

ОЦЕНКА ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА АДР-1205

*О.С. Канаева, И.И. Черепахина, А.Н. Шушпанов, А.Я. Васин
Российский Химико Технологический Университет им. Д.И. Менделеева*

В современной химической промышленности широко используются ароматические соединения. Одним из наиболее важных направлений применения данных соединений является фармацевтическая отрасль, а именно - производство новых лекарственных средств.

Основная задача исследования препарата АДР-1205 - определение его степени безопасности при различных условиях. Для оценки пожаровзрывоопасности препарата был проведен ряд экспериментов.

Компетентная оценка физико-химических и пожаровзрывоопасных характеристик препарата АДР-1205 позволит снизить или вообще исключить риск пожаров и взрывов при работе с ним, что прежде всего обеспечит безопасность людей, работающих на предприятии, защитит от разрушений производственные здания и технологическое оборудование, задействованное в процессе производства, лаборатории и склады, где тестируется и хранится препарат.

Исследованное вещество было получено из НИИ фармакологии им. В.В. Закусова. Вещество представляет собой белый кристаллический порошок. Оно труднорастворимо в воде и спирте. Его эмпирическая формула - $C_{21}H_{23}Cl_2FN_4O$. Структурная формула соединения приведена на рис. 1.

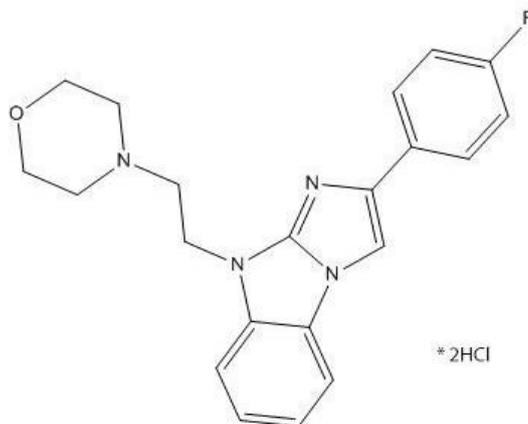


Рис.1. Структурная формула вещества АДР-1205

По своим биологическим свойствам, АДР-1205 - фармакологически активное вещество, обладающее каппа-опиоидной агонистической активностью, обезболивающее.

Химическое строение вещества подтверждено методом ИК-спектроскопии. Образец был запрессован в полупрозрачную таблетку с навеской КВг и был подвержен анализу в ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 FT-IR. Соотнесение спектров выполнено в табл. 1 [1]. Наличие указанных в таблице полос поглощения является подтверждением химического строения вещества.

Идентификация результатов ИК-спектров для АДР-1205

Структурные фрагменты и признаки	Волновые числа справочные (см ⁻¹)	Волновые числа экспериментальные (см ⁻¹)
C _{аром} — C	1450-1490	1464 1482,7
C _{аром} — H	1000-1070 800-860	1019,5 1067,9 814,8 846,9
—CH ₂ —	2870-2845 1480-1440	2868,5 1482,7 1464,1
Морфолино-этил	3070-3020 1100-1000 900-670 1650-1580 1510-1480	3060,2 1106,2 1067,9 1019,5 884,2 846,9 814,8 754,6 701,2 1601,7 1508,2 1482,7
C—F	1110-1000	1106,2 1067,9 1019,5
C—N	1020-1150	1019,5 1106,2 1138,2

Для оценки термического воздействия на вещество АДР-1205 был использован метод TG-DSC на приборе фирмы NETZSCH для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Исследование данным методом позволяет измерять изменения массы и тепловых эффектов при температуре до 2000 °С. Полученная термограмма приведена на рис. 2, из которой видно, что при нагревании образца до 200 °С происходит равномерная потеря массы до 9 %, которая связана с испарением влаги. При 241 °С наблюдается эндоэффект с потерей массы 10 %, который видимо обусловлен отрывом групп HCl [2]. При 250 °С начинается экзотермический эффект с выделением теплоты 599,1 КДж/кг, связанный с разложением вещества.

Предварительная оценка пожаровзрывоопасных характеристик вещества АДР-1205 производилась в два этапа. На первом этапе были проведены расчеты для вычисления таких показателей, как энтальпия образования, нижний концентрационный предел распространения (НКПР) пламени. Второй этап заключался в проведении практического эксперимента с веществом, в котором проведенные расчеты НКПР подтверждались практическим путем в лабораторных условиях.

Для препарата АДР-1205 было определено значение энтальпии образования. По методу минимизации энергии молекул и методу поиска переходных состояний были произведены компьютерные вычисления при помощи программы ChemBio3D и ручной расчет несколькими аддитивными методами. По результатам значения с высокой погрешностью отбрасывались и далее рассчитывалось среднее значение.

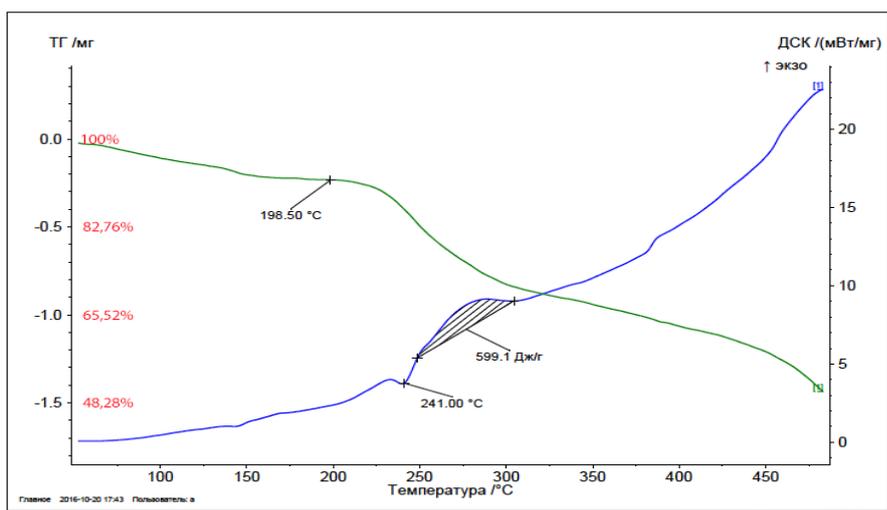


Рис. 2. Термограмма АДР-1205, скорость нагрева 5 °С/мин

Полученные результаты представлены в табл. 2. Вычеркнутые значения в дальнейших расчетах не учитывались.

Таблица 2

Энтальпия образования АДР-1205 в газообразной фазе

Метод	Метод минимизации энергии молекул, КДж/моль	Метод поиска переходных состояний, КДж/моль	Среднее значение, КДж/моль
AM1	281.85	289.36	94,25
MNDO	99.10	162.45	
MNDOd	100.64	113.46	
PM3	61.01	59.58	
PM5	98.39	106.45	
PM6	63.02	65.40	
PM7	98.38	103.75	
RM1	56.34	57.59	
Метод аддитивных связей [3]	168.24		
Метод аддитивных групповых вкладов [4]	501.94		
Метод Бенсона [5]	244.12		

Для вещества были определены значения энтальпии плавления и испарения. С учетом их значений была рассчитана энтальпия образования АДР-1205 в твердом состоянии, равная 7,07 кДж/моль.

В ходе оценки взрывоопасности пыли АДР-1205 по руководству[3] рассчитана величина нижнего концентрационного предела распространения пламени (НКПР), равная 26 г/м³. Для его расчета использовалась энтальпия сгорания и она была найдена по закону Гесса, а также методом Коновалова-Хандрика [6]. Результаты расчета по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика показали схожие значения и составили -31,278 МДж/кг и -32,1406 МДж/кг соответственно.

В работе величина НКПР определялась также экспериментально в стеклянном взрывном цилиндре по методике ГОСТ 12.1.044-84. При испытании вещества до концентрации 500 г/м³ взрыва не наблюдалось. Таким образом пылевоздушная смесь АДР-1205 является пожаровзрывобезопасной. Видимо это обусловлено высоким склонностью к адгезии и гигроскопичностью вещества, потенциалом к комкованию и присутствием инертных элементов N, O, галогена F и 2 групп HCl (36,92 масс. %) в структуре вещества. Присутствие одновременно всех этих трех факторов делает пылевоздушную смесь пожаровзрывобезопасной.

Обобщив результаты исследований, можно дать следующую оценку: исследованная пыль АДР-1205 является пожаровзрывобезопасной при естественных условиях хранения. Однако при изменении условий, например, в процессе сушки пыль может приобрести пожаровзрывоопасные свойства. Вещество обладает достаточно высокой термической стойкостью ($t_{\text{нпр}}$ составляет 250 °C). По закону Гесса определена величина теплоты сгорания вещества. Для получения полной оценки пожаровзрывоопасности требуется дальнейшее исследование вещества.

Список литературы

1. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина // М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963, 592 с.
2. Аносова Е.Б. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. т. н. - Пожаровзрывоопасность новых фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза // М., 2009, 16 с.
3. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. Руководство // М., ВНИИПО, 2002, 77с.
4. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. Учебное пособие для университетов // М: Высшая школа, 1974, 446 с.
5. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов // Л.: Химия, 1982, стр. 216-236.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ // М.: Химия, 1972, 416 с.

УДК 614.838.12

ВЛИЯНИЕ ФТОРА В СТРУКТУРЕ ВЕЩЕСТВА НА ВЗРЫВООПАСНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЫЛЕЙ

А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Л.К. Маринина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В химической и смежных с ней отраслях промышленности широко используются вещества, содержащие в своей структурной формуле элемент F. Задачей исследования было предварительно установить влияние F в структуре веществ на их пожаровзрывоопасные свойства. Изначально предполагалось, что при увеличении процентного содержания F в структуре вещества данный элемент проявит свойства, аналогично таким галогенам, как Cl и Br – то есть, ингибирующие свойства по прекращению горения за счёт захвата радикала H[•] и обрыва цепной реакции, как показано, например, в работе [1]. В работе [2] было показано,