структурні одиниці  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  і  $[\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^+$  у  $(\text{pipH}_2)[\text{CuCl}_3]$

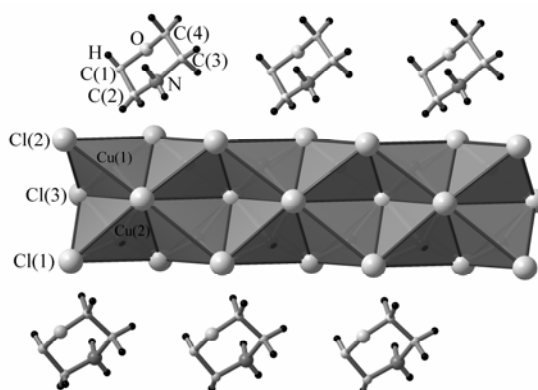


Рис. 5. Структурний фрагмент  $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_3]_n$  у  $(\text{morfH})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$

Кристали  $(pipH_2)[CuCl_3]$  побудовані з дискретних двозарядних катіонів  $[H_2NC_4H_8NH_2]^{2+}$  та купрохлоридних аніонів  $CuCl_3^{2-}$ , будову яких показано на рис. 4. У цій структурі двозарядний катіон піперазинію утворюється внаслідок донорно-акцепторної взаємодії  $H^+ \leftarrow N$  кожного з двох атомів Нітрогену з протоном. Між двома структурними фрагментами  $CuCl_3^{2-}$  і  $[H_2NC_4H_8NH_2]^{2+}$  виникає міцна електростатична (кулонівська) взаємодія.

Кристали іншого аніонного комплексу  $(morfH)[Cu_2Cl_3]$  побудовані з дискретних однозарядних катіонів морфолінію  $[OC_4H_8NH_2]^+$  та полімерних купрохлоридних аніонів  $[Cu_2Cl_3^{2-}]_n$ . (рис. 5). Між двома структурними фрагментами  $[Cu_2Cl_3^-]_n$  і  $[OC_4H_8NH_2]^+$  так само виникає міцна електростатична (кулонівська) взаємодія. Атоми Гідрогену протонованого атома Нітрогену утворюють міцні водневі зв'язки типу  $N-H \cdots Cl$  ( $N-H(5) \cdots Cl(1)$  2,22(5)Å), що поряд з іонною взаємодією посилюють зв'язування горючого морфоліну з негорючою неорганічною складовою комплексу.

Таблиця 2

Теплотворна здатність ( $Q_{н. згор.}$ ) та температури спалаху й займання для органічних амінів та іонно-молекулярних комплексів

Амін	$Q_{н. згор.}$ , кДж/кг	$t_{спал.} / t_{займ.}$ , °C	Комплекси	$Q_{н. згор.}$ , кДж/кг	$t_{спал.} / t_{займ.}$ , °C	Тип взаємодії	$E_{хім. зв'язку}$ , кДж/моль
2-amp	28705,3	116/125	$[Cu_2Cl_2(2-amp)]$	6229	290/305	Cu(I) $\leftarrow$ N	198
			$[Cu(2-amp)_2Cl_2]$	15235	182/223	Cu(II) $\leftarrow$ N	170
pip	32488,4	66/82	$(pipH_2)[CuCl_3]$	9056	-/-	$H^+ \leftarrow N$	218
morf	30727,6	35/36	$(morfH)[Cu_2Cl_3]$	5562	360/-	$H^+ \leftarrow N$	218
an	34681,2	76/79	$(anH)_3[Cu_4Cl_7]$	12135	310/-	$H^+ \leftarrow N$	218
			$[Cu(an)_2Cl_2]$	18896	167/196	Cu(II) $\leftarrow$ N	170
mea	27310,0	98/108	$[Cu(mea)Cl_2]$	5980	175/190	Cu(II) $\leftarrow$ N Cu(II) $\leftarrow$ O	170 168
etda	29318,3	43/60	$[Cu(etda)_2(H_2O)Cl]Cl$	11156	165/182	Cu(II) $\leftarrow$ N	170

Аналіз отриманих результатів рентгеноструктурних досліджень, а також квантово-хімічних обчислень енергії хімічних зв'язків і термохімічного вивчення теплотворної здатності продуктів взаємодії солей купруму з органічними амінами засвідчив, що основним чинником, який впливає на утруднення займання нітрогеновмісних вуглеводнів, є ефективне хімічне зв'язування (комплексоутворення) атомів N молекул горючого аміну з атомом *d*-металу негорючої солі. Така взаємодія супроводжується утворенням доволі міцних координаційних зв'язків типу Cu(I)←N, Cu(II)←N або ж H<sup>+</sup>←N. У цьому випадку зміна енергетичного стану реакційної суміші амін–повітря–сіль купруму стосовно горючої суміші амін–повітря залежить від типу взаємодії, геометрії утвореного координаційного вузла та неорганічної складової комплексу.

Виникнення внаслідок комплексоутворення важкогорючих комплексних сполук супроводжується значним вивільненням енергії, значення якої сильно залежить від типу взаємодії між аміном і сіллю купруму. В табл. 2 наведено обчислені значення теплотворної здатності та експериментально визначених температур спалаху і займання для вільних та зв'язаних в іонно-молекулярні комплекси амінів, а також значення енергії хімічного зв'язування між сіллю купруму та аміном.

Таблиця 3

Відносна зміна низки параметрів пожежонебезпечності органічних амінів у вільному і зв'язаному стані

Амін	Група горючості	Комплекс	Група горючості	$\frac{Q_{н.згор}(\text{аміну})}{Q_{н.згор}(\text{комплексу})}$	$\frac{t_{спал}(\text{комплексу})}{t_{спал}(\text{аміну})}$
2-amp	ГР	[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2-amp)]	ВГР	4,5	2,5
		[Cu(2-amp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	ГР	1,9	1,6
pip	ГР	(pipH <sub>2</sub> )[CuCl <sub>3</sub> ]	ВГР	3,6	4,8
morf	ЛЗР	(morfH)[Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]	НГР	5,5	10,3
an	ГР	(anH) <sub>3</sub> [Cu <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> ]	ВГР	2,9	4,1
		[Cu(an) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	ГР	1,8	2,2
mea	ГР	[Cu(mea)Cl <sub>2</sub> ]	ГР	4,6	1,8
etda	ГР	[Cu(etda) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl]Cl	ГР	2,6	3,8

Примітка: ГР – горюча речовина; ЛЗР – легкозаймиста рідина; ВГР – важкогорюча речовина; НГР – негорюча речовина.

Найефективнішим виявилось зв'язування типу H<sup>+</sup>←N, яке реалізується завдяки донорно-акцепторній взаємодії (енергія протонування аміногрупи молекули органічного аміну становить 218 кДж). Енергетично-стереоспецифічні особливості цього типу взаємодії наочно можна продемонструвати на прикладі взаємодії аніліну з

CuCl в хлориднокислому водному розчині, який зумовлює появу важкогорючого аніонного комплексу  $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$ , де вивільняється енергія в  $\sim 750$  кДж на кожен формульну одиницю комплексу. Як засвідчили термохімічні обчислення, теплотворна здатність аніонного комплексу  $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$ , що перебуває у пароподібному стані, стосовно газоподібних молекул  $an$  знижується майже втричі (табл. 3). Визначення ж температур спалаху і займання кристалічного комплексу  $(anH)_3[Cu_4Cl_7]$  свідчить, що у зв'язаному стані анілін перетворюється у важкогорючу речовину. Зокрема, температура спалаху аніліну після його зв'язування в комплекс підвищується від 76 (для вільного  $an$ ) до 310 °С, тобто простежується підвищення температури спалаху вчетверо, тоді як займання зв'язаного в комплекс  $an$  взагалі не відбувається.

Такий характер взаємодії (як і у  $an$ ) притаманний  $pip$  і  $morf$ . Оскільки теплотворна здатність комплексів  $(pipH_2)[CuCl_3]$  і  $(morfH)[Cu_2Cl_3]$  стосовно вільних молекул  $pip$  і  $morf$  знижується у 3,6 і 5,5 рази, відповідно, то обчислена апроксимаційним методом температура спалаху  $pip$  у зв'язаному стані і визначена експериментально для  $morf$  у зв'язаному стані, відповідно, становлять 340 і 360 °С.

Наступною за міцністю зв'язування є взаємодія  $Cu(I) \leftarrow N$  (198 кДж/моль). Завдяки цьому органічний амін (2- $amp$ ), який належить до горючих речовин, після зв'язування з наночастинкою  $Cu_nCl_n$  стає важкогорючою речовиною (див. табл. 3). За результатами термохімічних досліджень, теплотворна здатність комплексної сполуки  $[Cu_2Cl_2(2-amp)]$  стосовно вільних молекул 2- $amp$  знижується більш ніж у 4,5 рази, а температура спалаху 2- $amp$  після зв'язування його у комплекс підвищується від 116 (для вільного 2- $amp$ ) до 290 °С (зростає у 2,5 рази).

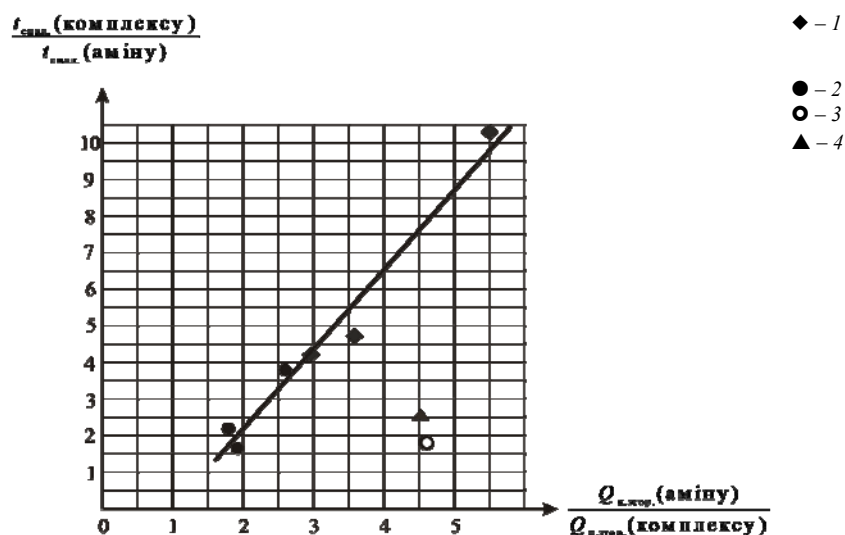


Рис. 6. Графічна залежність відносної зміни ряду параметрів пожежонебезпечності органічних амінів у вільному і зв'язаному у купрокомплекси стані:

- 1 – для аніонних комплексів з  $H^+ \leftarrow N$  типом зв'язку; 2 – для молекулярних комплексів з  $Cu(II) \leftarrow N$  типом зв'язку, 3 – для такого самого типу комплексів, але іншої стехіометрії; 4 – для молекулярних комплексів з  $Cu(I) \leftarrow N$  типом зв'язку

На відміну від взаємодій  $\text{Cu(I)}\leftarrow\text{N}$  і  $\text{H}^+\leftarrow\text{N}$  (див. табл. 2) взаємодія  $\text{Cu(II)}\leftarrow\text{N}$  є найслабкішою (168 кДж/моль). Це відображається на дещо меншому зниженні температур спалаху та займання органічних амінів після їхнього зв'язування з солями купруму(II). Теплотворна здатність комплексів  $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$  і  $[\text{Cu}(\text{mea})\text{Cl}_2]$  стосовно вільних *an* і *mea* знижується у 1,8 та 4,6 раза, відповідно, тоді як температури спалаху для цих амінів після комплексоутворення зростають у 2,2 (*an*) і 1,8 (*mea*) раза.

Зображена на рис. 6 графічна залежність засвідчує, що певному зниженню теплотворної здатності комплексної сполуки стосовно теплотворної спроможності вільного аміну завжди відповідає підвищення температури спалаху аміну у зв'язаному і вільному стані. Тобто справджується емпірична залежність

$$\frac{Q_{\text{н.згор}}(\text{аміну})}{Q_{\text{н.згор}}(\text{комплексу})} = \text{const} \frac{t_{\text{спал}}(\text{комплексу})}{t_{\text{спал}}(\text{аміну})}.$$

Числове значення const залежатиме від типу та умов взаємодії (див. табл. 3), що виникає між органічним аміном і відповідною сіллю купруму. Зокрема, для взаємодії  $\text{H}^+\leftarrow\text{N}$  визначене з цієї емпіричної залежності усереднене значення сталої величини (const) становить 0,7, для взаємодії  $\text{Cu(II)}\leftarrow\text{N}$  – 0,9, для взаємодії  $\text{Cu(I)}\leftarrow\text{N}$  – 1,8. Маючи усереднене значення const емпіричної залежності та знаючи будову координаційного вузла, можна обчислити наближене значення температури спалаху органічних амінів у зв'язаному стані, не проводячи випробувань. Наприклад, для комплексу  $(\text{pipH}_2)[\text{CuCl}_3]$  обчислена температура спалаху становить приблизно 320 °С.

1. Темкин О. Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008.
2. Темкин О. Н., Шестаков Г. К., Трегер Ю. А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М.:Химия, 1991.
3. Михалічко Б. М., Темкин О. Н., Мыськив М. Г. Полиядерные комплексы галогенидов меди(I): координационная химия и каталитические превращения алкинов // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 1042–1070.
4. Годованец Н. Н., Щербина О. Н., Вынявская Г. Ф., Михалічко Б. М. Влияние процесса комплексообразования солей меди с аминами и нитрилами на снижение горючести N-содержащих органических веществ // Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации: Сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 2010. Ч. 2. С. 163–165.
5. Ксандопуло Г. И., Чувашева С. П., Гибов К. М. Влияние комплексных соединений олова, сурьмы и меди с аминами на горючесть эпоксидных смол // Механизм ингибирования цепных газовых реакций: материалы совещ. Алма-Ата, 1971. С. 229–235.
6. Михалічко Б. М., Мыськив М. Г. Структурный аспект взаимодействия хлорида меди(I) с пропаргильовым спиртом в водном растворе хлорида анилина // Журн. структур. химии. 1999. № 6. С. 1160–1171.
7. Ball R. D., Hall D., Rickard C. E. F., Waters T. N. The colour isomerism and structure of some copper co-ordination compounds. Part XIV. The crystal structure of chloroaquobis(ethylenediamine)copper(II) chloride // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 1435.

8. Годованець Н. М., Межеріцька Ю. В., Михалічко Б. М. та ін. Пошук інгібіторів горіння органічних амінів на основі комплексних сполук Cu(I). Синтез та кристалічна структура  $\sigma$ -комплексу купрум(I) хлориду з 2-амінопіридином складу  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$  // Пожежна безпека. 2008. № 12. С. 55–60.
9. Pon G., Willett R. D. Crystal structure of  $[\text{Cu}(\text{HO}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$  // J. Chem. Cryst. 1994. Vol. 24. P. 165.
10. Годованець Н. М., Михалічко Б. М., Щербина О. М. Утворення комплексу  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{CuCl}_3]$  в системі CuCl-піперазин-HCl як ефективний чинник інгібування горіння органічних амінів // Пожежна безпека. 2009. № 14. С. 84–91.
11. Годованець Н. М., Михалічко Б. М., Щербина О. М., Михалічко О. Б. Аніонні комплекси купруму(I). Синтез та кристалічна структура  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2)[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$  ( $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NH}_2^+$  – катіон морфолінію) // Наук. праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хім. техн. 2012. Вип. 18 (198). С. 112–117.

## STRUCTURAL ASPECT OF A FIRE-RETARDANT ACTION OF THE COPPER COMPOUNDS ON COMBUSTION OF THE NITROGEN-CONTAINING CARBOHYDRATES

**B. Mykhalitchko, N. Godovanetc, O. Shcherbyna, O. Lavreniuk**

*Lviv State University of safety of vital activity,  
Kleparivska Str., 35, 79007 Lviv, Ukraine,  
e-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua*

Stereospecificity of binding of the nitrogen-containing carbohydrates in the CuCl and CuCl<sub>2</sub> ionic-molecular complexes of the  $[\text{Cu}(2\text{-amp})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$ ,  $(\text{anH})_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$  and  $[\text{Cu}(\text{etda})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$  compositions (were *an* – aniline (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), *2-amp* – 2-aminopyrine (NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>), *etda* – ethylenediamine (H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)) have been studied by using X-ray diffraction. Based on results of the crystal structure determination of the copper(I) and copper(II) coordination compounds with amines, which forms in the reactionary systems (Air – combustible amine – non-combustible copper salts), the quantum-chemical and thermo-chemical analysis of an influence of copper salts on a decrease of the nitrogen-containing carbohydrates combustibility have been fulfilled. Consequently, the influence of complexation and Cu(I)←N, Cu(II)←N and H<sup>+</sup>←N types of coordination bonds on decrease of combustibility of polar carbohydrates was considered. Besides, the energy of coordination bonds and its influence on the change of some physicochemical parameters of the nitrogen-containing carbohydrates were compared. The realized investigations show that chemical interaction non-combustible of copper(I) chloride or copper(II) chloride with combustible amine, due to formation of donor-acceptor connection, rather effectively reduces the combustibility of the nitrogen-containing organic compounds. It is completely accordance with results of experiment performed to determine the flash point and ignition temperature of obtained crystals of these complexes.

*Key words:* CuCl and CuCl<sub>2</sub> ionic-molecular complexes, crystal structure, synthesis, combustibility of nitrogen-containing carbohydrates.



## СТРУКТУРНИЙ АСПЕКТ АНТИПИРЕНОВОГО ДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА ГОРЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Б. Михалічко, Н. Годованец, О. Щербина, О. Лавренюк**

*Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности,  
ул. Клепаровская, 35, 79007 Львов, Украина,  
e-mail: mykhalitchko@ubgd.lviv.ua*

Методом рентгеноструктурного и квантово-химического анализа изучено стереоспецифику связывания азотсодержащих углеводов в ионно-молекулярные комплексы  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuCl}_2$ . Рассмотрено влияние химического взаимодействия (комплексобразования) и тип координационных связей  $\text{Cu(I)}\leftarrow\text{N}$ ,  $\text{Cu(II)}\leftarrow\text{N}$  и  $\text{H}^+\leftarrow\text{N}$  на снижение горючести полярных углеводов. Проведено сравнительный анализ энергии координационных связей и их влияние на изменение ряда физико-химических параметров азотсодержащих углеводов.

*Ключевые слова:* ионно-молекулярные комплексы  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuCl}_2$ , кристаллическая структура, синтез, горючесть азотсодержащих углеводов.

Стаття надійшла до редколегії 27.05.2013

Прийнята до друку 19.12.2013