

УДК 548.736:546.561:614.84

Н.М. ГОДОВАНЕЦЬ, Б.М. МИХАЛЧКО, О.М. ЩЕРБИНА

м. Львів, Україна

ВИНЯТКОВИЙ ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ $\text{Cu(I)} \leftarrow \text{N}$, $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$
ТА $\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$ НА ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ОРГАНІЧНИХ АМІНІВ

В багатостадійному процесі інгібування горіння [1] органічних амінів солями купруму визначальною стадією є взаємодія між горючим аміном і негорючою сіллю купруму [2-4], що, в свою чергу, зумовлює появу важкогорючої комплексної сполуки. Ця взаємодія супроводжується значним вивільненням енергії, величина якої сильно залежить від типу хімічного зв'язування. Тому, мета праці – встановлення залежностей між величиною енергії хімічного зв'язування аміну з сіллю купруму та зростанням температури спалаху комплексної сполуки стосовно вільного аміну.

В таблиці наведені значення величин теплотворної спроможності, температур спалаху та займання для органічних амінів та комплексних сполук, а також приведені значення енергії зв'язування між сіллю купруму та органічним аміном.

Амін	$Q_{\text{д. згор.}}$, кДж/кг	$t_{\text{спал.}}/t_{\text{займ.}}$, °С	Комплекс	$Q_{\text{д. згор.}}$, кДж/кг	$t_{\text{спал.}}/t_{\text{займ.}}$, °С	Тип взаємодії	$E_{\text{зв'язу.}}$, кДж/моль
2-amp	26628	68/92	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(2\text{-amp})]$	6180,8	~550/-	$\text{Cu(I)} \leftarrow \text{N}$	335
pip	33286,7	66/82	$(\text{pipH}_2)[\text{CuCl}_3]$	9243,8	277/-	$\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$	218
morf	30766,7	35/62	$(\text{morfH})[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]$	4933,7	271/-	$\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$	218
an	34671,83	76/79	$(\text{anH})_3[\text{Cu}_4\text{Cl}_7]$	10747,7	310/-	$\text{H}^+ \leftarrow \text{N}$	218
			$[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$	18026,2	167,4/195,7	$\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$	169
mea	26862,3	98/108	$[\text{Cu}(\text{mea})\text{Cl}_2]$	6059,8	175,4/190,4	$\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$	169
						$\text{Cu(II)} \leftarrow \text{O}$	168

За таблицею, певному зниженню $Q_{н. згор}$ комплексної сполуки стосовно $Q_{н. згор}$ вільного органічного аміну завжди відповідає відповідне підвищення температур спалаху органічного аміна у зв'язаному і вільному стані. Тобто, справджується залежність:

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

У свою чергу числове значення $const$ визначається типом та умовами взаємодії (див. табл.). Так, для взаємодії $H^+ \leftarrow N$ знайдене з емпіричної залежності значення $const$ становить 0,8, а для взаємодії $Cu(II) \leftarrow N - 1$. Методом апроксимації можна визначити значення $const$ для взаємодії $Cu(I) \leftarrow N$, яка, відповідно, дорівнює 0,5. Кореляційна залежність енергії взаємодії амінів – сіллю купруму $E_{хім. зв'язку}$ ($Cu(I) \leftarrow N$ (1), $H^+ \leftarrow N$ (2) і $Cu(II) \leftarrow N$ (3)) від величини $const$ графічно показана на рис.

Таким чином, основним чинником, який зумовлює зниження горючих властивостей органічних нітрогенумісних речовин, є ефективне хімічне зв'язування (комплексоутворення) атомів N молекул горючого аміна з атомом d-металу негорючої солі, яке супроводжується утворенням доволі міцних координаційних зв'язків типу $Cu(I) \leftarrow N$ (335 кДж/моль), $H^+ \leftarrow N$ (218 кДж/моль) та $Cu(II) \leftarrow N$ (168 кДж/моль). Це дає змогу віднести той чи інший легкозаймистий чи горючий органічний амін до групи важкогорючих і, навіть, негорючих амінів.

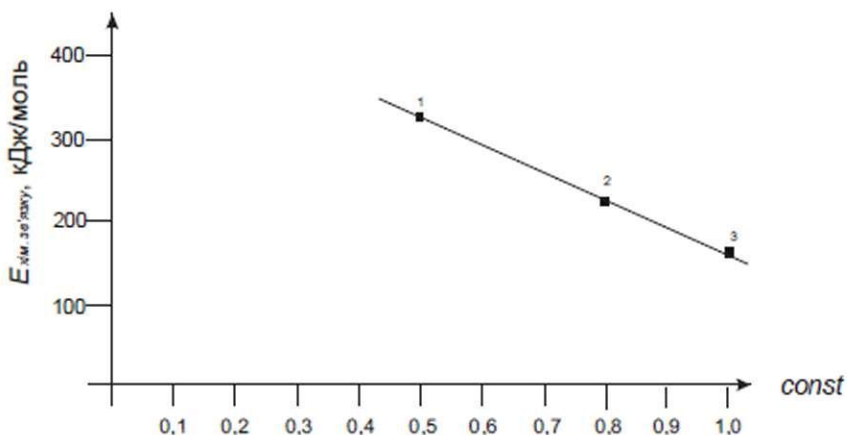


Рис. Кореляційна залежність між енергією хімічного зв'язування ($E_{хім. зв'язку}$) аміну з сіллю купруму та емпіричним значенням $const$ (1 – відповідає взаємодії $Cu(I) \leftarrow N$, 2 – $H^+ \leftarrow N$ і 3 – $Cu(II) \leftarrow N$)

Література:

1. 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.
2. Годованец Н.М. Квантово-хімічне обчислення теплотворної спроможності купрум(І) хлоридного комплексу з 2-амінопіридином складу $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]$ / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. –2008. – № 13. – С. 108-112.
3. Годованець Н.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 / Н.М. Годованець, Б.М. Михалічко, О.М. Щербина // Пожежна безпека. – 2009. – № 14. – С.84-91.
4. Годованец Н. Н. Влияние процесса комплексообразования на снижение горючести анилина в солянокислом водном растворе хлорида меди(І) / Н.Н. Годованец, Б.М. Мыхаличко, О.М. Щербина, Г.Ф. Винявская // Пожарная безопасность. – 2010. – № 4. – С.70-76.