

*А. Я. Васин, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев*

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

e-mail: shushpanov@muctr.ru)

## ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ 5-АМИНОЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ПОЛУПРОДУКТА СИНТЕЗА

Статья посвящена определению показателей пожаровзрывоопасности нового противоопухолевого препарата – гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты (5-АЛК) и полупродукта её синтеза – метилового эфира 5-нитролевулиновой кислоты (5-НЛК). Результаты были получены экспериментальными и расчётными методами. Для 5-НЛК проведён термический анализ и определены кинетические параметры термического разложения. Установлено, что возможно отнесение 5-НЛК к группе веществ, склонных к взрывчатому превращению. Данные переданы производителю веществ с целью внедрения соответствующих мер безопасности на производстве.

Ключевые слова: гидрохлорид 5-АЛК, метиловый эфир 5-НЛК, показатели пожаровзрывоопасности, кинетика, Киссинджер, Озава, энтальпия образования, энтальпия сгорания, температура вспышки.

### Условные обозначения

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия (или кривая на графике, соответствующая методу); ДТА – дифференциальный термический анализ (DTA – кривая на графике, соответствующая методу); ТГ или TG – кривая убыли массы; T – температурная кривая; DTG – кривая производной убыли массы по времени (гравиметрическая кривая); ИК – инфракрасная спектроскопия; отн. ед. – относительные единицы;  $t_{пл}$  – температура плавления;  $t_{н.экз.р.}$  – температура начала экзотермического разложения;  $t_{max.экз.р.}$  – температура максимума при экзотермическом разложении;  $t_{max.экз.}$  – температура максимума прочих экзотермических эффектов;  $t_{вос}$  – температура воспламенения;  $t_{сам}$  – температура самовоспламенения;  $t_{всп}$  – температура вспышки (показатель, характерный для взрывчатых веществ, не путать с температурой вспышки жидкостей);  $P_{max}$  – максимальное давление взрыва;  $(dP/d\tau)_{max}$  – максимальная скорость нарастания давления взрыва; НКПР – нижний концентрационный предел распространения пламени;  $\Delta H_f$  г.ф. – энтальпия образования вещества в газовой фазе;  $\Delta H_{ст}$  – энтальпия сгорания вещества;  $\tau$  – время;  $Ni$  – критерий Нуссельта.

Размерности величин указаны прямо по тексту или вынесены в заголовки столбцов в таблицах результатов.

## 1. Введение

Современные химические производства, в частности, фармацевтические, целиком существуют в рамках классической парадигмы взаимодействия человека и техносферы – новые технологии, использование новых полупродуктов или новых путей синтеза, новые установки и т. д. приносят новые вызовы и ставят новые задачи в области техносферной безопасности. Пожары и взрывы на промышленных объектах химической промышленности на протяжении многих лет удерживают первые позиции среди источников возникновения чрезвычайных ситуаций с наиболее тяжёлыми последствиями.

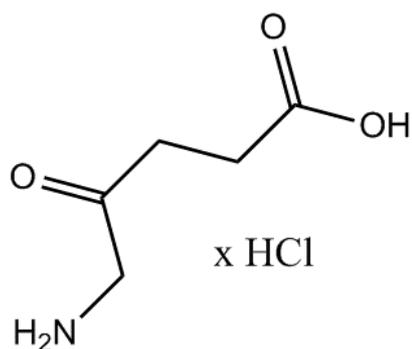
Определение пожаровзрывоопасных характеристик сырья, полупродуктов и конечных продуктов, составление на основе полученных данных технической документации, выстраивание производственных циклов на основе заданных в документации регламентов – важный шаг на пути обеспечения безопасности на производстве.

В настоящее время долгосрочная стратегия развития фармацевтики медицинского назначения в Российской Федерации задаёт ориентиры для промышленности и науки на период до 2020 года с перспективой продления до 2025 г. Данная работа была проделана как часть длительного цикла исследования лекарственных средств и их полупродуктов, прогресс в котором отмечен публикациями [1-3].

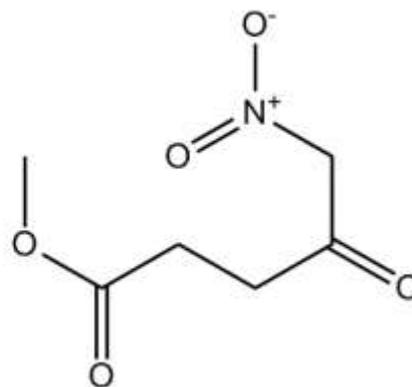
В статье описывается серия экспериментальных и расчётных методов, с использованием которых было проведено исследование пожаровзрывоопасных свойств нового фармацевтического препарата – гидрохлорида 5-аминолевулиновой кислоты (гидрохлорид 5-АЛК) и полупродукта синтеза данного препарата – метилового эфира 5-нитролевулиновой кислоты (метилвый эфир 5-НЛК).

Гидрохлорид 5-АЛК применяется как для фото-диагностики, так и для фотодинамической терапии злокачественных опухолей вне зависимости от места их локализации, а также для лечения и поддерживающей терапии в сфере кожных заболеваний неопухоловой природы. Кроме того, гидрохлорид 5-АЛК находит оригинальное побочное применение в качестве гербицида. Его молекулярная масса составляет 167,5 г/моль при эмпирической формуле  $C_5H_9NO_3 \times HCl$ , код воспроизведения из системы записи *SMILES*: C(CC(=O)O)C(=O)CN, химическая структура представлена на рис. 1. Внешний вид – кристаллический порошок белого цвета, без запаха, легко растворим в воде, растворим в 96 %-м этиловом спирте и почти не растворим в ацетоне. Температура плавления (151-155) °С. *pH* 1 %-го раствора 2,2-3,2.

Полупродукт синтеза гидрохлорида 5-АЛК, метилвый эфир 5-НЛК, представляет собой почти нерастворимый в воде светло-желтый кристаллический порошок, однако растворимый в ацетоне и 96 %-м этиловом спирте. Его молекулярная масса – 175 г/моль, эмпирическая формула  $C_6H_9NO_5$ , код воспроизведения из системы записи *SMILES*: COC(=O)CCC(=O)C[N+](=O)[O-], химическая структура представлена на рис. 2. Температура плавления (42-46) °С. Температура кипения  $277 \pm 20$  °С при 760 мм. рт. ст. (рассчитана с использованием программы *ChemSketch*).



**Рис. 1.** Химическая структура гидрохлорида 5-АЛК



**Рис. 2.** Химическая структура метилового эфира 5-НЛК

Показатели пожаровзрывоопасности определялись на стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044-89<sup>1</sup>. Термические характеристики образцов получены на приборе фирмы *NETZSCH* для синхронного анализа ТГ/ДСК *STA 449 F3 Jupiter* и микропроцессорном дериватографе "С" группы разработчиков Эрдей-Эрдей-Паулиг. Спектроскопический анализ производился на ИК-Фурье-спектрометре *Nicolet 380 FT-IR*.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. ИК-спектроскопия

Перед началом экспериментов и расчётов химическое строение веществ подтверждалось методом ИК. Условие успешности опыта – соответствие образца строению, указанному производителем в сопроводительной документации, наличие соответствующих основным структурным признакам вещества характерных полос поглощения. Соотнесение спектров выполнялось при помощи [4]. Все указанные далее полосы поглощения являются вибрационными.

Для метилового эфира 5-НЛК на спектрограмме (рис. 3) были замечены следующие полосы поглощения: нитрогруппа  $O_2N$  ( $1211$  и  $1368\text{ см}^{-1}$ ) и крупные элементы структуры  $CH_2-C(O)-CH_2$  ( $1731\text{ см}^{-1}$ ), а также  $C-O-C$  ( $1173\text{ см}^{-1}$ ). Спектрограмма гидрохлорида 5-АЛК (рис. 4) помимо полос поглощения структурных групп, а именно:  $OH$  ( $951\text{ см}^{-1}$ ),  $CH_2-C(O)-CH_2$  ( $1727\text{ см}^{-1}$ ) и  $CH_2-COOH$  ( $1739\text{ см}^{-1}$ ), показала также целую серию характерных для аминокислот полос ( $2555\text{ см}^{-1}$ ,  $2580\text{ см}^{-1}$  и  $1311\text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, был сделан вывод, что строение образцов соответствует заявленному производителем.

<sup>1</sup> ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

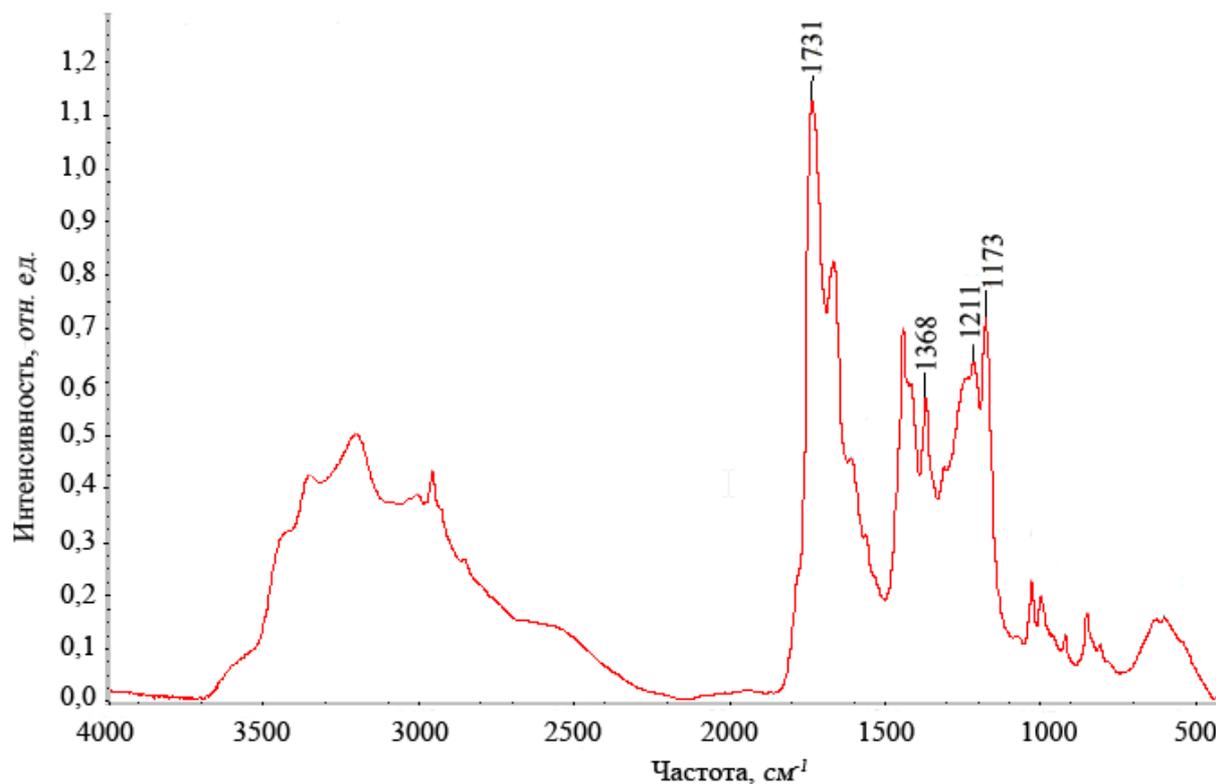


Рис. 3. ИК-спектрограмма метилового эфира 5-НЛК

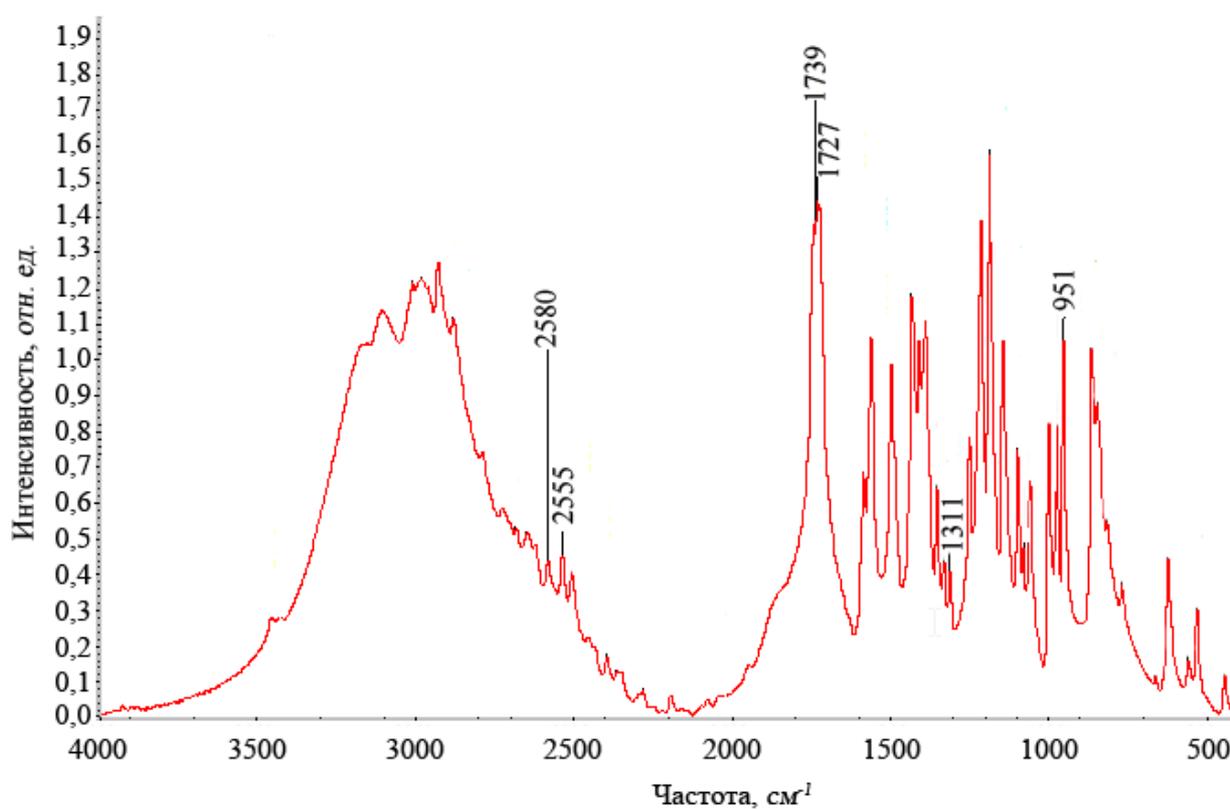


Рис. 4. ИК-спектрограмма гидрохлорида 5-АЛК

## 2.2. Термический анализ

Изначально термический анализ образцов проводился методом ДСК. Как видно из рис. 5, на котором представлены характерные для метилового эфира 5-НЛК кривые ТГ-ДСК, данный образец при равномерном нагревании сначала проходит стадии плавления и испарения, далее в диапазоне (242-269) °С начинается экзотермический эффект (точка А), который, по всей видимости, обусловлен распадом с разрывом слабой связи группы NO<sub>2</sub> с соответствующим атомом углерода (процесс подробно описан в [5]). Термическое окисление продуктов распада образца с максимумом пика экзотермического эффекта начинается при (450-510) °С. В указанную область температур попадает экспериментально определенное значение температуры самовоспламенения вещества (495 °С).

Проявление экзотермического эффекта при термическом распаде подразумевало необходимость оценки его кинетических параметров, которая и была проведена (подробности и результаты см. в разделе 3.2, там же приведены данные о *дополнительном термическом анализе* метилового эфира 5-НЛК и причинах, вызвавших *необходимость его проведения*). Подробная расшифровка ТГ-ДСК кривых при разных температурах нагрева приведена в табл. 1. Эти данные использовались при кинетическом расчёте.

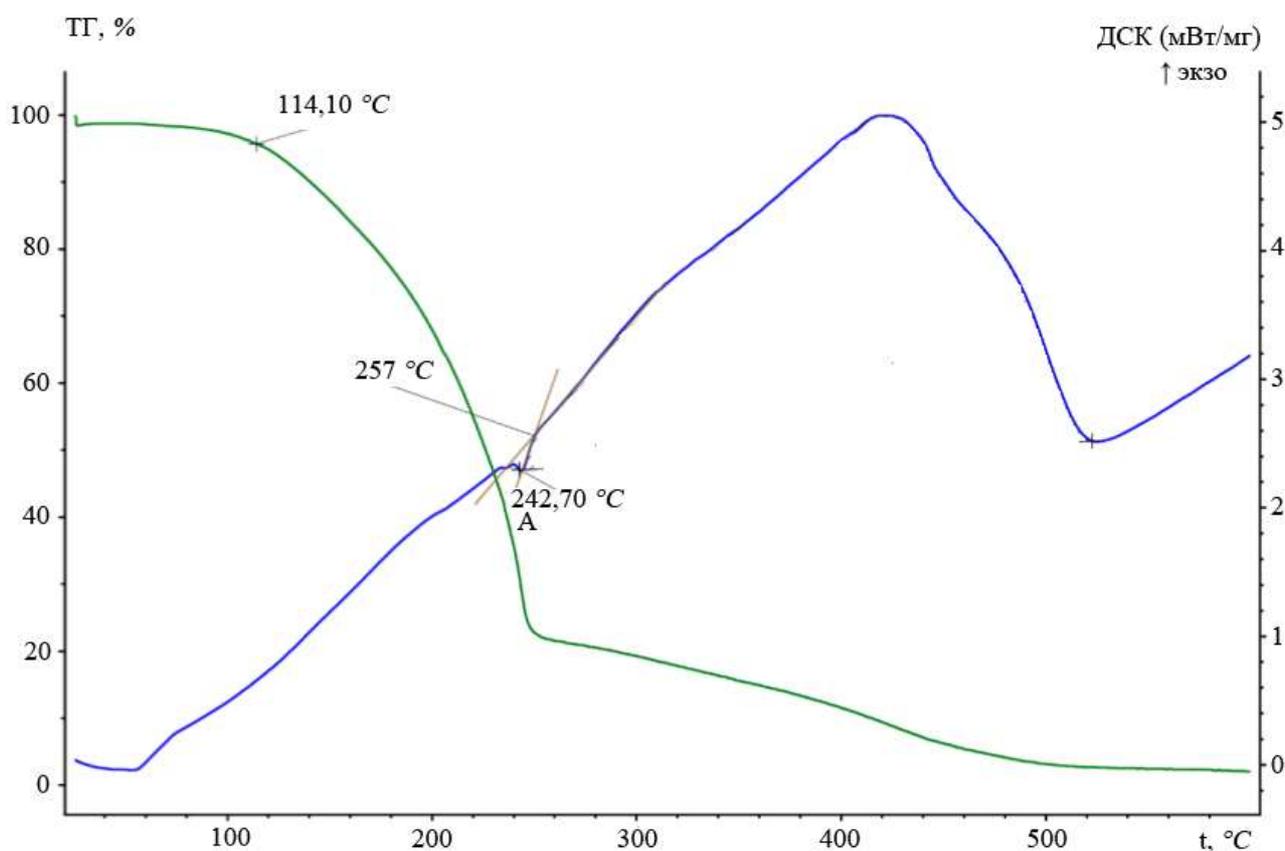


Рис. 5. ТГ-ДСК кривые метилового эфира 5-НЛК, скорость нагревания 2 °С/мин

Таблица 1

## Результаты расшифровки данных термоанализа (ДСК) метилового эфира 5-НЛК

Скорость нагрева, °C в минуту	$t_{пл.}, °C$	$t_{н.экз.р.}, °C$	$t_{max экз. р.}, °C$	$t_{max.экз.}, °C$
2	44	242,7	257	450
5	47	260,6	273	475
10	50	263	282	510
20	55	268,7	287	530

Исследование температурных характеристик гидрохлорида 5-АЛК методом ДСК (рис. 6) показало, что в температурном диапазоне (167–210) °C наблюдается потеря массы (27 % масс.), которая сопровождается эндотермическим эффектом – предположительно происходит первичный акт распада, а именно отрыв высокотоксичной группы  $HCl_{(г)}$ , (см. рис. 6, точки А-В, также описан в [5]). Температура начала экзотермического эффекта – 291 °C. Эффект, видимо, является следствием термического окисления органической части молекулы. Максимальное проявление экзо-эффекта наблюдается при 565 °C (рис. 6, точка С), данная температура практически совпадает с экспериментально определенной температурой самовоспламенения вещества (575 °C).

Показатели пожаровзрывоопасности исследованных веществ приведены в табл. 2. Горючесть метилового эфира 5-НЛК обусловлена воспламенением интенсивно выделяющихся паров при его нагревании. Воспламенение гидрохлорида 5-АЛК начинается сразу после начала экзотермического разложения вещества.

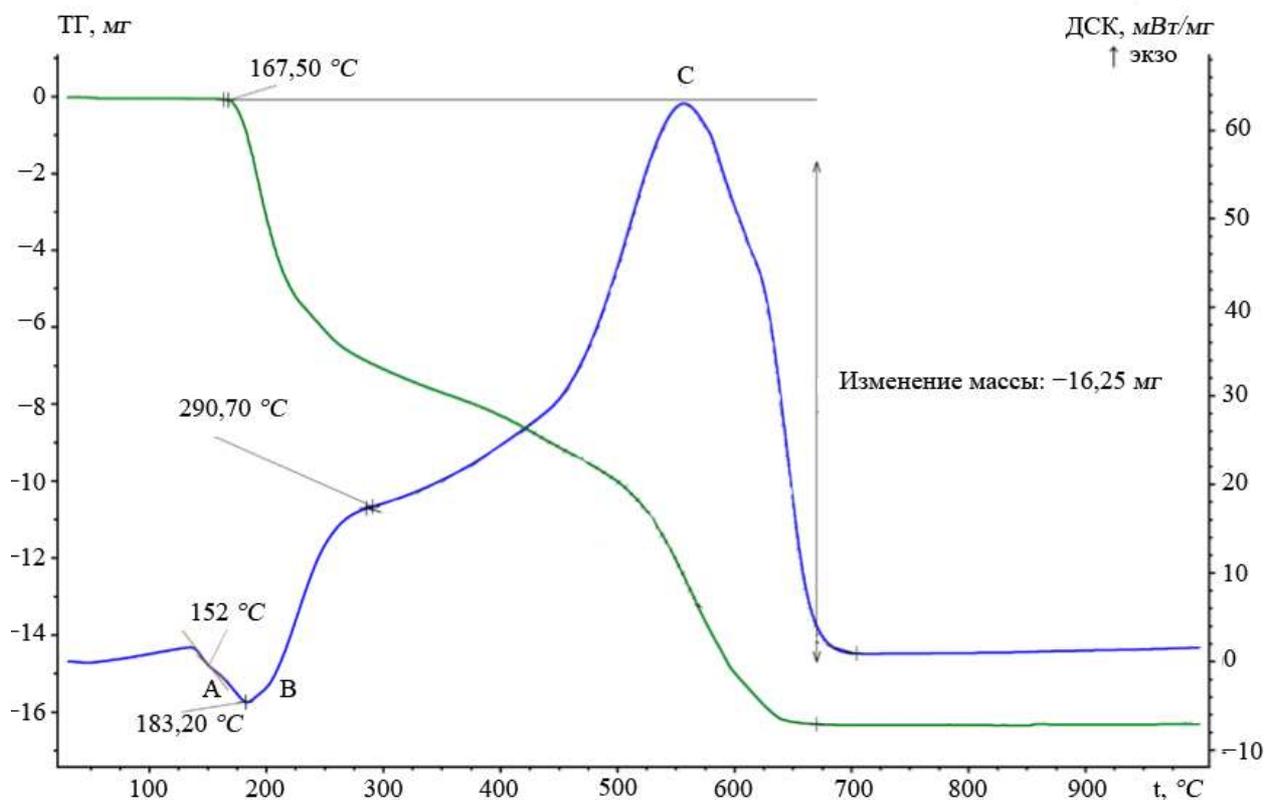


Рис. 6. ТГ-ДСК кривые гидрохлорида 5-АЛК, скорость нагревания 20 °C/мин

Таблица 2

## Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ

Вещество		Свойства						Горючесть
		$t_{н.эк.р},$ °C **	$t_{вос},$ °C	$t_{сам},$ °C	$P_{max}^*,$ кПа	$(dP/dt)_{max}^*,$ МПа/с	НКПР, г/м <sup>3</sup>	
1	Метиловый эфир 5-НЛК	242	185	495	671	50,3	48*	Горючее
2	Гидрохлорид 5-АЛК	290,7	305	575	–	–	до 500 – нет	Горючее трудновос- пламеняемое

\*параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчётными методами по ГОСТ 12.1.044-89;

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

### 3. Расчётная часть

#### 3.1. Энтальпии образования и сгорания

Энтальпия сгорания является важным параметром для расчёта ряда пожаровзрывоопасных характеристик, а кроме того – и самостоятельной характеристикой, на основании значений которой может быть выполнено категорирование помещений по взрывопожарной и пожарной опасности, что важно для составления производственной документации в области промышленной безопасности. Энтальпию сгорания возможно определить по закону Гесса – с использованием энтальпий образования конечных продуктов сгорания и энтальпии образования исходного вещества в твёрдой фазе. Значение данной энтальпии можно получить, выполнив расчёт или определение энтальпии образования исходного вещества в газообразной фазе и произведя учёт энтальпий фазовых переходов. Для гидрохлоридов (гидрохлорирование с целью повышения усвояемости – частый случай для пероральных форм выпуска лекарственных препаратов) дополнительно учитывается энтальпия солеобразования (величина была рассчитана по данным [6]). Расчёт по закону Гесса может быть сопоставлен с расчётом по методике Коновалова-Хандрика [7]. В качестве справочных величин, тем не менее, рекомендованы величины, полученные по закону Гесса, как наиболее точные.

Существует множество методик определения энтальпий образования исходных веществ в газовой фазе расчётным методом. По мнению исследователей [8], в настоящее время в области квантовых полуэмпирических расчётов достигнут определённый прогресс, и соответствующие расчёты (при условии выбора надлежащих гамильтонианов) позволяют получать достаточно точные результаты. В данной работе для получения результатов использовалась широко применяемая научным сообществом программа *MOPAC2016*.

Дополнительно провели расчёты тремя аддитивными методами – по энергии связей, по групповым вкладам и методом Бенсона (*BGIT*). Полученные значения оценивались с точки зрения величины погрешности, и в конечном расчёте участвовали только сопоставимые результаты (метод групповых вкладов, например, результатов надлежащей точности не дал и в итоге не учитывался). Вычисленные значения энтальпий образования и сгорания исследуемых соединений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Величины энтальпий образования и сгорания исследуемых веществ

Метод расчёта	Вещество	
	Метилловый эфир 5-НЛК	Гидрохлорид 5-АЛК
	$\Delta H_{f.g.f.}, \text{кДж/моль}$	
Метод аддитивных связей	–123	–113
Метод Бенсона ( <i>BGIT</i> )	–141	–137
<i>МОРАС</i> 2016 среднее	–139	–136
Среднее значение	–128	–134 (–158*)
	$\Delta H^{\circ}_{c.g.}, \text{МДж/кг}$	
Закон Гесса	–17,07	–14,49
Метод Коновалова-Хандрика	–16,81	–14,80

\*с учётом теплоты солеобразования

### 3.2. Расчёт кинетических параметров 5-НЛК

Как было сказано ранее в разделе 2.2, необходимость оценки кинетических параметров 5-НЛК была обусловлена проявлением экзотермического эффекта при его термическом распаде. По данным ДСК (табл. 1) с применением метода Киссинжера были определены кинетические параметры термического распада. Метод Киссинджера подразумевает использование температур максимумов экзотермических пиков на кривых ДТА или ДСК, взятых при разных скоростях нагрева – данная взаимосвязь иллюстрируется уравнением (1):

$$\ln \frac{\phi}{T_{\max}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}}, \quad (1)$$

где  $\phi$  – скорость нагрева,  $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ;

$T_{\max}$  – температура максимума экзотермического пика,  $\text{K}$ ;

$A$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{с}^{-1}$ ;

$E_a$  – энергия активации,  $\text{Дж/моль}$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж}\cdot\text{K}/\text{моль}$ .

По предложенной методике были рассчитаны значения  $\ln(\phi/T_{\max}^2)$  и  $1/T$ , по которым строится прямая линия (рис. 7). Её угловой коэффициент равен коэффициенту в уравнении, полученном при выполнении построения в программе *Microsoft Excel* прямой (методом линейной аппроксимации). Данный коэффициент соответствует отношению  $E_a/R$ , из которого можно легко получить  $E_a$ . Свободный член того же уравнения равен  $\ln(AR/E_a)$ , и получить значение  $\lg A$  становится делом несложных математических действий.

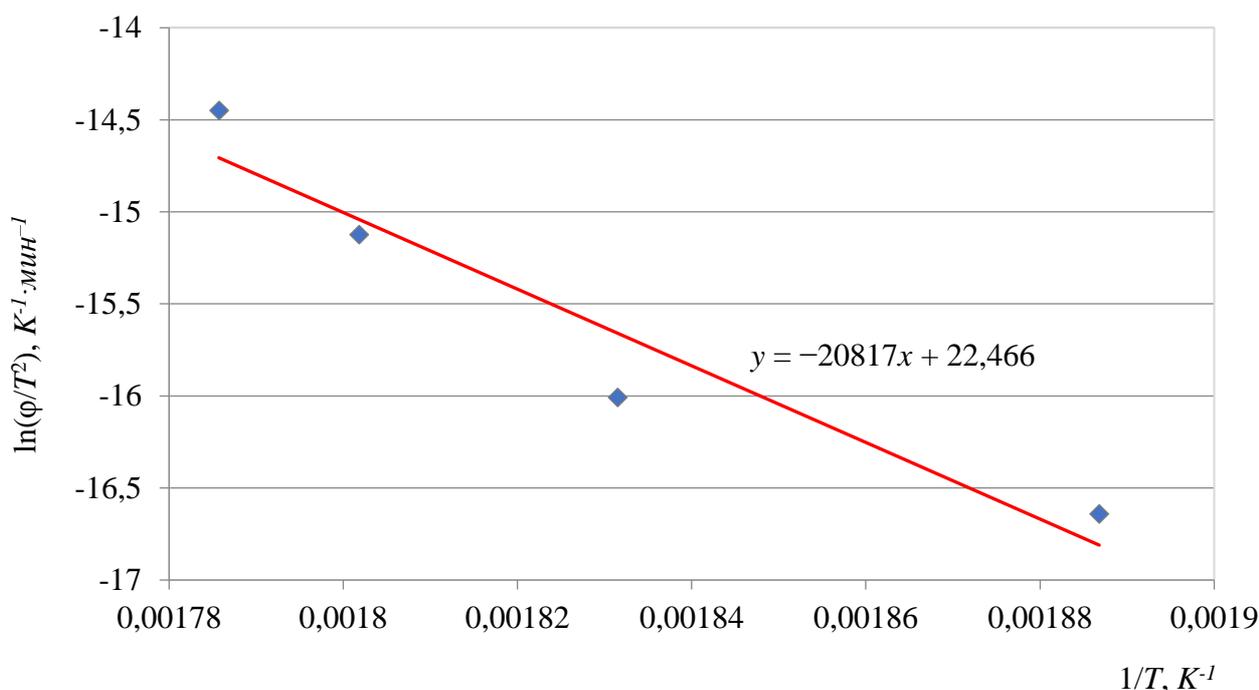


Рис. 7. Зависимость  $\ln \frac{\phi}{T^2}$  от  $\frac{1}{T}$  метилового эфира 5-НЛК

В результате расчётов по методу Киссинджера были получены следующие кинетические параметры:  $E_a = 171 \text{ кДж/моль}$ ,  $\lg A = 14,2 \text{ с}^{-1}$ .

Поскольку метод Киссинджера имеет ряд весомых ограничений, по мнению критиков [9] потенциально способных значительно исказить величину энергии активации, было принято решение проверить полученные данные независимым кинетическим расчётом по методу Озава-Флинна-Уолла (см. ГОСТ 56722-2015<sup>2</sup> и ГОСТ 57951-2017<sup>3</sup>), который, в отличие от метода Киссинджера, подразумевает использование кривых ТГ. Как убедительно показано в публикации [10], значения, полученные обоими методами при соблюдении надлежащих условий эксперимента, как правило, сопоставимы.

На первом этапе исследований была осуществлена попытка применить данные ТГ, полученные из ДСК. Попытка, однако, привела к неудаче – было сразу же обнаружено, что пробоподготовка в области взятия навесок не выдерживала требований, предъявленных методикой ГОСТ 56722-2015. Поэтому было принято решение провести дополнительную серию экспериментов на дериватографе. Таким образом, повышенный интерес вызывала не просто сходимость данных по разным кривым (ТГ и ДСК) одного из методов термического анализа (ДСК), а сходимость данных, полученных при применении разных методов термического анализа (дифференциальная температурная кривая – из ДСК, кривая убыли массы – из ТГ-ДТА). Типичный вид ТГ-ДТА кривых, полученных в ходе эксперимента по дополнительному термическому анализу, представлен на рис. 8.

<sup>2</sup> ГОСТ Р 56722-2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 2. Определение энергии активации;

<sup>3</sup> ГОСТ Р 57951-2017. Композиты полимерные. Определение кинетических параметров разложения материалов с использованием термогравиметрии и метода Озава-Флинна-Уолла

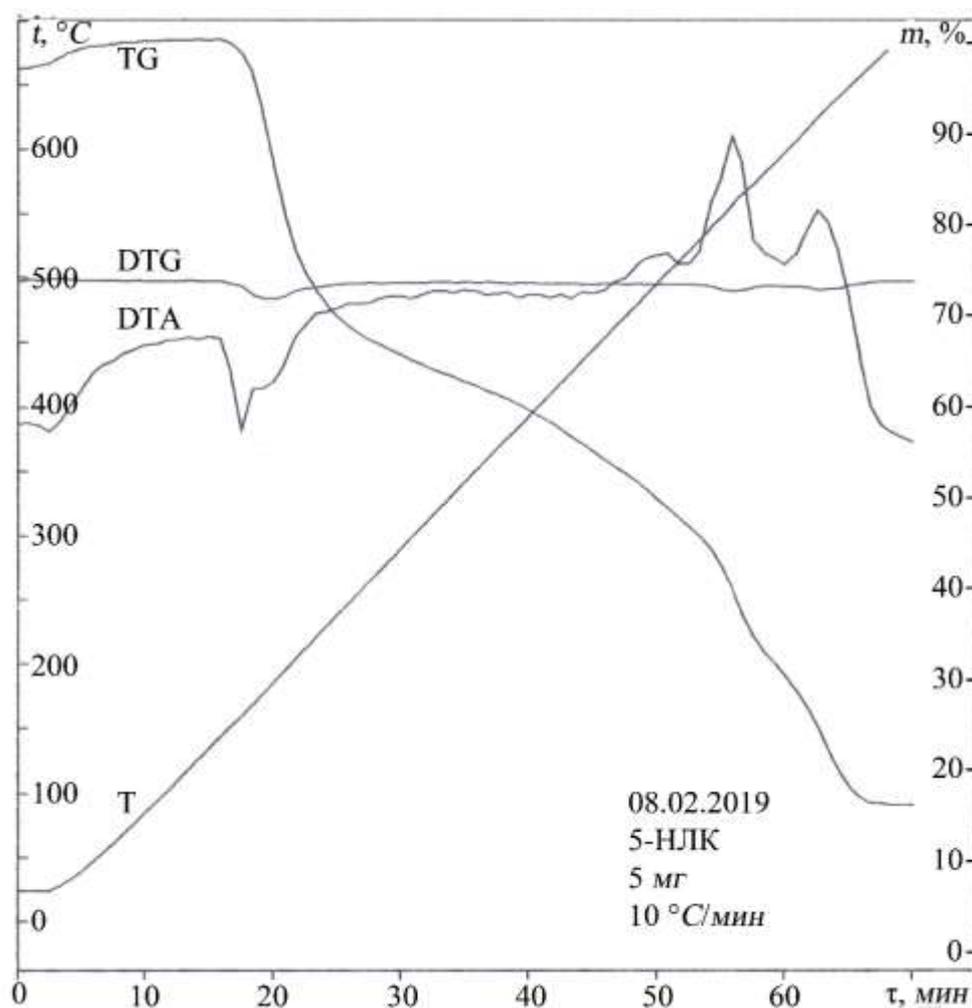


Рис. 8. ТГ-ДТА кривые метилового эфира 5-НЛК, скорость нагревания  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Кинетический метод Озава-Флинна-Уолла, ранее успешно опробованный для оценки кинетических параметров лекарственных препаратов, не показавших при термогравиметрическом анализе экзотермического пика в области, характерной для первичного термического распада [11], подразумевает снятие ТГ-кривых при разных скоростях нагрева, но с одинаковой навеской исследуемого вещества, взятие четырех степеней превращения в диапазоне от 0,05 до 0,2 для исследуемого этапа потери массы (от плато до плато на кривой ТГ), получение четырех абсолютных температур для каждой из степеней превращения на каждой из скоростей (всего 16 значений температуры) и последующее построение зависимости в Аррениусовских координатах (логарифм скорости нагревания,  $\text{K}\cdot\text{мин}^{-1}$  от обратной температуры,  $\text{K}^{-1}$ ).

Температурные данные, полученные для метилового эфира 5-НЛК, приведены в табл. 4, а соответствующее построение показано на рис. 9. Согласно методике, из угловых коэффициентов прямых были найдены значения энергии активации для каждой из степеней превращения. После усреднения был получен результат в  $171\text{ кДж/моль}$ , полностью сходящийся со значением, полученным методом Киссинджера. Таким образом, была подтверждена корректность вычислений.

Таблица 4

## Результаты расшифровки данных термоанализа (ДТА) метилового эфира 5-НЛК

Скорость нагрева $\beta$ , К/мин	Степень превращения			
	0,05	0,1	0,15	0,2
	Абсолютная температура при данной степени превращения и данной скорости нагрева, К			
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$
2,5	419	423	430	437
5	425	425	436	441
10	427	429	438	442
20	449	455	461	464

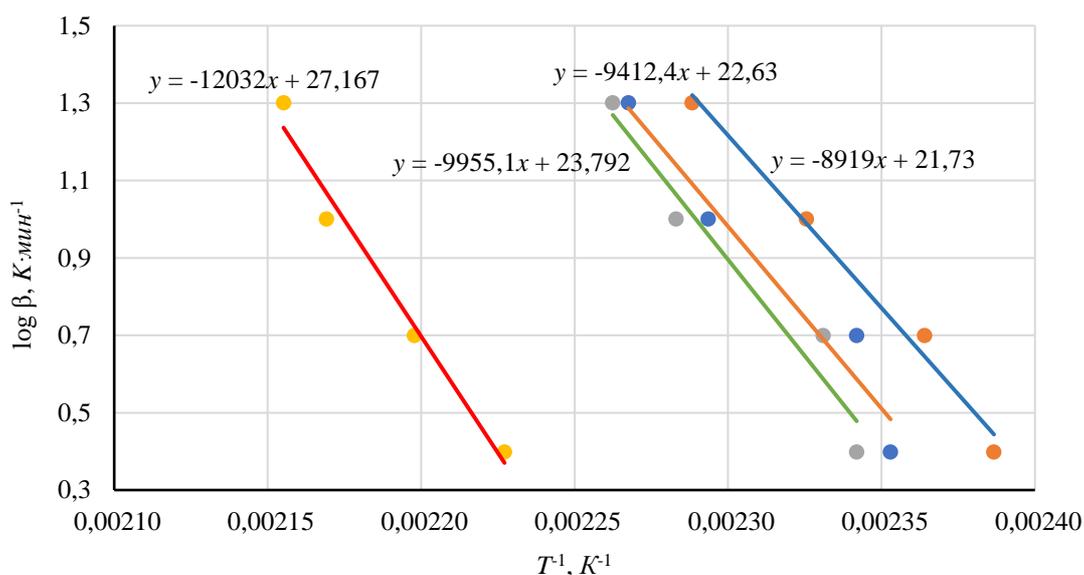


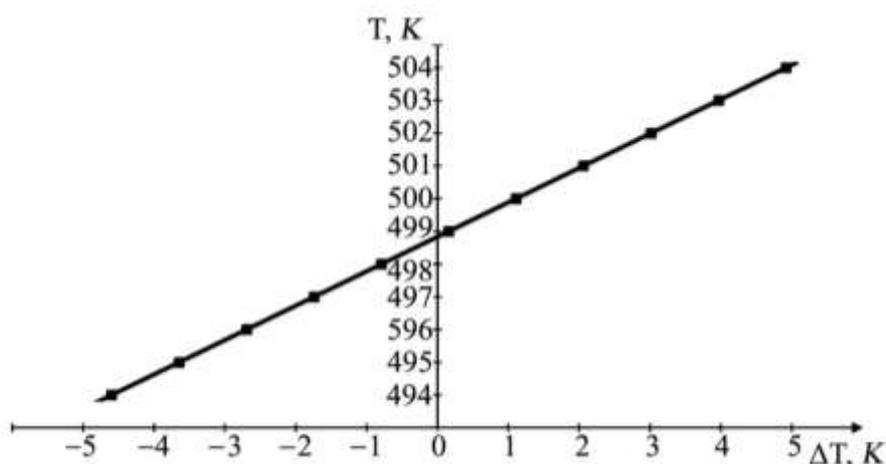
Рис. 9. Построение в Аррениусовских координатах из результатов термоанализа метилового эфира 5-НЛК

### 3.3. Расчёт ряда взрывоопасных показателей метилового эфира 5-НЛК

В программе *REAL* был произведен расчёт одного из параметров взрывного превращения метилового эфира 5-НЛК – теплоты взрыва. Её величина составила 713 ккал/кг.

Оценку температуры вспышки  $t_{всп}$ , то есть температуры, при которой начинается экспоненциальный рост скорости реакции взрывного превращения, проводили посредством расчёта по формуле, следующей из решения задачи о тепловом взрыве при конвективном теплообмене с окружающей средой [12]. Данная задача является одной из важнейших и неотделимых частей теории горения и взрыва [13]. Подробная методика расчёта температуры вспышки (на примере дисперсных азокрасителей) приведена в работе [14].

Температура вспышки метилового эфира 5-НЛК при  $Nu = 15$  (рис. 10), составила 226 °С. Данное значение находится достаточно близко к величине температуры начала экзотермического разложения вещества (242 °С).



**Рис. 10.** Температура вспышки метилового эфира 5-НЛК, полученная расчётным путём

#### 4. Выводы

Результаты экспериментов и конкретные величины пожаровзрывоопасных показателей даны по тексту статьи, сконцентрированы в табл. 2 и 3, некоторые показатели взрывоопасности приведены в разделе 3.3.

Оценка кинетических параметров термолитического разложения метилового эфира 5-НЛК показала замечательную сходимость для двух методов, использующих разные исходные данные. Применение метода Озава-Флинна-Уолла открывает потенциал оценки веществ, не демонстрирующих на термоаналитических кривых экзотермических эффектов в силу перекрывания их эндотермическими эффектами, недостаточной чувствительности аппаратуры и т. п.

В ходе экспериментов было выяснено, что пылевоздушная смесь гидрохлорида 5-АЛК пожаровзрывобезопасна. Процентное содержание инертных элементов в структуре метилового эфира 5-НЛК (53,7 %) попадает в область неустойчивого флегматизирующего влияния (от 52,1 % до 74,6 %, подробнее о существовании данной области и потенциале её исследования см. работу [15]).

Было показано, что расчётное значение температуры вспышки близко к температуре начала экзотермического разложения 5-НЛК, что также является косвенным подтверждением достоверности полученных кинетических параметров. Близость значений позволяет говорить и о том, что поведение 5-НЛК описывается теорией теплового взрыва, что позволяет отнести его к веществам, склонным к взрывчатому превращению.

Полученные в работе данные о пожаровзрывоопасности новых органических соединений имеют большое практическое значение и были переданы производителю, ФГУП "ГНЦ "НИОПиК" для создания безопасных условий ведения технологических процессов и применения средств взрывозащиты.

*Коллектив авторов благодарит Центр коллективного пользования Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева за неизменно быструю и точную работу по анализу образцов – в частности, методами ИК-спектроскопии. Авторы также благодарны Академии гражданской защиты МЧС России за ДСК-термоанализ.*

## Литература

1. Васин А. Я., Шушпанов А. Н., Аносова Е. Б., Маринина Л. К., Гаджиев Г. Г., Платонова С. А., Черепихина И. И., Канаева О. С. Термический анализ и пожаровзрывоопасность новых лекарственных препаратов // Химическая промышленность сегодня. 2018. Т. 5. С. 48-55.
2. Васин А. Я., Шушпанов А. Н., Канаева О. С., Черепихина И. И., Гаджиева Е. П. Оценка пожаровзрывоопасных свойств двух полупродуктов синтеза баклофена // Сборник матер. V все-росс. науч.-практ. конф. "Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов". Иваново: ИПСА МЧС России, 2018. С. 59-63.
3. Шушпанов А. Н., Гаджиев Г. Г., Васин А. Я., Аносова Е. Б. Термический анализ и пожаровзрывоопасность полупродуктов синтеза баклофена // Успехи в химии и химической технологии, 2018. С. 83-85.
4. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы // М.: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. 55 с.
5. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996, 223 с.
6. Dorofeeva O. V., Ryzhova O. N., Sinditskii V. P. Enthalpy of formation of guanidine and its amino and nitro derivatives // Structural Chemistry. 2015. Pp. 1629-1640. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0648-y>.
7. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979, 416 с.
8. Elioff M. S., Joy J., Bumpus J. A. Calculating Heat of Formation Values of Energetic Compounds: A Comparative Study // Advances in Physical Chemistry. 2016. Vol. 2016. Article ID 5082084. 11 pages. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/5082084>.
9. Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Vyazovkin S., Burnham A. K., Sbirrazzuoli N., Criado J. M. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 520. Is. 1-2. Pp. 1-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
10. Dooren A. A., Müller B. W. Van Effects of experimental variables on the determination of kinetic parameters with differential scanning calorimetry. I. Calculation procedures of Ozawa and Kissinger // Thermochimica Acta. 1983. Vol. 65. No. 2-3. Pp. 257-267. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80026-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80026-4).
11. Шушпанов А. Н., Васин А. Я., Аносова Е. Б., Гаджиев Г. Г. Термическое разложение и пожаровзрывоопасные свойства полупродуктов синтеза баклофена // Сборник тезисов докладов междунар. науч.-практ. конф. "Исторический опыт, современные проблемы и перспективы образовательной и научной деятельности в области обеспечения пожарной безопасности". М.: Академия ГПС МЧС России, 2018. С. 834-839.
12. Belov G. V. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23. Pp. 86-89.
13. Франк-Каменецкий Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике: учебник-монография. Долгопрудный: изд. дом "Интеллект", 2008. 408 с.
14. Кондриков Б. Н. Воспламенение и горение нитросоединений. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986, 80 с.
15. Платонова С. А., Шушпанов А. Н., Гаджиев Г. Г., Васин А. Я. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей // Сборник матер. XXVII междунар. науч.-практ. конф. "Предупреждение. Спасение. Помощь". М.: АГЗ МЧС России, 2017. С. 81-84.

Материал поступил в редакцию 14 марта 2019 г.

**Для цитирования:** Васин А. Я., Шушпанов А. Н., Гаджиев Г. Г. Пожаровзрывоопасность и термический анализ 5-аминолевулиновой кислоты и её полупродукта синтеза // Технологии техносферной безопасности. – 2019. – Вып. 4 (86). – С. 13-27. DOI: 10.25257/TTS.2019.4.86.13-27.

A. Ya. Vasin, A. N. Shushpanov, G. G. Gadzhiev

## FIRE EXPLOSION HAZARD AND THERMAL ANALYSIS OF 5-AMINOLEVULINIC ACID AND ITS INTERMEDIATE PRODUCT

The paper is devoted to the determination of the indicators of fire and explosion hazard of a new anti-tumor drug – 5-aminolevulinic acid hydrochloride (5-ALA) and its synthesis intermediate – 5-nitrolevulinic acid methyl ester (5-NLA). Such important properties as initial temperature of the intense exothermic decomposition, temperature of ignition and temperature of spontaneous ignition, the group of combustibility etc. were determined. Thermochemical data were also obtained – especially the enthalpy of formation and combustion. The results were obtained by experimental and calculation methods. Thermal analysis was performed for 5-NLA and the kinetic parameters of thermal decomposition were determined by Kissinger and Ozawa-Flynn-Wall methods. The heat of explosive transformation of 5-NLA was determined using the REAL program, and the flash point was calculated with Mathcad methods. The found result is close to the initial temperature of the exothermal decomposition. According to the results of a comprehensive study, it was established that it is possible to assign 5-NLA to the group of substances prone to explosive transformation. Data was transferred to the manufacturer of substances in order to implement appropriate safety conditions at manufacturing facilities.

Key words: 5-ALA hydrochloride, 5-NLA methyl ester, fire and explosion hazard indicators, kinetics, Kissinger, Ozawa, formation enthalpy, combustion enthalpy, flash point.

### References

1. Vasin A. Y., Anosova E. B., Marinina L. K., Gadzhiev G. G., Platonova S. A., Cherepakhina I. I., Kanayeva O. S. *Termicheskiy analiz i pozharovzryvoopasnost' novyx lekarstvennykh preparatov* [On thermal analysis as well as fire and explosion hazards of new pharmaceuticals]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya / Chemical industry today*, 2018, vol. 5, pp. 48-55.
2. Vasin A. Ya., Shushpanov A. N., Kanaeva O. S., Cherepakhina I. I., Gadzhieva E. P. *Oценка пожаровзрывоопасных свойств двух полупродуктов синтеза баклофена* [Evaluation of fire and explosion hazard properties of two intermediate products of baclofen synthesis]. *Sbornik materialov. V vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Aktual'nye voprosy sovershenstvovaniya inzhenernykh sistem obespecheniya pozharnoj bezopasnosti ob"ektov"* [Collection of materials of the V All-Russian Scientific and Practical Conference "Actual issues of improving the engineering systems to ensure fire safety of objects"]. Ivanovo, Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of Emercom of Russia Publ., 2018, pp. 59-63.
3. Shushpanov A. N., Gadzhiev G. G., Vasin A. Ya., Anosova E. B. *Termicheskiy analiz i pozharovzryvoopasnost' poluproduktov sinteza baklofena* [Thermal analysis and fire and explosion hazards of synthesis of baklofen]. *Uspexi v khimii i khimicheskoy tekhnologii / Advances in chemistry and chemical technology*, 2018, pp. 83-85.
4. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy* [IR-spectra of main organic compounds]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Publ., 2012, 55 p.
5. Manelis G. B., Nazin G. M., Rubcov Yu. I., Strunin V. A. *Termicheskoe razlozhenie i gorenje vzryvchatykh veshchestv i poroxov* [Thermal decomposition and combustion of explosives and gunpowders]. Moscow, Science Publ., 1996, 223 p.
6. Dorofeeva O. V., Ryzhova O. N., Sinditskii V. P. *Enthalpy of formation of guanidine and its amino and nitro derivatives / Structural Chemistry*, 2015, vol. 26, no. 5-6, pp. 1629-1640. <https://doi.org/10.1007/s11224-015-0648-y>.
7. Monaxov V. T. *Metody issledovaniya pozharnoj opasnosti veshchestv* [Fire hazard study methods]. Moscow, Chemistry Publ., 1979, 416 p.

8. Elioff M. S., Joy J., Bumpus J. A. Calculating Heat of Formation Values of Energetic Compounds: A Comparative Study. *Advances in Physical Chemistry*, 2016, vol. 2016, Article ID 5082084, 11 p. <https://doi.org/10.1155/2016/5082084>.

9. Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Vyazovkin S., Burnham A. K., Sbirrazzuoli N., Criado J. M. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 520, is. 1-2, pp. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

10. Van Dooren A. A., Müller B. W. Effects of experimental variables on the determination of kinetic parameters with differential scanning calorimetry. I. Calculation procedures of Ozawa and Kissinger. *Thermochimica Acta*, 1983, vol. 65, no. 2-3, pp. 257-267. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(83\)80026-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(83)80026-4).

11. Shushpanov A. N., Vasin A. Ya., Anosova E. B., Gadzhiev G. G. *Termicheskoe razlozhenie i pozharovzryvoopasnye svoystva poluproduktov sinteza baklofena* [Thermal decomposition and fire and explosion hazard properties of intermediates of baclofen synthesis]. *Istoricheskij opyt, sovremennyye problemy i perspektivy obrazovatel'noj i nauchnoj deyatel'nosti v oblasti obespecheniya pozharnoj bezopasnosti sbornik tezisov dokladov mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii* [Historical experience, contemporary problems and prospects of educational and scientific activities in the field of fire safety: a collection of theses of reports of the international scientific-practical conference], Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russia Publ., 2018, pp. 834-839.

12. Belov G. V. Thermodynamic Analysis of Combustion Products at High Temperature and Pressure. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, vol. 23, pp. 86-89.

13. Frank-Kameneckij D. A. *Osnovy makrokinetiki. Diffuziya i teploperedacha v ximicheskoy kinetike. Uchebnik-monografiya* [Basics of Macrokinetics. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics]. Dolgoprudny, "Intellect" Publishing House, 2008, 408 p.

14. Kondrikov B. N. *Vosplamnenie i gorenje nitrosoedinenij* [Inflammation and combustion of nitro compounds]. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology Publ., 1986, 80 p.

15. Platonova S. A., Shushpanov A. N., Gadzhiev G. G., Vasin A. Ya. *Izuchenie flegmatiziruyushhego dejstviya inertnyx ehlementov v strukture veshhestva na gorenje pylej* [Study of phlegmatizing effect of inert elements in the structure of a substance on the burning of dusts]. *Sbornik materialov XXVII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Preduprezhdenie. Spasenie. Pomoshh'"* [Collection of materials from the XXVII International Scientific and Practical Conference "Warning. Rescue. Help"]. Moscow, Academy of Civil Protection of the EMERCOM of Russia Publ., 2017, pp. 81-84.

**For citation:** Vasin A. Ya., Shushpanov A. N., Gadzhiev G. G. Fire explosion hazard and thermal analysis of 5-aminolevulinic acid and its intermediate product. *Tekhnologii tekhnosfernoj bezopasnosti / Technology of technosphere safety*, 2019, vol. 4 (86), pp. 13-27 (in Russian). DOI: 10.25257/TTS.2019.4.86.13-27.