

УДК 620.197.6:678.043:614.841

*О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, В.-П.О. Пархоменко***КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ ХЕЛАТНОГО КОМПЛЕКСУ
[Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆ – АНТИПІРЕНУ-ЗАТВЕРДНИКА
ЕПОКСИДНИХ СМОЛІ В УМОВАХ ГОРІННЯ****Львівський державний університет безпеки життєдіяльності**

Грунтуючись на результатах вивчення кристалічної структури хелатного комплексу [Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆ – продукту взаємодії затвердника епоксидних смол (поліетиленполіаміну, H₂N[–C₂H₄NH–]_nH, де n=1, 2) з купрум(II) гексафлуорсилікатом (антипіреновою добавкою до епоксіамінних композицій) здійснено квантово-хімічні обчислення термодинамічних параметрів (сумарна енергія всіх хімічних зв'язків, ентальпії утворення, теплоти згоряння) процесів комплексоутворення та горіння, що відбуваються у системах H₂N[–C₂H₄NH–]_nH–CuSiF₆ та [Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆–O₂, відповідно. Квантово-хімічні обчислення здійснювали неемпіричним методом Гартрі-Фока, використовуючи базисний набір орбіталей 6-31G*. Було встановлено, що хелатування іона Cu²⁺ безводної солі купрум(II) гексафлуорсилікату одночасно етилендіаміном (*eda*) і діетилентріаміном (*deta*) (складові частини поліетиленполіаміну) та виникнення п'яти міцних донорно-акцепторних зв'язків Cu(II)←N спроможне доволі ефективно знизити горючість не тільки координованих молекул затвердника епоксидних смол, а і модифікованих епоксіамінних композицій. Це добре узгоджується з результатами дериватографічного аналізу та експериментального визначення температур займання і самозаймання кристалічного комплексу [Cu(*eda*)(*deta*)]SiF₆ та поліетиленполіаміну. Отримані результати обґрунтовують перспективу використання хелатних комплексів солей перехідних металів з поліамінами як ефективних антипіренів-затвердників в розробці самозгасаючих епоксіамінних композицій.

Ключові слова: квантово-хімічні обчислення, термодинаміка, купрум(II) хелатні комплекси, антипірен-затвердник епоксидних смол.

Вступ

Солі *d*-металів, зокрема, солі купруму вже давно застосовуються як каталізатори в багатьох важливих хіміко-технологічних процесах перетворення органічних речовин [1,2]. З огляду на це вивчення взаємодії солей купруму, а саме неорганічних солей купруму(II) з поліамінами, викликає неабиякий науковий інтерес, оскільки виникнення координаційних зв'язків Cu(II)←N поряд зі здатністю молекул поліаміну хелатувати атоми металу слід розглядати як один з можливих механізмів антипіренової дії сполук купруму на горіння органічних амінів, які використовують як затвердники епоксидних смол [3,4]. Практична ж значимість процесів комплексоутворення зумовлена можливістю використання солей купруму як антипіренів здатних доволі ефективно утруднювати займання різних

органічних амінів, в тому числі, полімерних матеріалів на основі епоксидних смол [5–8]. Для розуміння процесів, що супроводжують зниження горючості амінів під впливом солей купруму(II), нами була здійснена спроба моделювання взаємодії поліетиленполіаміну (H₂N[–C₂H₄NH–]_nH, де n=1, 2) – затвердника епоксидних смол з купрум(II) гексафлуорсилікатом (CuSiF₆) – антипіреновою добавкою до епоксіамінних композицій методом квантової хімії і на основі отриманої інформації проаналізувати зміни енергетичного стану реакційної суміші H₂N[–C₂H₄NH–]_nH–CuSiF₆ в момент комплексоутворення. В роботі [9] наведені результати синтезу і рентгеноструктурного аналізу хелатного комплексу

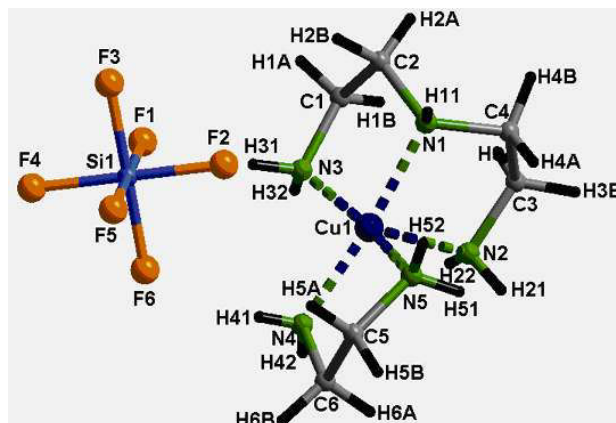


– продукту взаємодії поліетиленполіаміну з безводним CuSiF_6 ; кристалографічні параметри цього комплексу були використані для квантово-хімічного моделювання.

Мета роботи: ґрунтуючись на відомостях про стехіо- та стереохімічні параметри зв'язаних в комплекс $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ та вільних молекул етилендіаміну (*eda* – $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) та діетилентриаміну (*deta* – $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) здійснити квантово-хімічні обчислення енергії хімічних зв'язків та термодинамічний аналіз реакцій горіння *eda* та *deta* у вільному та зв'язаному стані; зіставити результати обчислень з результатами експериментального визначення температур займання (t_s) та самозаймання (t_{cs}), а також деривативного аналізу, виконаних для кристалічного комплексу та поліетиленполіаміну [10] і обговорити найбільш вірогідний механізм впливу процесів комплексоутворення на зниження горючості поліамінів.

Квантово-хімічні обчислення

Числове моделювання електронно-молекулярної структури комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ виконували методом квантової хімії за програмою HyperChem professional version 8.0.6 [11], використовуючи неемпіричний метод Гартрі–Фока з базисним набором орбіталей 6-31G*. Для цього за програмою DIAMOND [12] генерували кластерний фрагмент



Кластерний фрагмент кристалічної структури хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ з пронумерованими атомами (P_2/n ; $a=8,9945(4)$, $b=9,6067(3)$, $c=15,7357(8)$ Å, $\beta=91,460(4)^\circ$)



(рисунок), використовуючи відомості про кристалічну структуру хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ [9]. Ефективні заряди на атомах в координаційному поліедрі $[\text{Cu}(\text{N}_1\text{N}_2\text{N}_3)(\text{N}_4\text{N}_5)]$ кластеру обчислювали без геометричної оптимізації фрагменту, тоді як для вільних молекул *eda* і *deta* геометрія молекул була оптимізована (табл. 1). Визначені енергії хімічних зв'язків для

Таблиця 1

Розподіл ефективних зарядів на атомах (у е) в хелатному комплексі $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)]\text{SiF}_6$ та молекулах етилендіаміну та діетилентриаміну

Комплексний катіон $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]^{2+}$											
Cu1		N1		N2		N3		N4		N5	
-0,672		-0,026		-0,148		-0,114		-0,094		-0,087	
		H11		H21		H31		H41		H51	
		+0,189		+0,189		+0,245		+0,232		+0,184	
		H1B		H2B		H32		H42		H55	
		+0,189		+0,197		+0,193		+0,167		+0,180	
C1		C2		C3		C4		C5		C6	
-0,029		-0,044		-0,041		-0,050		-0,033		-0,033	
H1A		H2A		H3A		H4A		H5A		H6A	
+0,063		+0,059		+0,077		+0,073		+0,108		+0,054	
H1B		H2B		H3B		H4B		H5B		H6B	
+0,060		+0,088		+0,052		+0,064		+0,045		+0,071	
Комплексний аніон $[\text{SiF}_6]^{2-}$											
Si1		F1		F2		F3		F4		F6	
+1,177		-0,344		-0,437		-0,416		-0,437		-0,450	
Молекула етилендіаміну (після оптимізації)											
N4			N5			C5			C6		
-0,366			-0,360			-0,026			-0,021		
H41		H42		H51		H52		H5A		H5B	
+0,150		+0,166		+0,180		+0,136		+0,044		+0,028	
H6A		H6B		H6A		H6B		H6A		H6B	
+0,055		+0,015		+0,055		+0,015		+0,055		+0,015	
Молекула діетилентриаміну (після оптимізації)											
N1		N2		N3		C1		C2		C3	
-0,266		-0,381		-0,393		-0,020		-0,035		-0,028	
H11		H21		H31		H1A		H2A		H3A	
+0,175		+0,161		+0,163		+0,025		+0,041		+0,052	
H22		H32		H1B		H2B		H3B		H4B	
+0,178		+0,183		+0,045		+0,034		+0,022		+0,036	

Таблиця 2

Енергії хімічних зв'язків в кластерному фрагменті $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ та молекулах етилендіаміну і діетилентриаміну

Хімічна одиниця	Структурний фрагмент	Сумарна енергія всіх хімічних зв'язків, кДж/моль
$[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$		12491,3
<i>eda</i> (після оптимізації)		4117,6
<i>deta</i> (після оптимізації)		7108,9

кластеру, а також для оптимізованих молекул *eda* і *deta*, наведені в табл. 2. Всі обчислення виконували виходячи з припущення, що кластерний фрагмент хелатного комплексу (як і молекули *eda* і *deta*) перебувають в газоподібному стані.

Обчислені значення енергії хімічних зв'язків для *eda* і *deta* та досліджуваного структурного фрагменту комплексу $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]\text{SiF}_6$ дають змогу встановити такі фізико-хімічні характеристики як стандартна ентальпія утворення речовин в газоподібному стані і стандартна ентальпія згоряння (або теплотворна спроможність) [13], а також робити певні висновки стосовно ролі солей купруму як ефективних антипіренів у разі створення полімерних композицій.

Термохімічний аналіз

За законом Гесса процес утворення газоподібних етилендіаміну ($\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8$) і діетилентриаміну ($\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13}$) в стандартних умовах із графіту, молекулярних водню і азоту можна розглядати як такий, що відбувається у дві стадії:

$$6\text{C}(\text{графіт}) = 6\text{C}(\text{г}), \quad \Delta H_1^\circ; \quad (1)$$

$$\Delta H_1^\circ = 6E_{\text{ат.}}(\text{графіту}) \quad (\text{кДж})$$

$$6\text{C}(\text{г}) + 10,5\text{H}_2(\text{г}) + 2,5\text{N}_2(\text{г}) = \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8(\text{г}) + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13}(\text{г}), \quad \Delta H_2^\circ; \quad (2)$$

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + 10,5E_{\text{H-H}} + 2,5E_{\text{N=N}} - \Sigma E_{\text{зв.}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8 + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13}) \quad (\text{кДж}).$$

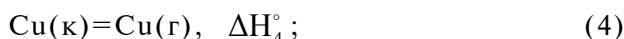
Зважаючи на відомі значення $E_{\text{ат.}}(\text{графіту})$, $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N=N}}$ та обчислені значення $\Sigma E_{\text{зв.}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8 + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})$ (табл. 2), які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) 715.1, 432.0, 941.7 та 11226.5, маємо:

$$\Delta H_{\text{утв.}}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8 + \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{г}) = \Delta H_2^\circ.$$

Утворення ж хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{г})$ здійснюється у чотири стадії, виходячи з графіту, міді, кремнію, молекулярних водню, фтору і азоту (реакції 3–6):



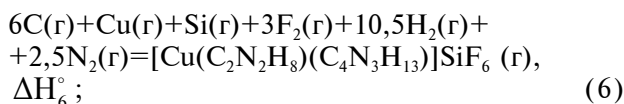
$$\Delta H_3^\circ = 6E_{\text{ат.}}(\text{графіту}) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_4^\circ = E_{\text{ат.}}(\text{Cu}) \text{ (кДж)}$$



$$\Delta H_5^\circ = E_{\text{ат.}}(\text{Si}) \text{ (кДж)}$$

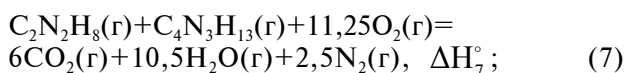


$$\Delta H_6^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + 3E_{\text{F-F}} + 10,5E_{\text{H-H}} + 2,5E_{\text{N=N}} - SE_{\text{зв.}}([\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6) \text{ (кДж)}.$$

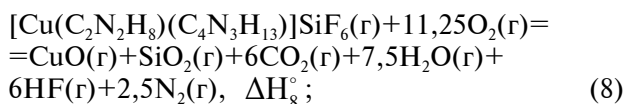
Оскільки $E_{\text{ат.}}(\text{графіту})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Cu})$, $E_{\text{ат.}}(\text{Si})$, $E_{\text{F-F}}$, $E_{\text{H-H}}$, $E_{\text{N=N}}$ та обчислене значення $SE_{\text{зв.}}([\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6)$ (табл. 2) відповідно становлять (у кДж/моль) 715,1, 337,6, 452,1, 154,8, 432,0, 941,7 та 12491,3, тоді

$$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ([\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6)(\text{r}) = \Delta H_{\text{утв.}}^\circ([\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6)(\text{r}) = \Delta H_6^\circ$$

Тепер виконаємо термохімічні обчислення процесів повного згоряння етилендіаміну і діетилентріаміну у вільному та у зв'язаному у комплекс станах. Найбільш вірогідний перебіг цих процесів відбуватиметься за рівняннями реакцій (7) та (8):



$$\Delta H_7^\circ = 6\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{CO}_2(\text{r})+10,5\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{H}_2\text{O}(\text{r}) - (\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8(\text{r})+\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13}(\text{r}))$$



$$\Delta H_8^\circ = \Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{CuO}(\text{r})+\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{SiO}_2(\text{r})+6\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{CO}_2(\text{r})+7,5\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{H}_2\text{O}(\text{r})+6\Delta H_{\text{утв.}}^\circ\text{HF}(\text{r}) - \Delta H_{\text{утв.}}^\circ[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{r})$$

Маючи довідникові значення стандартних ентальпій утворення газоподібних CO_2 , H_2O , HF , CuO , SiO_2 та отримані значення

$$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8+\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{r}),$$

$$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{r}),$$

які відповідно дорівнюють (у кДж/моль) $-393,5$, $-241,8$, $-270,7$, $+320,0$, $-326,3$ та $-45,65$, $-56,45$, неважко буде обчислити значення стандартної ентальпії згоряння ($\Delta H_{\text{зг.}}^\circ$) та теплотворної спроможності ($Q_{\text{зг.}}$) для реакцій (7) та (8). Тоді маємо:

$$\Delta H_{\text{зг.}}^\circ(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8+\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})(\text{r}) = \Delta H_7^\circ,$$

$$\Delta H_{\text{зг.}}^\circ[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{r}) = \Delta H_8^\circ.$$

Результати термохімічних обчислень зведено в табл. 3.

Обговорення результатів

Як показали результати квантово-хімічних обчислень, електронна густина у вільних молекулах етилендіаміну та діетилентріаміну, яка здебільшого концентрувалась на електронегативних атомах нітрогену, після хелатування атомів металу ефективно переноситься на іон Cu^{2+} комплексного катіону завдяки утворенню донорно-акцепторних зв'язків $\text{Cu}(\text{II})\leftarrow\text{N}$. Так, якщо у вільних молекулах етилендіаміну та діетилентріаміну ефективний заряд (d) на атомах нітрогену становив $-0,266$ – $-0,393$ e , то після хелатування у фрагменті $[\text{Cu}(\text{eda})(\text{deta})]^{2+}$ ефективний заряд на координованих атомах N змінюється до $-0,026$ – $-0,148$ e (табл. 1). Цей факт зайвий раз підтверджує, що процес комплексоутворення супроводжується вивільненням значної енергії

Таблиця 3

Результати термохімічних обчислень, виконаних для етилендіаміну, діетилентріаміну та хелатного комплексу $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6$

Речовина	$\Delta H_{\text{утв.}}^\circ$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{зг.}}^\circ$, кДж/моль	$Q_{\text{зг.}}$, кДж/кг
$\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8(\text{r})+\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13}(\text{r})$	-45,65	-4854,25	29780,0
$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8)(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{13})]\text{SiF}_6(\text{r})$	-56,35	-5748,6	15600,0

(обчислена квантово-хімічно енергія хелатування атома купруму молекулами *eda* і *deta* становить 337,5 кДж).

Такі зміни в енергетичному стані етилендіаміну та діетилентриаміну в момент утворення комплексу і вплив цього ефекту на зниження їх горючості добре узгоджується з результатами експерименту. Зокрема, термохімічні розрахунки показали, що теплотворна спроможність хелатного комплексу $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ (г), стосовно молекул *eda* і *deta* в газоподібному стані знижується майже вдвічі. Експериментальне ж визначення температур займання й самозаймання, яке було виконане для кристалів хелатного комплексу $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ [9], вказує на те, що етилендіамін і діетилентриамін у зв'язаному в комплекс стані взагалі перетворюються у негорючі речовини. Так, займання і самозаймання поліетиленполіаміну, до складу якого власне входить етилендіамін і діетилентриамін, після зв'язування в комплекс взагалі не спостерігається, хоча t_3 і $t_{сз}$ для вільного поліетиленполіаміну становить 136°C і 393°C, відповідно.

Поза всяким сумнівом, причиною цього є додаткові хімічні зв'язки, які виникають між горючими молекулами етилендіаміну і діетилентриаміну і негорючою неорганічною сіллю $CuSiF_6$. На руйнування саме цих зв'язків ($Cu(II) \leftarrow N$) і витрачається лівова частка теплової енергії, яка надходить від джерела запалювання. Скажемо більше, аби з'явилось полум'я, треба, щоб етилендіамін і діетилентриамін, що при нагріванні вивільняються із зв'язаного стану, утворювали пароповітряну суміш, в якій би концентрація насиченої пари етилендіаміну і діетилентриаміну перевищувала нижню концентраційну межу поширення полум'я. Втім, навіть за температури, що перевищує 450°C, займання етилендіаміну і діетилентриаміну над розплавленою комплексною сполукою не наставало, що свідчить про недостатню для полум'яного горіння концентрацію пари етилендіаміну і діетилентриаміну в реакційній суміші. Як показали результати дериватографічних досліджень [10], на відміну від поліетиленполіаміну, повна втрата маси якого спостерігається в температурному інтервалі 20–170°C, розкладання хелатного комплексу $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ протікає в чотири стадії і завершується за температури 544°C. Отже в антипірені-затверднику молекули *eda* і *deta* міцно утримуються в комплексі, тому миттєве їх випаровування, а відтак, і займання стає утрудненим. В цьому, очевидно, й полягає основна причина ефективного антипіренового впли-

ву солей d-металів на горіння нітрогеновмісних вуглеводнів.

Висновки

Проведені квантово-хімічні та термохімічні обчислення процесу комплексоутворення засвідчили, що формування в системі $H_2N[-C_2H_4NH-]_nH-CuSiF_6$ хелатного комплексу $[Cu(eda)(deta)]SiF_6$ супроводжується зміною енергетичного стану для хімічно зв'язаного етилендіаміну і діетилентриаміну стосовно їх вільних молекул. Окрім того, процес сполучення негорючої неорганічної солі з горючою органічною речовиною в міцний комплекс забезпечує пониження горючості нітрогеновмісного вуглеводню, що є важливою ланкою на шляху до реалізації складного механізму антипіренового впливу солей d-металів на горіння органічних амінів. Тому сполуки купруму, і зокрема $CuSiF_6$, з успіхом можна використовувати як антипіренову добавку, спроможну ефективно знижувати горючість синтетичних полімерів на основі епоксидних композицій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Temkin O.N., Pozdeev P.P.* Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms. – John Wiley & Sons, 2012. – 830 p.
2. *Mykhalichko B.M., Temkin O.N., Mys'kiv M.G.* Polynuclear complexes of copper(I) halides: coordination chemistry and catalytic transformation of alkynes // *Russian Chemical Reviews*. – 2000. – Vol.69. – No. 11. – P.957-984.
3. *A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties / Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B.* // *Journal of Molecular Structure*. – 2015. – Vol.1095. – P.34-41.
4. *Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins / Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B.* // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2016. – Vol.69. – No. 18. – P.2666-2676.
5. *Hamerton I., Howlin B., Jepsen P.* Metals and Coordination Compounds as Modifiers for Epoxy Resins // *Coordination Chemistry Review*. – 2002. – Vol.224. – P.67-85.
6. *A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites / Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B.* // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol.80. – P.30-37.
7. *Модифіковані купрум(II) сульфатом самозгасаючі епоксидні композиції: технологія отримання та горючі*

властивості / Лавренюк О.І., Михалічко Б.М., Пастухов П.В., Петровський В.Л. // Пожежна безпека. – 2014. – № 25. – С.69-73.

8. Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Рентгенофазовий та ІЧ-спектроскопічний аналіз процесу структурування модифікованих епоксiamінних композицій за участю антипірену [Cu(діетилентриамін)H₂O]SO₄·H₂O // Вопр. хімії і хім. технології. – 2016. – Т.5-6 (109). – С.73-77.

9. Пархоменко В.-П.О., Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. Роль антипірена-затвердника у формуванні самозгасаючих епоксiamінних композицій // Науковий Вісник: Цивільний Захист та Пожежна Безпека. – 2017. – № 1(3). – С.84-89.

10. Вплив купрум(II) гексафлуорсилікату на термоокисну стійкість самозгасаючих епоксiamінних композицій / Пархоменко В.-П.О., Кочубей В.В., Михалічко Б.М., Лавренюк О.І., Павловський Ю.П. // Пожежна Безпека. – 2017. – № 30. – С.132-136.

11. *HyperChem: Molecular Modeling System*, Hypercube, Inc., Release 8.0.6. Florida, USA, 2009.

12. *Brandenburg K. Diamond*, Version 2.1c, Crystal Impact GbR. Bonn, 1998.

13. *Hurley M.J. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. – Springer, 2016. – 3493 p.

Надійшла до редакції 12.02.2018

QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE BEHAVIOR OF

[Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆ CHELATE COMPLEX, A FIRE RETARDANT-HARDENER OF EPOXY RESINS, UNDER THE CONDITIONS OF BURNING

H.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalichko, V.-P.O. Parhomenko
Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

Based on the results of the crystal structure study of [Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆ chelate complex which is the product of the interaction between a hardener of epoxy resins (polyethylenepolyamine, H₂N[-C₂H₄NH-]_nH, where n=1 or 2) and copper(II) hexafluorosilicate (a fire-retardant added to epoxy-amine composites), we carried out the quantum-chemical calculations of the thermochemical parameters (total energy of all chemical bonds, formation enthalpy and combustion heat) of the processes of complexing and burning that occur in H₂N[-C₂H₄NH-]_nH-CuSiF₆ and [Cu(H₂NC₂H₄NH₂)(H₂NC₂H₄NHC₂H₄NH₂)]SiF₆-O₂ systems, respectively. The ab initio quantum-chemical calculations have been performed using the restricted Hartree-Fock method with a 6-31G* basis set. It was ascertained that concurrent chelating Cu²⁺ ion of anhydrous copper(II) hexafluorosilicate salt by both ethylenediamine (eda) and diethylenetriamine (deta) (the component parts of polyethylenepolyamine) and appearing five strong donor-acceptor bonds Cu(II)←N allows very efficiently diminishing the combustibility not only of the coordinated molecules of the hardener of epoxy resins, but also of the modified epoxy-amine composites. This is in good agreement with the results of a derivatographic analysis and experimental determination of ignition point and self-ignition point of the [Cu(eda)(deta)]SiF₆ crystal complex and polyethylenepolyamine. The obtained results justify the use of chelate complexes of transition metals salts with polyamines as efficient fire retardant-hardeners for the development of the self-extinguishing epoxy-amine composites.

Keywords: quantum-chemical calculation; thermochemistry; copper (II) chelate complexes; fire retardant-hardener; epoxy resins.

REFERENCES

1. Temkin O.N., Pozdeev P.P., *Homogeneous catalysis with metal complexes: kinetic aspects and mechanisms*. John Wiley & Sons, 2012. 830 p.

2. Mykhalichko B.M., Temkin O.N., Mys'kiv M.G. Polynuclear complexes of copper(I) halides: coordination chemistry and catalytic transformation of alkynes. *Russian Chemical Reviews*, 2000, vol. 69, pp. 957-984.

3. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. A new copper(II) chelate complex with tridentate ligand: synthesis, crystal and molecular electronic structure of aqua-(diethylenetriamine-N, N', N'')-copper(II) sulfate monohydrate and its fire retardant properties. *Journal of Molecular Structure*, 2015, vol. 1095, pp. 34-41.

4. Lavrenyuk H., Mykhalichko O., Zarychta B., Olijnyk V., Mykhalichko B. Synthesis, structural, and thermal characterization of a new binuclear copper(II) chelate complex bearing an amine-hardener for epoxy resins. *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, vol. 69, pp. 2666-2676.

5. Hamerton I., Howlin B.J., Jepson P. Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, vol. 224, pp. 67-85.

6. Lavrenyuk H., Kochubei V., Mykhalichko O., Mykhalichko B. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites. *Fire Safety Journal*, 2016, vol. 80, pp. 30-37.

7. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M., Pastuhov P.V., Petrovskii V.L. Modyfikovani kuprum(II) sulfatom samozhasayuchi epoxyaminni kompozycii: tekhnologiya otrymannia ta goriuchi vlastyvoli [Self-extinguishing epoxy-amine compositions modified by copper(II) sulphate: manufacturing technology and combustible properties]. *Pozhezhna Bezpeka*, 2014, no. 25, pp. 69-73. (in Ukrainian).

8. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M. Rentgenofazoviy ta ICh-spektroskopichnyi analiz protsesu strukturuvannia modyfikovanykh epoksyaminnykh kompozycii za uchastiu antypirenu [Cu(diethylenetriamine)H₂O]SO₄·H₂O [X-ray powder diffraction and infra-red spectroscopic analysis of structuring process of modified epoxy-amine composites with flame retardant participation of [Cu(diethylenetriamine)H₂O]SO₄·H₂O]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 5-6, pp. 73-77. (in Ukrainian).

9. Parhomenko V.-P. O. Lavrenyuk O.I., Mykhalichko B.M. Rol' antypirena-zatverdnyka u formuvanni samozhasayuchykh epoxy-aminnykh kompozycii [The fire retardant-hardener role in the forming the self-extinguishing epoxy-amine composites]. *Naukovyi Visnyk: Cyvil'nyi Zakhyst ta Pozhezhna Bezpeka*, 2017, no. 1(3), pp. 84-89. (in Ukrainian).

10. Parhomenko V.-P.O., Kochubei V.V., Mykhalichko B.M., Lavrenyuk O.I., Pavlovskiy Yu.P. Vplyv kuprum(II) heksafluorosilikatu na termookysnu stiikist' samozhasayuchykh epoksy-aminnykh kompozycii [Influence of the copper(II) hexafluorosilicate onto thermal-oxidative stability of the self-extinguishing epoxy-amine composites]. *Pozhezhna Bezpeka*, 2017, no. 30, pp. 132-136. (in Ukrainian).

11. *HyperChem: molecular modeling system*, Hypercube, Inc., release 8.0.6. Florida, USA, 2009.

12. *Brandenburg K., Diamond*, version 2.1c. Crystal Impact GbR, Bonn, 1998.

13. *Hurley M.J., SFPE Handbook of fire protection engineering*. Springer, 2016. 3493 p.