

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НДМГ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В.Г. Ушакова, О.Н. Шпигун, О.И. Старыгин

Проведен критический обзор литературных данных и результатов собственных исследований по реакционной способности несимметричного диметилгидразина (НДМГ) с целью интерпретации его поведения в окружающей среде. Выделены основные направления его химических превращений в реальных условиях. Показана актуальность научно-обоснованного экологического сопровождения ракетно-космической деятельности на территориях, подверженных загрязнению НДМГ и его метаболитами; вскрыты основные проблемы, возникающие при оценке воздействия НДМГ на различные объекты окружающей среды.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальнейших экологических проблем Горного Алтая является оценка фактического загрязнения объектов окружающей среды несимметричным диметилгидразином и его метаболитами.

Если рассматривать окружающую среду как комплекс разнообразных превращений веществ, то, прежде всего, необходимо четко представлять физические и химические свойства чужеродных веществ, вторгающихся в сложившиеся взаимодействия природных компонентов. Только хорошо зная химические возможности превращений таких «пришельцев» можно полностью обеспечить последовательный контроль их содержания в различных средах, прогнозировать дальнейший метаболизм, а также управлять опасным воздействием на объекты окружающей среды и человека.

С этой точки зрения НДМГ, в силу своей реакционной способности, заслуживает пристального внимания. Превращения НДМГ весьма разнообразны и приводят к образованию целого спектра соединений, которые в свою очередь нуждаются в изучении.

Для оценки воздействия НДМГ на окружающую природную среду нами были проанализированы многочисленные литературные данные, касающиеся возможностей его поведения в природных объектах, а также обобщены результаты некоторых собственных исследований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Несимметричный диметилгидразин (1,1-диметилгидразин), известный как ракетное топливо – гептил - представляет собой гигроскопичную, водорастворимую, бесцветную жидкость с неприятным запахом, характерным для органических аминов. Это слабое

основание, активный восстановитель, он легко вступает в реакции с соединениями, содержащими карбонильную группу и т.д. В системе жидкостных ракетных двигателей работает совместно с окислителем, в качестве которого используют тетраоксид азота (ТА) или азотную кислоту (АК). При запуске ракет-носителей (РН) происходит частичная выработка НДМГ и распыление продуктов его окисления в виде аэрозолей. Постепенно оседая, аэрозоли распространяются в направлении движения воздушных масс на значительные расстояния. Спектр токсичных продуктов распада НДМГ при этом достаточно широк. В зависимости от условий сгорания и метеорологической обстановки он может включать оксиды азота, азотную и азотистую кислоты, аммиак, гидразин, диметиламин, метан, азот, формальдегид, нитрозамины различного состава, диазометан, полиметилены и др. [1].

Остатки не переработанных НДМГ и окислителя вместе с отделяющимися частями ракет-носителей (ОЧРН) падают на участки территории, определенные под районы падения ОЧРН. При этом поверхности земли достигают НДМГ и окислитель, и уже здесь происходит их дальнейшая трансформация.

НДМГ – токсичное вещество, отнесенное к 1-му классу опасности. По физиологическому воздействию на организм человека и животных его можно квалифицировать как суперэкоотоксикант. Он обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, в том числе металлических, легко испаряется и десорбируется, смешивается с водой практически в любых соотношениях, т.е. является мобильным токсикантом, легко мигрирующим по любым объектам окружающей природной среды (ОПС).

Попадая в ОПС, НДМГ может сохраняться без изменения или связываться с природными веществами, преимущественно органи-

ческими (фульвокислоты, гуминовые вещества и др.), а также частично трансформироваться в N-нитрозоамины, в том числе нитрозодиметиламин (НДМА), обладающий выраженными канцерогенными свойствами. [2]. При этом могут образовываться тетраметилтетразен (ТМТ), метилметиленигидразин (ММГ), диметиламин (ДМА). Конечными продуктами трансформации НДМГ в ОПС являются нитраты, нитриты, формальдегид, гидразинкарбоновые кислоты и др. вещества, образующиеся в незначительных количествах, но представляющие определенный экологический интерес.

Таким образом, атмосфера, по - видимому, изначально в большей мере загрязняется сильно токсичными продуктами деструкции НДМГ, в то время как в наземные объекты он поступает в чистом виде.

Основной проблемой при оценке воздействия НДМГ на атмосферу является идентификация спектра веществ - производных НДМГ. Особую трудность представляет идентификация аэрозольных загрязнений. На сегодняшний день не существует приемлемых, достаточно надежных и недорогих экспрессных методов количественной оценки НДМГ и его метаболитов в атмосфере, а все существующие методы дорогостоящи и не доступны для применения в широких масштабах и полевых условиях. Индикаторные трубки и элементы типа ИТ-Г1 рассчитаны на высокие концентрации НДМГ (0,1-10 мг/м³). В силу этого, остаются незафиксированными низкие значения концентраций НДМГ в атмосфере, физиологическое воздействие которых практически не изучено и является одной из важнейших современных экологических проблем.

Что касается наземного загрязнения гептилом, то в этом случае также возникают затруднения, заключающиеся, прежде всего, в низкой чувствительности доступных методов определения НДМГ и продуктов его распада. Например, нижний предел обнаружения НДМГ в почве фотокolorиметрическим методом составляет 0,001 мг на 50 мл почвенного экстракта или 0,2 мг/кг сухо-воздушной почвы (ПДУ 0,1 мг/кг). В растениях этот предел составляет 0,05 мг/кг сухой массы (при навеске растений 20 г) (ПДК не нормирована) [3]. Более чувствительными являются метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Однако они требуют длительной пробоподготовки и неприемлемы для полевых исследований.

При создавшемся положении наиболее целесообразными представляются лабораторные исследования химических превращений НДМГ в условиях максимально приближенных к природным с целью разработки некоторой модели поведения его в окружающей среде. Такая модель, в конечном итоге, позволит установить основные особенности миграции и трансформации НДМГ, окислителя и сопутствующих метаболитов при попадании их как в атмосферу, так и в наземные объекты. Это в свою очередь облегчит организацию мониторинговых исследований в области экологического сопровождения ракетно-космической деятельности, что на сегодняшний день важно для Республики Алтай, т.к. на ее территории расположены два официальных района падения ОЧРН (327,326), и над которой пролегает трасса тяжелых ракет-носителей, типа «Протон» и др.

Районы падения отделяющихся частей ракет-носителей, несущих остатки ракетных топлив (преимущественно НДМГ), представляют собой территории от сотен до тысяч квадратных километров, расположенные в малодоступных высокогорных областях Республики Алтай. И хотя эти территории используются эпизодически, высокая токсичность НДМГ и его метаболитов, попадающих различными путями в объекты окружающей среды, требуют постоянного контроля и научно-обоснованного систематического экологического сопровождения.

Аккумуляция, трансформация и миграция любого токсиканта, как правило, зависит от его химической природы и возможных вариантов превращений в биологических объектах, в результате которых могут образовываться вторичные и даже третичные загрязнители окружающей среды еще более опасные, чем само исходное вещество.

По литературным данным несимметричный диметилгидразин – производное гидразина – является достаточно реакционно-способным веществом. По химической природе - это сильный восстановитель, при окислении которого, выделяется большое количество тепловой энергии и образуется целый ряд веществ, оказывающих негативное воздействие на биоту. НДМГ хорошо растворим в воде, спиртах, аминах, смешивается с нефтепродуктами и многими органическими растворителями. С водой НДМГ образует смеси со значительным выделением тепла, при этом возможно образование дающего аэрозоли малолетучего диметилгидразингидрата [4]:

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НДМГ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



Образование гидратов НДМГ в водных растворах малоизученный и сложный процесс, имеющий отношение к аномалии основных свойств НДМГ. Образующийся гидрат устойчив и не дегидратируется полностью даже при температуре кипения НДМГ (62°C), что затрудняет процессы определения НДМГ в микроколичествах.

При 293 К НДМГ имеет плотность 790,6 кг/м³, которая зависит от давления и при увеличении его от 2,12 до 50,83 МПа изменяется от 794 до 820 кг/м³.

НДМГ легко испаряется. Давление насыщенных паров НДМГ экспоненциально зависит от температуры и описывается уравнениями:

$$\lg p_s = A - B/T, \quad (330 - 364 \text{ K}; A = 10,66235164; B = 20,40);$$

$$\lg p_s = A - B/T, \quad (298 - 343 \text{ K}; A = 10,27575164; B = 17,70);$$

$$\lg p_s = A - B/(T - C), \quad (A = 9,31165164; B = 1181; C = 60,16).$$

Температура замерзания НДМГ объясняется склонностью его молекул к ассоциации. Вязкость НДМГ при 273 К составляет 0,78 мПа·с; теплоемкость при этой же температуре равна 2,672 кДж/(кг·К); удельная электропроводность – 2,1 · 10⁹ См/м. При понижении температуры до 30°C наблюдается значительное увеличение вязкости НДМГ [1]. Теплота растворения 1 моля НДМГ в воде составляет 7,8948 кДж [5].

В системе вода – НДМГ в интервале температур от 208-273⁰К образуется аддукт 1:1 с температурой плавления 242,5⁰К и эвтектика (12,5 мол% Н₂O). Область с концентрацией НДМГ 20-40 мол% является метастабильной. Смеси, лежащие внутри этого диапазона, способны к глубокому переохлаждению. При более низких температурах имеет место остекловывание смеси. Температуры стеклования имеют максимумы, наличие которых говорит о возможности образования тетрагидрата НДМГ [6].

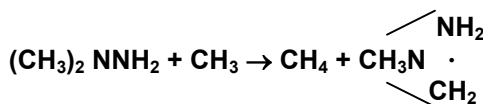
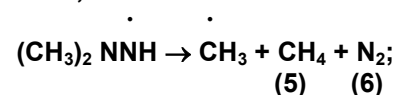
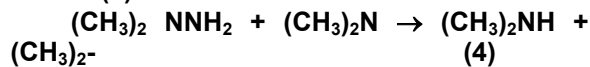
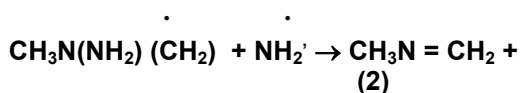
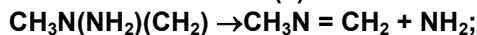
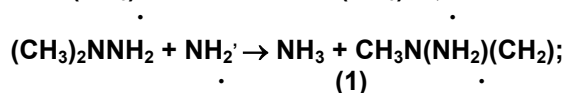
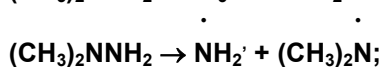
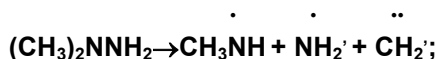
НДМГ является слабым органическим основанием. Значения константы его основности (рK_a) при температуре 10°C, 25°C и 40°C составляет 7,34; 7,12 и 6,95 соответственно [7].

Как основание он может взаимодействовать с амфотерными металлами в водных растворах. С углекислым газом воздуха НДМГ образует соли алкилгидразинкарбоновой кислоты:



которые хорошо растворяются в воде. С вздухом НДМГ образует взрывоопасные смеси в самом широком диапазоне концентраций от 2 до 99 объемных %. [1]

При нагревании в интервале 371-427°C НДМГ разлагается с образованием активных свободных радикалов, которые, участвуя в промежуточных реакциях, в конечном итоге образуют аммиак (1), метилметиленамин (2), гидразин (3), диметиламин (4), метан (5) и азот (6) по схеме:



и т.д.

Разложение сопровождается образованием смолистых веществ. В широком интервале температур от 20 до 1000°C в результате разложения НДМГ может образоваться цианистый водород, (HCN), являющийся сильным антропогенным токсикантом [8].

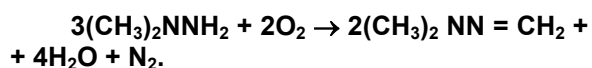
Многообразие химических превращений НДМГ объясняется тем обстоятельством, что оба атома азота гидразинной группы доступны для атаки реагентов. Каждый из двух образующих гидразинную группировку азотсодержащих фрагментов может реагировать раздельно или совместно, последовательно или синхронно. Причем продукты первичных реакций сохраняют способность к взаимодействию с теми же реагентами по тому же или по другому атому азота. При наличии у реа-

гента двух реакционных центров создаются благоприятные условия для замыкания колец с образованием различных гетероциклических соединений [7].

Зависимостью свойств замещенных гидразинов от числа, положения и природы заместителей объясняется разнообразие реакций этих соединений. Общими для всех гидразинов являются свойства, связанные с наличием электронных пар у соседних атомов азота. Алифатический радикал оказывает на реакционную способность гидразинной группировки индукционное влияние, которое подчиняется уравнению Тафта [9].

В экологическом плане наибольший интерес представляют реакции **окисления** и **нитрозирования** НДМГ, а также его **реакции с карбонильными соединениями**.

Окисление НДМГ довольно сложный, включающий серию последовательно - параллельных реакций, процесс. Основными продуктами при этом являются диметилметиленигидразин формальдегида (ДММГ), вода и азот. Окисление протекает по схеме:



Реакция является многостадийной, ускоряется на свету и катализируется металлами и их солями. В небольших количествах при этом образуются нитрозодиметиламин, диметиламин, аммиак, диазометан, закись азота и формальдегид.

В настоящее время среди продуктов окисления НДМГ на воздухе надежно определены пять:

диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (ДМА), триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (ТМА), диметилметиленигидразин $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{CH}_2$ (ДММГ), нитрозодиметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{O}$ (НДМА), тетраметилтетразен $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (ТМТ).

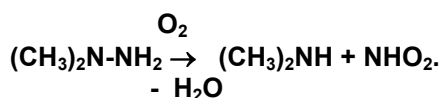
Кроме того, идентифицированы следующие продукты:

диметилгидразон ацеталя $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{CH} - \text{CH}_3$, N,N-диметилтриазен $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{NH}$, N-1,N-3-диметилтриазен $\text{CH}_3\text{H} - \text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{CH}_3$, диметилгидразонодиметиламино - ацетальдегид $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, бисдиметилгидразонглиоксаля $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{CH} - \text{CH} - \text{N} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, 3,4-диазогексатриен 1,3,5 - $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{N} = \text{N} - \text{CH} = \text{CH} - \text{NH} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, диметилметилентетразен $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N} = \text{CH}_2$ и др. [10]

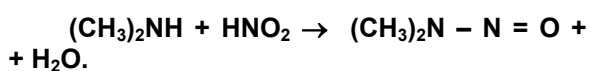
Приведенные данные свидетельствуют о сложности состава аэрозольных смесей продуктов окисления НДМГ.

Изучение механизма и кинетики превращения НДМГ в указанные продукты представляет несомненный интерес для количественной оценки, образующихся смесей после поступления НДМГ в атмосферу.

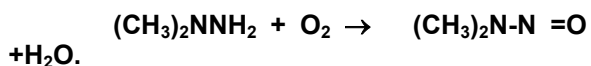
Возможно также взаимодействие НДМГ с кислородом воздуха с образованием диметиламина по схеме:



Диметиламин может, в свою очередь, взаимодействовать с азотистой кислотой с образованием нитрозодиметиламина:

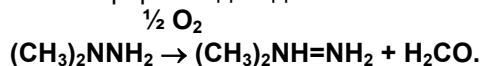


Нитрозодиметиламин может образовываться также при контакте самого НДМГ с кислородом воздуха:



При этом нитрозодиметиламин и диметиламин могут присутствовать в аэрозолях. Сведения о возможности протекания указанных реакций в литературе немногочисленны и противоречивы, а механизмы их недостаточно изучены.

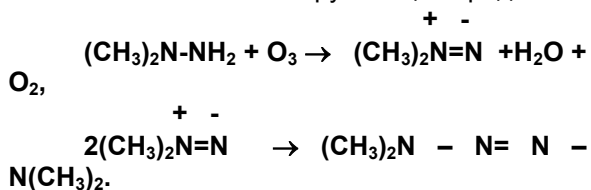
Одним из продуктов окисления НДМГ может быть формальдегид:



Этот процесс может протекать через стадии последовательного окисления метильных групп и внутримолекулярной перегруппировки. Присутствие формальдегида в аномальных количествах в почве и растениях может служить косвенным признаком воздействия на них НДМГ.

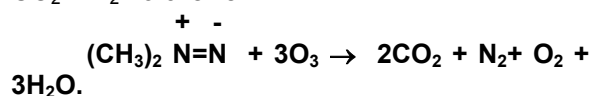
Интерес представляют также данные по исследованию кинетики и механизма окисления НДМГ озоном в водной среде. [11]

Первой стадией процесса является образование диазоподобного соединения, которое путем конденсации переходит тетраметилтетразен (ТМТ), довольно часто обнаруживаемый в объектах окружающей среды:

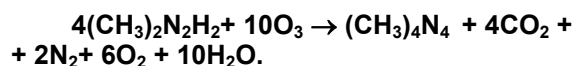


ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НДМГ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Возможно окисление промежуточного диазоподобного соединения с образованием CO_2 и N_2 по схеме:

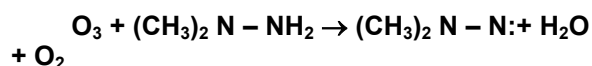


При этом суммарное уравнение имеет вид:

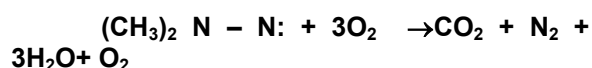


В условиях поступления НДМГ в верхние слои атмосферы, возможно, его окисление по вышеуказанной схеме, причем в этом случае экологическую значимость будет иметь идентификация ТМТ, как маркера химического загрязнения окружающей среды НДМГ.

Адсорбенты, в частности оксид алюминия, приводят к «разрыхлению» связей в молекуле НДМГ за счет образования достаточно прочной донорно-акцепторной связи аминогруппы с апроtonными центрами поверхности оксида алюминия:



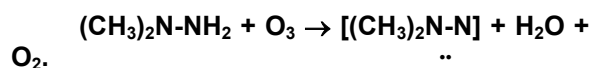
Дальнейшее окисление идет с разрывом C-N и C-H- связей:



В результате введения адсорбента степень окисления НДМГ возрастает более, чем вдвое.

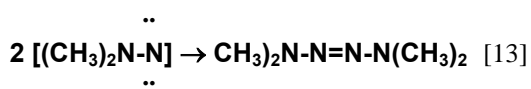
Данная реакция перспективна для целей утилизации НДМГ.

Одним из возможных путей окисления НДМГ озоном является образование на первой стадии процесса диметиламинонитрена:



Более устойчивая протонированная форма диметиламинанитрена – диазений – катион образуется в качестве промежуточного соединения, окрашенного в ярко-красный цвет: $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}=\text{N}$.

В результате дальнейших превращений образуется тетраметилтетразен:



Имеются данные о том, что во взаимодействии с озоном могут вступать и продукты деструкции НДМГ: тетраметилтетразен, нитрозодиметиламин и др. Это не маловажно, т.к. нитрозоамины, в частности НДМА, проявляют выраженный канцерогенный эффект.

Кинетика окисления НДМГ кислородом в среде аргона происходит с деформацией связей –N–N и последующим окислением НДМГ кислородом.

Окисление НДМГ подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \text{ где}$$

k_0 – константа скорости реакции равная $7 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$

E – 42700 кал/моль.

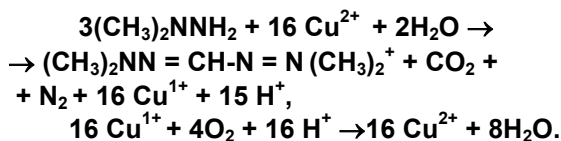
Первая стадия реакции происходит с разрывом связи –N–N– по схеме:



без заметного влияния O_2

Второй фазой процесса является экзотермическое взаимодействие с кислородом. [14]

Многие металлы (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) проявляют каталитическое действие в процессе окисления НДМГ. Наиболее активными являются Cu-содержащие катализаторы, которые будучи введенными в реакционную смесь, приводят к развитию двухстадийного процесса: вначале идет окисление НДМГ ионами Cu(II), а затем реокисление образовавшейся Cu(I) кислородом:

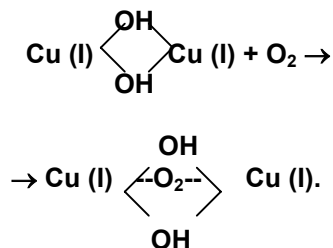


Предполагается, что ионы Cu^{1+} и Cu^{2+} являются активными центрами на поверхности гидроксидной фазы катализатора. [15]

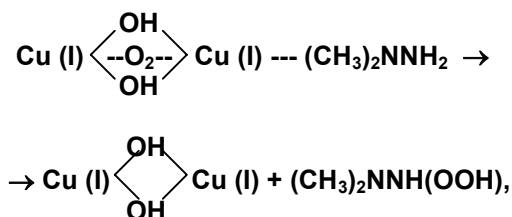
Процесс окисления НДМГ находится в прямой зависимости от pH среды: в нейтральных растворах активный компонент катализатора (Cu) существует в двухвалентном состоянии; в щелочных – в одновалентном состоянии вследствие различия скоростей реокисления меди в этих средах. При pH 4 и 11 возможно образование продуктов взаимодействия O_2 с катализатором (пероксиком-

плекс), а при pH 7 и 11 электроны молекулы НДМГ переносятся на ионы Cu (II) и координированный кислород соответственно.

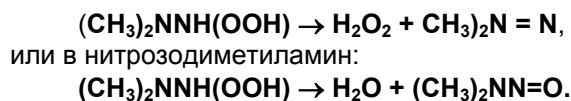
При pH 11 из-за недостатка протонов реокисление Cu (I) замедляется, но сохраняется возможность образования пероксидного комплекса:



В этом же активном центре может происходить координация НДМГ с образованием гидропероксида гидразина:



который может превращаться в диметилдiazен:



Диазен $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{N}$ способен к различным превращениям, которые могут проходить и в отсутствие катализаторов. [16,17]

В случае проведения реакции при pH =7 нитрозодиметиламин в реакции не образуется, что очень важно, т.к. он как уже указывалось, является вторичным токсикантом в этой реакции, еще более ядовитым, чем НДМГ.

Окисление НДМГ кислородом воздуха в присутствии катализаторов гидроксидной природы также имеет прикладное значение НДМГ, являясь ракетным топливом, может попадать в почву и водоемы, создавая угрозу их загрязнения, в том числе продуктами его деструкции. В присутствии в депонирующей среде гидроксидных соединений ряда металлов (Co (II), Mn (II), Fe (III), Cu (II) и др.) НДМГ и его метаболиты могут вступать в вышеуказанные превращения.

В настоящее время нами начаты исследования особенностей взаимодействия НДМГ с химическими веществами, характерными

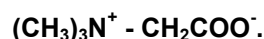
для биогеохимии региона, в том числе с солями металлов (Cu, Zn, Cd, Ag, Hg, Fe, Mn и др.), а также с гуминовыми соединениями и фульвокислотами почв. Полученные результаты позволяют сделать предварительный вывод о высокой химической активности НДМГ в отношении указанных веществ. Изучаются также продукты взаимодействия НДМГ с солями металлов и органическими веществами.

Установлено, что НДМГ может образовывать с тяжелыми металлами довольно прочные комплексные соединения. Состав комплексных соединений НДМГ с медью (II) может быть выражен формулами: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Cu}] \text{Cl}_2$ и $[((\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2)_2\text{Cu}] \text{Cl}_2$. При этом НДМГ может проявлять себя как монодентатный или бидентатный лиганд. Определен состав и термодинамические константы устойчивости комплексов НДМГ с солями металлов.

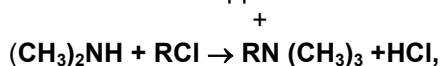
Образование комплексных соединений НДМГ с медью, содержащейся в почвах в виде различных подвижных форм, по-видимому, может препятствовать проникновению НДМГ из почвы в растения. Наличие НДМГ в растениях в этом случае обуславливается только аэрозольными выпадениями. Этот факт подтвержден исследованием проб почв и растений, взятых в районах падения ОЧРН, на предмет содержания в них НДМГ и его метаболитов.

С практической точки зрения представляют интерес реакции НДМГ с **монодикарбоновыми кислотами**, широко распространенными в растительном мире. Известно, например, что при взаимодействии НДМГ с мезаконовой кислотой может быть получен бетаин. [18]

Гидразинкарбоновые кислоты, имея в молекулах три реакционных центра: вторичный, третичный атомы азота и карбоксильную группы, являются достаточно реакционноспособными и могут вступать в реакции ацилирования, нитрозирования и алкилирования по атомам азота, а по карбоксильной группе в реакции образования бетаинов. Бетаины – внутрисолевая форма соединений, содержащих четвертичный атом азота, простейший представитель бетаин:



В синтезе бетаинов может принимать участие диметиламин, как известно являющийся метаболитом НДМГ:



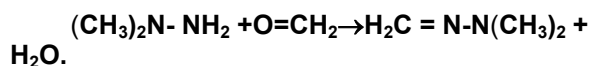
ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НДМГ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

где R – углеводородный радикал.

Бетаины активно участвуют в азотистом обмене растений. Поэтому, вероятно, НДМГ в небольших количествах не оказывает выраженного токсического действия на растение. Ряд авторов считают, что НДМГ и его производные в умеренных дозах не являются токсичными для растений и могут использоваться как источник азота. [19]

Нами найдено, что с органическими соединениями почвы (гуминовые соединения, фульвокислоты) НДМГ образует сложные комплексы, довольно устойчивые и подвижные. Структура, кинетика и механизм образования таких соединений являются предметом дальнейших исследований.

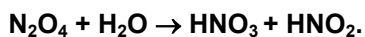
Не меньший интерес для практических целей представляют реакции НДМГ с карбонильными соединениями, протекающие с образованием гидразонов:



Гидразоны представляют собой достаточно реакционноспособные соединения по группе $=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

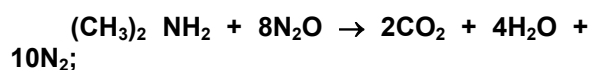
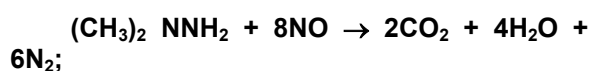
В основе токсического действия НДМГ лежит его взаимодействие с пиридоксальфосфатом (ПДЛФ), содержащим группу $\text{O}=\text{CH}-$. ПДЛФ является основной коферментной формой витамина В₆. В силу этого при отравлениях НДМГ в организме наступает острый дефицит этого витамина.

Реакции нитрозирования представляют интерес по причине того, что НДМГ поступает в объекты окружающей среды совместно с окислителем – тетраоксидом азота, который может образовывать азотную и азотистую кислоты:



Сведения о взаимодействии НДМГ с азотистой кислотой и оксидом азота в литературе очень ограничены.

Установлено, что с НДМГ могут вступать в реакции не только окислители (N_2O_4 , и HNO_3 , но и продукты их диссоциации (NO_2 , NO , N_2O):

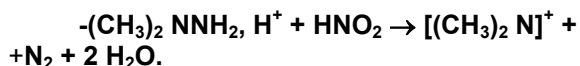


Кроме того, продукты диссоциации окислителя могут взаимодействовать с продуктами термического разложения НДМГ:



Таким образом, получается, что равновесными продуктами взаимодействия НДМГ с окислителями являются (при избытке НДМГ) H_2O , CO , N_2 , H_2 и твердый углеводород (сажа), а также в малых концентрациях CO_2 , CH_4 и NH_3 . Однако необходимо учитывать тот факт, что указанные выше реакции сильно зависят от температуры и времени пребывания в зоне реакции.

В действительности, в естественных условиях взаимодействия НДМГ с азотистой кислотой и оксидами азота протекает значительно сложнее с образованием ионов нитрениа: $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$:



Дальнейшая стабилизация неустойчивых нитрениевых ионов идет с образованием нитрозогидразинов и вторичных аминов, которые также являются высоко токсичными загрязнителями окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный, далеко не полный, обзор химических свойств НДМГ показывает, что это соединение достаточно активно вступает в разнообразные реакции, и при попадании в объекты окружающей среды может нарушить естественный ход сложившихся превращений, конкурируя с природными веществами.

Исследуя наиболее термодинамически выгодные превращения НДМГ, можно моделировать процессы его дезинтоксикации и утилизации как, промышленных, так и в природных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зрелов В.И. и др. Жидкие ракетные топлива. М.: Химия, 1975. 320 С.
2. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера. – М.: Мир, 1973. – Т.2. – С. 187-190
3. Методы определения компонентов ракетных топлив и их производных в объектах производственной и окружающей среды. Методическое пособие. / Под ред. Л.М. Разбитной. – М.: Ин-т Биофизики, 1988. – С. 68-70

4. Тулупов П.Е. и др. Химические превращения диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов. / Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеоиздат., 1991. С. 87-101.
5. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидких ракетных топлив. – Л.: Наука, 1983. – С. 162-165
6. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев, Наукова думка, 1979. С. 86-87
7. Иоффе Б.В., Кузнецова М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина. /Под ред. Б.В. Иоффе Л.: Химия, 1978. С. 57
8. Трушляков И.В., Шалай В.В. Уменьшение вредного воздействия ракетных средств выведения на окружающую среду. – Омск, 1993. – С. 53-60
9. Пальм В.А. // Успехи химии, 1961. – вып. 30. С. 1069
10. Тулупов П.Е., Колесников С.В. Кинетика превращения несимметричного диметилгидразина в гелево-кислородной газовой фазе. / Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 102-108.
11. Лысенко Т.Ф., Атякшева Л.Ф. и др. Исследование кинетики и механизма окисления 1,1 – диметилгидразина озоном в водном растворителе. // ЖФХ, 1975. – Т. XLIX. - № 12. – С. 3131-3134
12. Емельянова Г.И., Лысенко Т.Ф. и др. Исследование кинетики и механизма реакции гетерогенного окисления 1,1-диметилгидразина озоном. // ЭЖХФ, 1977. – Т. LI. - № 1. С. 85-88
13. Емельянова Г.И., Атякшева Л.Ф. и др. Некоторые закономерности окисления 1,1- диметилгидразина озоном. / Вестник Московского университета, 1983. – сер. 2. – Химия. – Т. 24. – С. 264-268
14. Jast Th. – Experimentelle Untersuchungen zur Kinetik der Reartion von 1,1 Dimethylhydrazin mit Sanersfoff // Deutsche Luft – und Raumfahrt Forschungsbericht. – Aug., 1970. – 70-34. – S. 7-26
15. Елизарова Г.Л., Матвеевко Л.Г. и др. Каталитическое окисление 1,1 диметилгидразина кислородом воздуха в разбавленных водных растворах. // Кинетика и катализ, 1998. – Т. 39. – № 1. – С. 49-55
16. Schmidt E. Hydrazine and its derivatives. N. Y.: Wiley and Sons, 1984. – P. 340
17. Mather M.A., Sisler N.N. // Inorg Chem, 1981. – V. 20. - № 2. – P. 426
18. Бреманиус Г.А. Синтез и исследование свойств гидразино-гидразиний карбоновых кислот и их производных. // Автореф. кандидат. дис. – Рига, 1987. – 18 С.
19. Ермаков Е.И., Попова Г.Г. и др. Влияние несимметричного диметилгидразина на состояние почвенно-растительной системы // В сб. Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. Мат. Научно-практич. конф. С-Пб., – 1996. – С. 15-19.