

УДК 615.011, 614.838.12

Платонова С.А., Шушпанов А.Н., Васин А.Я., Гаджиев Г.Г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОХЛОРИДА 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПОЛУПРОДУКТА СИНТЕЗА

Платонова Светлана Александровна, магистр кафедры Техносферной безопасности;

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант кафедры Техносферной безопасности, e-mail: vremena@me.com;

Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор кафедры Техносферной безопасности;

Гаджиев Гарун Гамзатович, ведущий инженер кафедры Техносферной безопасности;

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.2 0

*При помощи расчетных и экспериментальных методов были определены пожаровзрывоопасные свойства нового лекарственного препарата противоопухолевого действия – гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза – метилового эфира 5-нитролевулиновой кислоты.*

**Ключевые слова:** гидрохлорид 5-АЛК, метиловый эфир 5-НЛК, пожаровзрывоопасность лекарственных препаратов.

## A STUDY ON COMBUSTION AND EXPLOSION CHARACTERISTICS OF 5-AMINOLEVULINIC ACID HYDROCHLORIDE AND ITS INTERMEDIATES OF SYNTHESIS

Platonova S., Shushpanov A., Vasin A., Gadzhiev G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*We investigated the combustion and explosion characteristics of new antitumor drug – 5-aminolevulinic acid (5-ALA) hydrochloride and its intermediate of synthesis – 5-nitrolevulinic acid (5-NLA) methyl ether. The results were obtained by calculations and experimental methods.*

**Keywords:** 5-ALA hydrochloride, 5-NLA methyl ether, combustion characteristics, explosive characteristic.

Работа посвящена определению пожаровзрывоопасных свойств нового лекарственного препарата противоопухолевого действия – гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты (гидрохлорид 5-АЛК) и его полупродукта синтеза - метилового эфира 5-нитролевулиновой кислоты (метиловый эфир 5-НЛК) с использованием расчетных и экспериментальных методов.

Показатели пожаровзрывоопасности определялись на стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044-89 [1]. Термические характеристики образцов получены на приборе для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

Исследование температурных характеристик гидрохлорида 5-АЛК методом ДСК (рис. 1а) показало, что при температуре (167-210)<sup>о</sup>С наблюдается скачок потери массы (соответствует 27% масс.) и сопровождается эндозффектом – предположительно происходит первичный акт распада, отрыв группы HCl(г), который является высокотоксичным соединением.

Температура начала экзотермического эффекта 291<sup>о</sup>С, который видимо, обусловлен термоокислением органической части молекулы. Максимальное проявление экзозффекта наблюдается при 565<sup>о</sup>С, которое практически совпадает с температурой самовоспламенения вещества (575<sup>о</sup>С).

Как видно из рис. 1б и данных таблицы 1 метиловый эфир 5-НЛК при нагревании сначала плавится и испаряется, при температуре (242-269)<sup>о</sup>С наблюдается начало экзотермического эффекта, который видимо обусловлен отрывом группы NO<sub>2</sub> (слабая связь C-NO<sub>2</sub>). Процесс термоокисления продуктов распада вещества с максимальным проявлением экзозффекта начинается при (450-510)<sup>о</sup>С. Эта область температур совпадает со значением температуры самовоспламенения вещества (495<sup>о</sup>С).

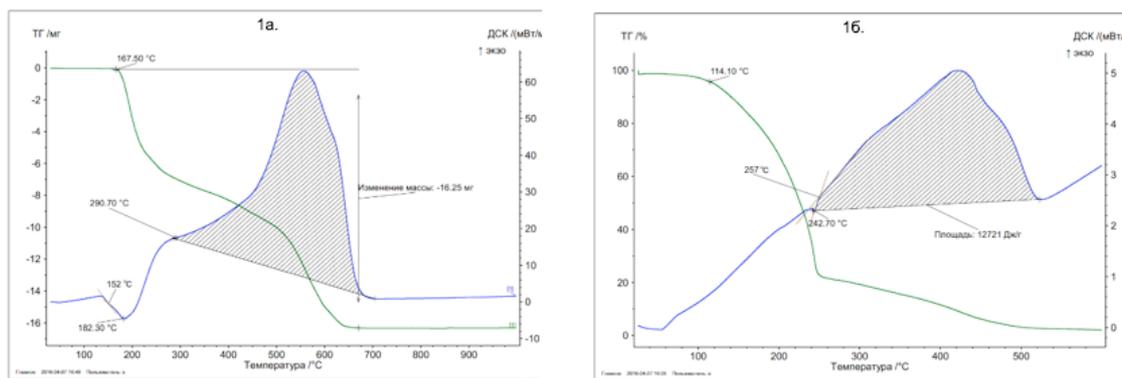


Рис. 1а. Термограмма гидрохлорида 5-АЛК при скорости нагревания 20<sup>о</sup>С/мин.

Рис. 1б. Термограмма метилового эфира 5-НЛК при скорости нагревания 2<sup>о</sup>С/мин.

Полученные данные по показателям пожаровзрывоопасности исследованных веществ приведены в таблице 2, из которой видно, что метиловый эфир 5-НЛК является горючим веществом. Экспериментально значение НКПР для него не определялось, т.к. температура плавления вещества 42°C. Расчетная величина составляет 48 г/м<sup>3</sup>.

**Таблица 1. Результаты расшифровки термограмм метилового эфира 5-НЛК**

Скорость нагрева, °С в минуту	t <sub>пл.</sub> , °С	t <sub>н.экз.р.</sub> , °С	t <sub>max экз. р.</sub> , °С	t <sub>max.экз.</sub> , °С	ΔH <sub>экз.</sub> , Дж/г
2	44	242,7	257	450	12721
5	47	260,6	273	475	9452
10	50	263	282	510	8388
20	40	268,7	287	490	9692

**Таблица 2. Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ**

Вещество		Свойства						Горючесть
		t <sub>н.экз.р.</sub> , °С**	t <sub>вос.</sub> , °С	t <sub>сам.</sub> , °С	P <sub>max</sub> *, кПа	(dP/dτ) <sub>max</sub> *, МПа	НКПР, г/м <sup>3</sup>	
1	Гидрохлорид 5-АЛК	290,7	305	575	-	-	до 500 - нет	Горючее трудновоспламеняемое
2	Метиловый эфир 5-НЛК	242	185	495	671	50,3	48*	Горючее

\* – параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами [2];

\*\* – температура начала интенсивного экзотермического разложения определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 20°C/мин – для образца 1 и 2°C/мин – для образца 2.

Расчетными методами [2] определены значения энтальпий образования и сгорания исследуемых соединений, которые приведены в таблице 3. Энтальпии сгорания соединений вычислялись по закону Гесса [2] и формуле Коновалова-Хандрика [3]. Энтальпия сгорания по закону Гесса рассчитывалась по формуле:

$$\Delta H_{сг}^0 = \sum_{i=0}^n \Delta H_{fi}^0 \nu_i - \Delta H_f^0,$$

где ΔH<sub>г</sub><sup>0</sup> – стандартная энтальпия образования конечных продуктов сгорания; ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> – стандартная энтальпия образования исходного вещества; ν<sub>i</sub> – число молей продуктов реакции.

Энтальпии образования исследуемых соединений для газообразной фазы рассчитывались методом аддитивных связей [3], методом Бенсона [4] и с помощью интегрированного программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [6]. Для определения достоверных значений энтальпий образования изученных веществ проводился расчет всеми предложенными способами программы ChemOffice. Из 18 значений, полученных для каждого вещества, были отобраны наиболее близкие и взяты их средние значения.

**Таблица 3. Величины энтальпий образования и сгорания исследуемых веществ**

Метод расчета	Вещество	
	Гидрохлорид 5-АЛК	Метиловый эфир 5-НЛК
	ΔH <sub>г.ф.</sub> , ккал/моль	
метод аддитивных связей	-112,53	-123,018
метод Бенсона	-136,8	-141,2
ChemOffice	-136,2	-138,5
Среднее значение	-128,5 (-155,2*)	-134,3 (-157,55*)
	ΔH <sub>сг.</sub> , МДж/кг	
Закон Гесса	-15,55	-17,075
Метод Коновалова-Хандрика	-15,2	-16,81

\* - рассчитанные энтальпии образования веществ для твердой фазы с учетом энтальпий плавления и испарения.

В качестве справочных величин рекомендованы энтальпии сгорания, рассчитанные по закону Гесса, как более достоверные.

Методом Киссинджера [6] по данным ДСК метилового эфира 5-НЛК, полученных при разных скоростях нагрева, определены кинетические параметры термического распада вещества. В соответствии с этим методом, температура максимума экзотермического пика, определяемая по кривой ДТА или ДСК, связана со скоростью нагрева следующим уравнением:

$$\ln \frac{\phi}{T_{max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{max}}$$

где φ – скорость нагрева, °С/с; T<sub>max</sub> – температура максимума экзотермического пика, К; A – предэкспоненциальный множитель, с<sup>-1</sup>; E<sub>a</sub> – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Были рассчитаны значения ln(φ/T<sub>max</sub><sup>2</sup>) и 1/T необходимые для построения прямой. Построение прямой и вывод ее уравнения выполнялись в программе Microsoft Excel методом линейной аппроксимации (рис. 2).

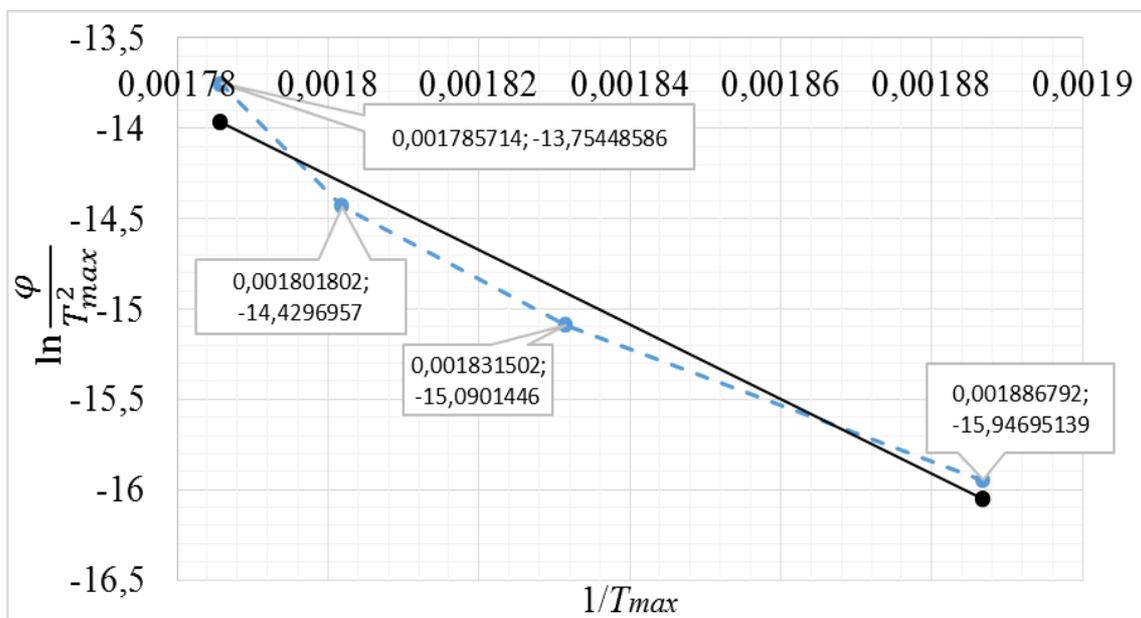


Рис. 2. Зависимость  $\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$  от  $\frac{1}{T_{max}}$  метилового эфира 5-НЛК.

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту в полученном уравнении прямой и равен  $E_a/R$ . Отсюда легко выражалась энергия активации. Свободный член в уравнении равен  $\ln (AR/E_a)$  откуда определяется значение  $\lg A$ .

В результате были получены следующие кинетические параметры:  $E_a = 171$  кДж/моль,  $\lg A = 14,2$  с<sup>-1</sup>.

Расчет параметров взрывного превращения метилового эфира 5-НЛК (в частности, теплоты взрыва), проводился по программе REAL [7]. Величина теплоты взрыва метилового эфира 5-НЛК составила 713 ккал/кг.

Расчетную оценку температуры вспышки  $t_{всп.}$ , т.е. температуры, при которой начинается экспоненциальный рост скорости реакции взрывного превращения, проводили по формуле, которая следует из решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой [8], рассмотрение которой является неотъемлемой частью теории горения и взрыва [9]. Температура вспышки для метилового эфира 5-НЛК, рассчитанная при критерии Нуссельта  $Nu=15$ , составила 226°C, что близко к величине температуры начала экзотермического разложения вещества (242°C). Подробное описание расчета температуры вспышки для дисперсных азокрасителей приведено в работе [10].

Полученные в работе данные о пожаровзрывоопасности новых органических соединений имеют большое практическое значение. Они будут переданы в ГНЦ НИОПИК с целью создания безопасных условий ведения технологических процессов и средств взрывозащиты.

### Список литературы

- ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
- Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Часть 1. // М. Ассоциация «Пожнаука», 2004 г., 713 с.
- Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов. - Л.: Химия, 1982, 592 с.
- Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 UserGuide / ver. 2014 [электронный ресурс]. – Режим доступа [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com) (дата обращения 20.02.2017)
- Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem., 1957, Vol.29 (11), pp. 1702–1706
- Belov G.V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure/ G.V. Belov// Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1998. – V.23. – P. 86-89.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1966
- Кондриков Б.Н. Воспламенение и горение нитросоединений: Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1985
- Козак Г.Д., Васин А.Я., Дьячкова А.В. К оценке взрывоопасности ароматических азосоединений. // Физика горения и взрыва, 2008, т. 44, №5, с. 93-97