

Н. М. Годованець, ад'юнкт, **Б. М. Михалічко**, д.х.н., професор, **О. І. Лавренюк**, к.т.н., доцент, **О. М. Щербина**, к.фарм.н., доцент (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ТЕРМОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МОРФОЛІН–CuCl–HCl–H₂O

Грунтуючись на результатах вивчення кристалічної структури комплексу (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] – продукту взаємодії морфоліну (OC₄H₈NH) з хлориднокислим водним розчином CuCl, здійснено квантово-хімічні обчислення термодинамічних параметрів (енергії хімічного зв'язування, ентальпії утворення, теплоти згоряння) процесу комплексоутворення, що відбувається в системі OC₄H₈NH–CuCl–HCl–H₂O. Обчислення засвідчили, що хімічна взаємодія морфоліну з розчиненим у воді купрум(І) хлоридом, внаслідок утворення міцних донорно-акцепторних зв'язків H⁺←N, спроможна доволі ефективно знижувати горючість нітрогенумісних вуглеводнів. Це добре узгоджується з результатами експериментального визначення температур спалаху й займання кристалічного комплексу (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] та морфоліну.

Ключові слова: квантово-хімічні обчислення, термодинаміка, комплексоутворення, купрум(І) 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 Cu(I)←N [2] чи, навіть, H⁺←N...[Cu_nCl_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 епоксидних композицій [5].

Для розуміння процесів, які супроводжують зниження горючості амінів солями купруму нами була здійснена спроба вивчити взаємодію морфоліну з хлориднокислим водним розчином CuCl методом квантової хімії і на основі отриманої інформації проаналізувати зміни енергетичного стану реакційної суміші (Повітря–Морфолін–HCl–CuCl–H₂O) 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 термодинамічних обчислень. В праці [6] приведені результати синтезу і рентгеноструктурного аналізу продукту взаємодії морфоліну з хлориднокислим водним розчином CuCl – аніонного комплексу (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] (OC₄H₈NH₂⁺ – катіон морфолінія).

Мета праці – ґрунтуючись на відомостях про стехіо- і стереохімічні параметри зв'язаного в комплекс (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] та вільного морфоліну, здійснити квантово-хімічні обчислення енергії хімічних зв'язків і термодинамічний 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 (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] й морфоліну [7] і обговорити найбільш вірогідний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості амінів.

Експериментальна частина

Числове моделювання електронної структури комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ 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 $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ (рис.) використовуючи відомості про кристалічну структуру аніонного комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ [6]. Ефективні заряди на атомах кластеру обчислювали без оптимізації фрагменту $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$, для вільних молекул морфоліну – з оптимізацією (табл. 1). Визначені енергії хімічних зв'язків для кластеру, а також для оптимізованої молекули вільного морфоліну OC_4H_8NH , наведені в табл. 2. Всі обчислення проводили виходячи з припущення, що кластерний фрагмент $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ аніонного комплексу (як і молекула морфоліну) перебувають в газоподібному стані.

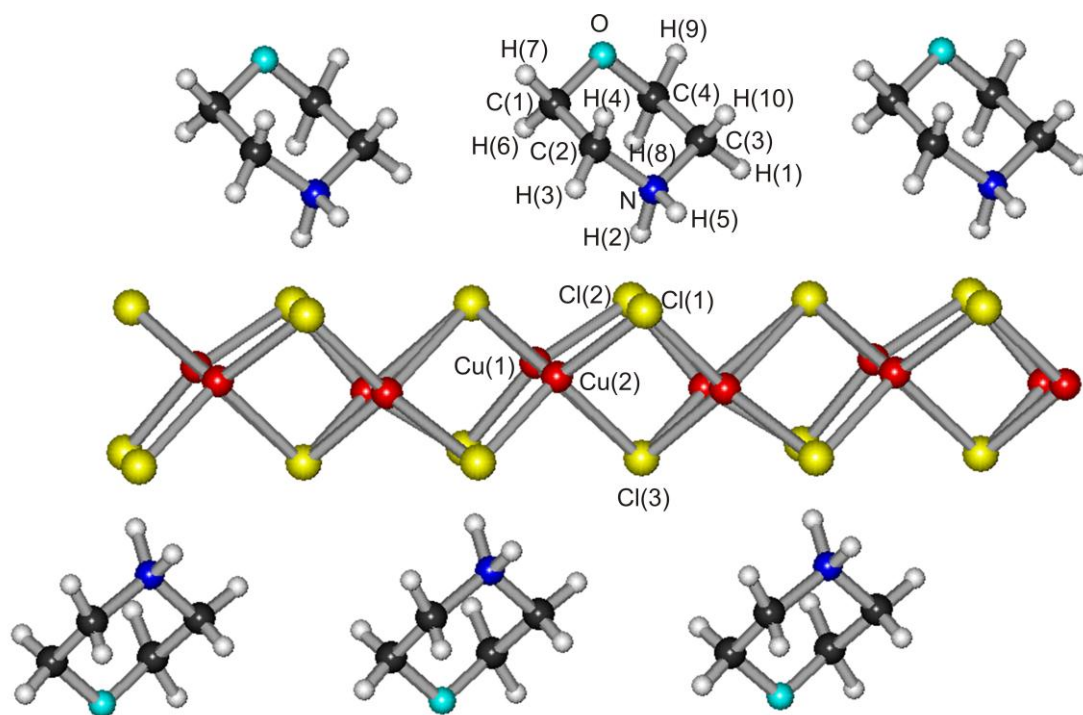


Рис. Кластерний фрагмент $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ структури $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$

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

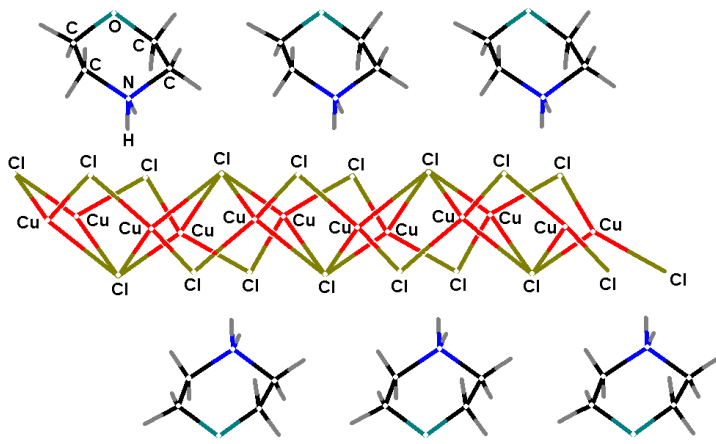
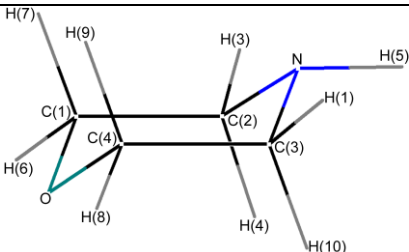
Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для морфоліну та для досліджуваного структурного фрагменту $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ аніонного комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ дають змогу встановити такі фізико-хімічні характеристики як стандартна ентальпія утворення речовин в газоподібному стані і стандартна ентальпія згоряння (або теплотворна спроможність) [10], а також робити певні висновки стосовно ролі солей купруму у разі створення антипіренових композицій.

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: $4C(г) + 4,5H_2(г) + 1/2N_2(г) + 1/2O_2(г) = OC_4H_8NH(г)$,
 $\Delta H_2^\circ = 4,5E_{H-H} + 1/2E_{N=N} + 1/2E_{O=O} - \Sigma E_{\text{зв'язків}}(OC_4H_8NH)$ (кДж).

Таблиця 2 Енергії хімічних зв'язків в кластері $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ аніонного комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ та молекулі морфоліну

Хімічний склад	Структурний фрагмент	Сумарна енергія хімічних зв'язків, кДж/моль
$\{(OC_4H_8NH_2)_6\}^{6+} \times [Cu_{12}Cl_{18}]^{6-}$		40767,8
OC_4H_8NH (після оптимізації)		5538,6

Зважаючи на відомі значення $E_{\text{атоміз. (графіту)}}$, E_{H-H} , $E_{N=N}$, $E_{O=O}$ та обчислені значення $\Sigma E_{\text{зв'язків}}(OC_4H_8NH)$, які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 718, 435,8, 945,1, 497,9 [10] та 5538,6, матимемо $\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(OC_4H_8NH)$ в газоподібному стані

$$\Delta H^\circ_{\text{утв.}}(OC_4H_8NH(г)) = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ.$$

Утворення газоподібного $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$, який існує у формі нанокластеру $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ із газоподібних купрум(I) хлориду, гідрогенхлориду і морфоліну здійснюють за реакцією стадії 3:

Стадія 3: $4Cu_3Cl_3(г) + 6OC_4H_8NH(г) + 6HCl(г) = (OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}](г)$, ΔH_3° .

Оскільки [10] $E_{(Cu-Cl)}$ для циклічного фрагменту $[Cu_3Cl_3]$, що існує у газоподібному стані, становить 229,4 кДж/моль, $E_{(H-Cl)} = 427,0$ кДж/моль, а $\Sigma E_{зв'язків} ((OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}](г)) = 40767,8$ кДж/моль, то

$$\Delta H_3^\circ = (24E_{(Cu-Cl)} + 6\Sigma E_{зв'язків} (OC_4H_8NH) + 6E_{(H-Cl)}) - \Sigma E_{зв'язків} ((OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]).$$

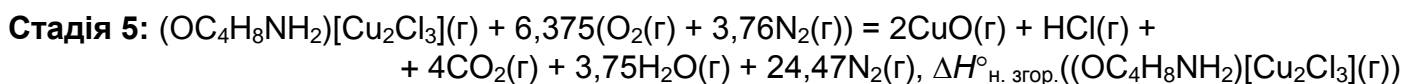
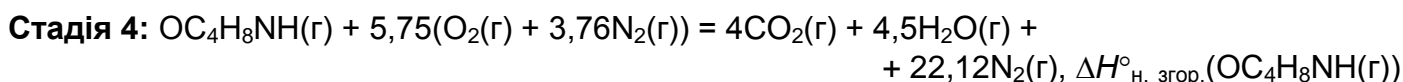
Скориставшись відомими значеннями $\Delta H_{утв.}^\circ (Cu_3Cl_3(г))$ і $\Delta H_{утв.}^\circ (HCl(г))$, які відповідно дорівнюють $-258,8$ кДж/моль і $-92,2$ кДж/моль [10], обчислимо $\Delta H_{утв.}^\circ ((OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}](г))$:

$$\Delta H_{утв.}^\circ ((OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}](г)) = \Delta H_3^\circ + 4\Delta H_{утв.}^\circ (Cu_3Cl_3(г)) + 6\Delta H_{утв.}^\circ (HCl(г)) + 6\Delta H_{утв.}^\circ (OC_4H_8NH(г)).$$

Тоді

$$\Delta H_{утв.}^\circ ((OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3](г)) = 1/6\Delta H_{утв.}^\circ ((OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}](г)).$$

Тепер виконаємо термохімічні обчислення процесів повного згоряння морфоліну у вільному та зв'язаному у комплекс $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ 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 ($\Delta H_{н. згор.}^\circ$) та теплотворну спроможність ($Q_{н. згор}$) морфоліну і комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$. Результати обчислень наведені в табл. 3.

Таблиця 3 Результати термохімічних обчислень, виконаних для морфоліну та аніонного комплексу $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$

Речовина	$\Delta H_{утв.}^\circ$, кДж/моль	$\Delta H_{н. згор.}^\circ$, кДж/моль	$Q_{н. згор}$, кДж/кг
$OC_4H_8NH(г)$	+13,7	-2673,0	30727,6
$(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3](г)$	-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 $H^+ \leftarrow N$ ефективно переноситься на атом Cu комплексного аніону, завдяки виникненню напрямленої іонної взаємодії $Cu_2Cl_3^- \cdots H^+ \leftarrow NHC_4H_8O$ зумовленої появою водневих зв'язків $N-H \cdots Cl$ [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 $(OC_4H_8NH_2)_6[Cu_{12}Cl_{18}]$ 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 OC_4H_8NH 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

(OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃](г), стосовно молекул OC₄H₈NH(г) знижується більш, ніж у п'ятеро. Експериментальне ж визначення температур спалаху й займання, яке було виконане для кристалів аніонного комплексу (OC₄H₈NH₂)[Cu₂Cl₃] [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 H₂O) комплексу. На руйнування саме цих зв'язків (Cu_nCl_m^{(m-n)-...⁺H←NH₂R}) 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 хлоридноокислого водного розчину купрум(І) хлориду буде зводитися 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 термохімічні обчислення процесу комплексоутворення засвідчило, 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(І): 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(І). Синтез та кристалічна структура σ-комплексу купрум(І) хлориду з 2-амінопіридином складу [Cu₂Cl₂(NH₂C₅H₄N)] / Н. М. Годованець, Ю. В. Межеріцька, 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(І) хлорид – N-вмісний органічний ліганд як ефективний чинник інгібування процесу горіння органічних амінів / Н. М. Годованець, Ю. В. Межеріцька, 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. Гибов // материалы совещ. ["Механизм ингибирования цепных газовых реакций"]. – Алма-Ата – 1971. – С. 229–235.

6. Аніонні комплекси купрум(І). Синтез та кристалічна структура $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ / 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

© Н. М. Годованець

Михалічко Б. М.,

Лавренюк О. І.,

Щербина О. М.

2013

УДК 546.561:54-386:544.183

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 $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ – продукта взаимодействия морфолина (OC_4H_8NH) с солянокислым водным раствором $CuCl$, осуществлен квантово-химический расчет термодинамических параметров (энергии химического связывания, энтальпии образования, теплоты сгорания) процесса комплексообразования, который протекает в системе $OC_4H_8NH-CuCl-HCl-H_2O$. Расчеты показали, что химическое взаимодействие морфолина с растворенным в воде хлоридом меди(І), вследствие образования прочных донорно-акцепторных связей $H^+ \leftarrow N$, способно весьма эффективно снижать горючесть азотсодержащих углеводородов. Все это хорошо согласуется с результатами экспериментального определения температур вспышки и воспламенения кристаллического комплекса $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ и морфолина.

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

UDC 546.561:54-386:544.183

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

Be based on results of definition of crystalline frame of the complex $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3]$ – product of interaction of morpholine (OC_4H_8NH) 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 a complexing is realized which flows past in the system $OC_4H_8NH - CuCl - HCl - H_2O$.

The calculations have shown, what electronic density in a free molecule of morpholine, which concentrated on earlier to atoms of nitrogen, after addition proton $H^+ \leftarrow N$ is effectively transferred on atom Cu of a complex anion, due to directional ionic interaction $Cu_2Cl_3^- \cdots H \leftarrow NHC_4H_8O$. It is accompanied by selection of a considerable amount of energy (energy of addition proton on amides of a molecule OC_4H_8NH 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 $(OC_4H_8NH_2)[Cu_2Cl_3](g)$, concerning molecules $OC_4H_8NH(g)$ 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 it 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) lion'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., доц., Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, г. Львов, Украина.

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