

ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПОЛУПРОДУКТА СИНТЕЗА БАКЛОФЕНА

*Черепихина И.И. (fallen2378@yandex.ru), Канаева О.С., Шушпанов А.Н.,
Васин А. Я.*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.
Менделеева, Москва*

Показатели пожаровзрывоопасности являются ключевым источником для разработки систем по обеспечению пожарной безопасности и взрывобезопасности. Знание пожаровзрывоопасных характеристик лекарственных препаратов обеспечит снижение аварий на производстве, предотвратит физический и материальный ущерб и существенно обезопасит сотрудников от травм на рабочем месте. Пожаровзрывоопасные свойства новых лекарственных препаратов и их полупродуктов синтеза опубликованы в работах [1-4].

Исследуемое соединение (эфир 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты, далее ПП баклофена 2 является полупродуктом лекарственного препарата баклофен, представляет собой белый кристаллический порошок с легким желтоватым оттенком. При хранении вещество комкуется, что может быть обусловлено гигроскопичностью. Эмпирическая формула $C_{13}H_{14}NClO_6$. Молекулярная масса 315,5 моль. Массовые доли: Cl – 11,2%, N – 4,4%, O – 30,4%. Суммарное содержание инертных элементов и хлора в составе вещества 46%. Температура плавления была определена экспериментальным путем и составила 60 °С. Структурная формула вещества приведена на рис. 1.

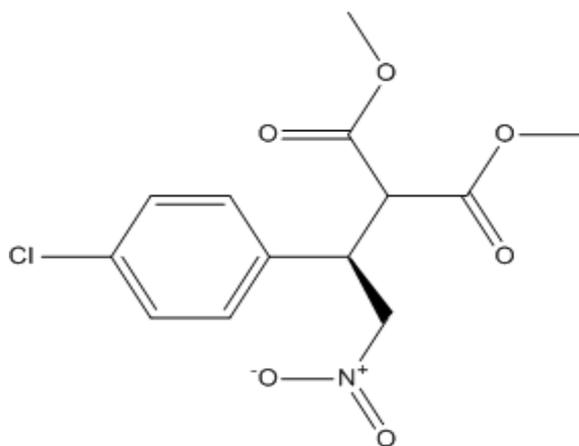


Рис. 1. Структурная формула ПП баклофена 2

Структурная формула исследуемого соединения была подтверждена методом ИК-спектроскопии. Образец был запрессован в полупрозрачную таблетку с навеской KBr и отправлен на анализ в ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 380 FT-IR. Результаты исследования представлены в таблице 1. [5]

Таблица 1

Результаты расшифровки ИК-спектров ПП баклофена 2

Группа/связь	Реальное значение, см ⁻¹ 1	Справочная величина, см ⁻¹
C _{аром} -C	1492,22 1607,04	1525-1475 1590-1575
C-NO ₂	1507,04 1329,74	1560-1500 1356-1340
C _{аром} -Cl	741,74 756,05	750-700
O-CH ₃	1434,43	1455
-CH ₃	1368,25	1385-1370
C-O-C	1151-1270	1160-1250
C=O	1743,35	1735-1750

Для более полной оценки изучаемого соединения была определена энтальпия образования в газовой фазе, результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Расчет энтальпий образования в газовой фазе

Метод	Метод минимизации энергии молекул, КДж/моль	Метод поиска переходных состояний, КДж/моль	Среднее значение, КДж/моль
AM1	-702,53	-697,43	<u>-668</u>
MNDO	-597,69	-594,87	
MNDOd	-595,41	-585,03	
PM3	-634,63	-627,74	
PM5	-734,84	-735,20	
PM6	-740,32	-739,48	
PM7	-735,67	-735,82	
RM1	-707,82	-671,94	
Метод аддитивных связей	-519,74		
Метод аддитивных групповых вкладов	-235,99		
Метод Бенсона	-315,04		

Зачеркнутые значения не учитывались из-за большой погрешности

Далее происходил расчет энтальпии образования в твердой фазе. Для расчета использовалась энтальпия плавления (18,9 кДж/моль), испарения (69,32 кДж/моль) и энтальпия образования в газовой фазе. $\Delta H_{\text{ТВ}}^{\circ} = -756,22$ кДж/моль.

Термограмма вещества приведена на рис. 2. Из термограммы видно, что при 132 °С начинается экзоэффект с одновременной убылью массы, достигающий своего пика при 190 °С.

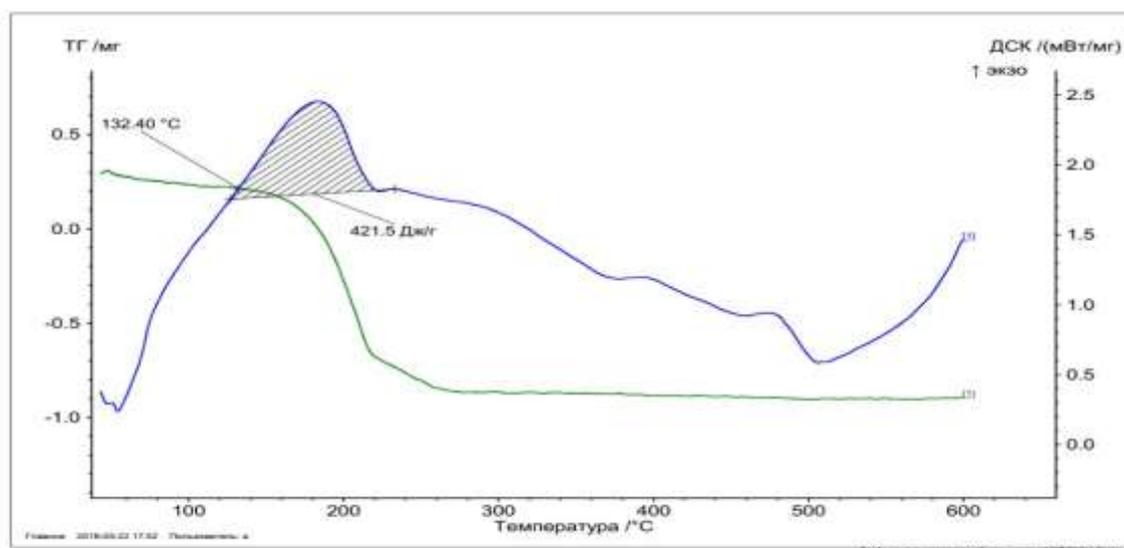


Рис. 2. Термограмма ПП баклофена 2.

Также была определена теплота сгорания по закону Гесса и методом Коновалова-Хандрика [6] для последующего расчета по определению НКПР.

1. 19998,57 кДж/кг (закон Гесса)
2. 20067,6 кДж/кг (Коновалов-Хандрик)

Хорошая сходимость результатов подтверждает правильность расчетов.

Температура воспламенения (215 °С) определялась на установке ОТП [7], во время эксперимента наблюдалось обильное образование копоти и черного дыма.

С помощью [8] расчетным путем были найдены такие пожаровзрывоопасные характеристики, как нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР), максимальное давление взрыва (P_{max}), максимальная скорость нарастания давления взрыва (dP/dt) и МВСК. Экспериментальным путем определены НКПР и температура воспламенения. Все данные представлены в таблице 3.

Показатели пожаровзрывоопасности ПП баклофена 2

Вещество	$t_{н.э.р.},$ °С	$t_{восп.},$ °С	НКПР, г/м ³	$P_{max},$ кПа	$dP/dt,$ кПа/с	МВСК,%
$C_{13}H_{14}NClO_6$	132	215	60 (40*)	703,63*	52,5*	6,57*

*Параметры пожаровзрывоопасности вещества, полученные расчетными методами.

По полученным экспериментальным данным установили, что ПП баклофена 2 является горючим веществом, а его пылевоздушная смесь является взрывоопасной. Экспериментально полученная величина НКПР превышает расчетную, что обусловлено высоким содержанием в структуре вещества инертных элементов (N, O) и хлора (46 % масс.) [9-11].

Список литературы

1. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АДР-1205 / А. Н. Шушпанов, И. И. Черепихина, О. С. Канаева, А. Я. Васин // II Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — Т. 2017. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. — С. 21–24.
2. Оценка пожаровзрывоопасности лекарственного препарата АДК-175 / А. Н. Шушпанов, И. И. Черепихина, О. С. Канаева, А. Я. Васин // II Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — Т. 2017. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. — С. 17–21.
3. Исследование пожаровзрывоопасных свойств гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза / С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, А. Я. Васин, Г. Г. Гаджиев // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI, № 13, Москва. — Т. 31 из 13. — РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. — С. 78–80.
4. Пожаровзрывоопасность гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты и его полупродукта синтеза / С. А. Платонова, А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев // II Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. — Т. 2017. — РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2017. — С. 14–17.
5. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, М., 2015, 55 с.
6. Монахов В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1972. -416 с.
7. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.

8. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. //Руководство, М., ВНИИПО, 2002, 77с.
9. Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с эксплозифорными группами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. — 2017. — 17 с.
10. Изучение влияния инертных элементов в структуре вещества и механических примесей на горение пылей / А. Я. Васин, Л. К. Маринина, Г. Г. Гаджиев и др. // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 18 апреля 2017 г. — 2017. — С. 17–23.
11. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей / С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев, А. Я. Васин // Сборник материалов XXVII Международной научно-практической конференции Предупреждение. Спасение. Помощь. — 2017. — С. 81–84.