
УДК 66.092-977:546.171.53

ТРАНСФОРМАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

©2018 г. Д. С. Косяков*, Н. В. Ульяновский, А. Д. Ивахнов,
И. И. Пиковской

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск,
Россия*

*d.kosyakov@narfu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2018г.

Методом масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением изучено поведение высокотоксичного ракетного топлива — несимметричного 1,1-диметилгидразина (НДМГ) — в среде сверхкритической воды в диапазоне температур 400—650 °C. Установлено, что термическая трансформация приводит к образованию широкого круга продуктов, насчитывающего не менее 350—400 азотсодержащих соединений CHN- и CHNO-классов. Основными продуктами являются азотсодержащие гетероциклические соединения, содержащие от одного до трех атомов азота. На основании точных масс дана предположительная идентификация важнейших компонентов. Показано, что при температуре 650 °C среди продуктов трансформации доминирует 1-метил-1Н-1,2,4-триазол; при этом основная масса исходного НДМГ конвертируется в газообразный азот.

Ключевые слова: сверхкритическая вода, несимметричный диметилгидразин, пиролиз, ракетное топливо, трансформация, масс-спектрометрия высокого разрешения.

ВВЕДЕНИЕ

Несимметричный диметилгидразин (1,1-диметилгидразин, НДМГ) широко используется в качестве ракетного топлива в России, Китае и др. странах [1]. Являясь крайне токсичным соединением, обладающим также канцерогенными и тератогенными свойствами, НДМГ при попадании в окружающую среду, представляет серьезную угрозу здоровью людей и состоянию экосистем [2, 3]. В связи с этим большое значение имеет разработка эффективных методов ликвидации непригодного к использованию ракетного топлива, а также детоксикации загрязненных им сточных вод и почв.

В настоящее время с этой целью наиболее часто используются технологии, основанные на сорбции экотоксиканта (активированный уголь, ионообменные смолы, цеолиты, торф, модифицированный лигнин) [4], сжигании стоков в инсинераторах [5], а также применении различных окислительных реагентов (хлорамины, пероксид водорода, реактив Фентона, озон), в том числе в сочетании с гомогенными и гетерогенными катализаторами [6—9]. Очевидные недостатки таких подходов — высокие затраты энергии и дорогостоящих реагентов, проблемы с утилизацией отработанных сорбентов, а также риск образования высокотоксичных побочных продуктов окисления НДМГ. Последний фактор является чрезвычайно

важным в силу исключительно высокой реакционной способности алкилгидразинов и, как следствие, склонности к образованию в ходе радикальных реакций значительного числа продуктов трансформации. К ним относятся, в первую очередь, 1,1,4,4-тетраметилтетразен (ТМТ), 1-метил-1,2,4-1Н-триазол (МТ), N,N-диметилформамид, диметилгидразон формальдегида (ДМГФ), диметилгидразид муравьиной кислоты (ДМГМК) [10–14]. Важным продуктом трансформации является также N-нитрозодиметиламин (НДМА) — один из наиболее известных канцерогенов [15–17]. В определенных условиях, помимо НДМА, возможно образование и других нитрозаминов [18]. Именно на определении некоторых из этих соединений наряду с НДМГ основывалась оценка результативности разработанных ранее способов ликвидации последствий утечки ракетного топлива.

В последние годы круг известных продуктов трансформации НДМГ существенно расширился [19]. Применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией при атмосферном давлении для анализа продуктов окисления НДМГ пероксидом водорода позволило обнаружить несколько сотен соединений различных классов, содержащих до десяти атомов азота [20]. Токсичность многих из них до сих пор не охарактеризована, что ставит под сомнение эффективность используемых для детоксикации реагентов.

Современной альтернативой имеющимся подходам к ликвидации токсичного ракетного топлива выступает окисление в сверхкритической (СК) воде, отличающееся применением существенно более жестких условий. Важнейшие преимущества метода — высокая экономическая эффективность, экологическая чистота и относительная простота используемого оборудования [21, 22]. В единственной работе по данной тематике, доступной в настоящее время в литературе [23], его применение позволило достичь конверсии НДМГ, превышающей 99,999 % при температуре 600 °C и давлении 340 атм в течение 11 с в проточном реакторе с диоксидом азота и азотной кислотой в качестве окислителя. Среди продуктов реакции определены такие простейшие соединения как оксиды азота и углерода, аммиак, ионы аммония, нитрат- и нитрит-ионы. Составленный на этой основе материальный баланс значительно отличался от 100 %, что может быть обусловлено как погрешностями анализа, так и образованием не контролируемых продуктов. Развитие исследований в данном направлении требует получения информации об устойчивости НДМГ в среде СК воды при различных температурах. Имеющиеся литературные данные [24] свидетельствуют о возможности практически полной пиролитической газификации НДМГ уже после 5 мин обработки при температуре 450 °C. Тем не менее, исследование проводилось в довольно узком диапазоне температур (<500 °C), а для характеристики образующихся продуктов использовалась газовая хроматография — масс-спектрометрия и малочувствительные методы ИК- и ¹Н-ЯМР спектроскопии.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение деградации НДМГ в среде СК воды в широком диапазоне температур и максимально полная характеристика компонентного состава образующихся продуктов методами масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией при атмосферном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. В качестве объекта исследования использовали НДМГ со степенью чистоты > 98 % (Sigma-Aldrich, Германия) без дополнительной очистки. Для исключения взаимодействия с воздухом его хранили в герметичной таре в

атмосфере азота. Отсутствие в препарате продуктов окисления подтверждали масс-спектрометрическим методом.

При определении продуктов трансформации НДМГ в качестве стандартных образцов использовали 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (98 %, Fluorochem, Великобритания) и диметилгидразид муравьиной кислоты, синтезированный из НДМГ и этилформиата (97 %, Sigma-Aldrich, Германия) по известной методике [25]. Чистота полученного препарата составляла не менее 97 %.

Для приготовления подвижной фазы использовали ацетонитрил (Supergradient grade, Panreac, Испания), метанол (Gradient grade, Panreac, Испания), муравьиную кислоту (ACS Reagent, Sigma-Aldrich, Германия), а также высокочистую воду, полученную в системе Milli-Q (Millipore, Франция) с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см.

Для проведения обработки в СК-условиях использовали растворы НДМГ с концентрацией 1000 мг/л в высокочистой воде. Растворы готовили весовым методом непосредственно перед загрузкой в СК-реактор.

Проведение реакции. Обработку в сверхкритических средах проводили с использованием реакционной системы TI-LabSys (Top Industry, Франция), представляющей собой автоклав из химически инертного материала (Inconel 718) объемом 100 мл с прецизионным контролем температуры, давления и перемешиванием. Раствор НДМГ объемом 25 мл помещали в автоклав и выдерживали в течение 1 ч при заданной температуре при непрерывном перемешивании. Обработку проводили при температурах 400, 450, 500, 600, 650 °C, равновесное давление в реакторе в этих условиях составляло 290, 390, 460, 590 и 670 атм соответственно. После охлаждения до комнатной температуры раствор извлекали из реактора, фильтровали через нейлоновый мембранный фильтр (размер пор 0,22 мкм) и подвергали масс-спектрометрическому или хроматомасс-спектрометрическому анализу.

Масс-спектрометрический анализ продуктов. Исследование растворов НДМГ после обработки СК водой проводили методом масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием предложенного ранее подхода [20]. Масс-спектры регистрировали с использованием гибридного масс-спектрометра Q Exactive Plus (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) с масс-анализатором на основе орбитальной ионной ловушки и источником ионов IonMax HESI II при разрешении 70 000 (для m/z 200, по ширине на половине высоты пика) в режиме положительной электрораспылительной ионизации (ESI+). Исследуемый раствор (5 мкл) вводили в масс-спектрометр с потоком метанола (200 мкл/мин) при помощи ВЭЖХ системы LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония) без использования хроматографического разделения. Масс-спектры записывали в диапазоне m/z 50–200. Калибровку шкалы масс осуществляли с использованием смеси стандартов Calmix (Thermo Scientific, Waltham, USA). Погрешность определения молекулярных масс ионов не превышала 3 ppm. Управление масс-спектрометром, сбор и первичную обработку данных с расчетом элементных составов ионов на основе их точных масс осуществляли при помощи программного обеспечения Xcalibur (Thermo Scientific, США).

Для сопоставления масс-спектров продуктов, полученных при различных температурах, применяли метод анализа главных компонент (principal component analysis, PCA) с использованием программного обеспечения Marker View 1.1 (ABSciex, Concord, Canada). Применяли способ нормализации Pareto, масс-спектры перед обработкой подвергали выравниванию с допустимым отклонением в положении пиков 5 ppm.

Определение важнейших продуктов трансформации. Определение содержания МТ и ДМГМК в растворах после СК-обработки проводили методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения на ВЭЖХ-МС/МС системе, состоящей из хроматографа LC-30 Nexera (Shimadzu, Япония) и гибридного квадруполь-времяпролетного масс-спектрометра TripleTOF 5600+ (ABSciex, Канада). Разделение проводили в градиентном режиме на колонке с пористым графитизированным углеродным сорбентом Hypercarb (ThermoScientific, США), 150×3 мм, с размером частиц 3 мкм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила с водой с добавкой 0,1 % муравьиной кислоты. Элюирование проводили в градиентном режиме при начальном содержании ацетонитрила 5 % и линейном подъеме до 100 % в течение 40 мин. Скорость подачи подвижной фазы составляла 0,3 мл/мин, температура термостата колонки — 40 °C, объем вводимой пробы — 5 мкл.

Ионизацию анализов осуществляли в режиме ESI+. Использовали следующие значения параметров источника ионов, оптимизированные в ходе предварительных тестов: температура — 400 °C, напряжение — 5500 В, давление распыляющего и осушающего газов — 30 psi (фунт на квадратный дюйм), давление газа завесы — 40 psi (фунт на квадратный дюйм), потенциал декластеризации — 70 В. Запись масс-спектров проводили в диапазоне 60–800 Да. Обработку полученных результатов выполняли с использованием программного обеспечения MultiQuant 2.1 (ABSciex, Канада). Для построения реконструированных хроматограмм по точным массам целевых анализаторов использовали диапазон масс шириной 10 мДа.

Для градуировки системы использовали свежеприготовленные из чистых компонентов растворы МТ и ДМГМК в ацетонитриле в диапазоне концентраций 0,05–15 мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектр исходного раствора НДМГ содержит пик его протонированной молекулы $[C_2H_9N_2]^+$ с m/z 61,0761, а также небольшой пик иона $[C_3H_{11}N_2]^+$ с относительной интенсивностью порядка 2 %, свидетельствующий о присутствии в препарате примеси триметилгидразина. В ходе сверхкритической обработки, даже в наиболее мягких условиях (400 °C), НДМГ практически полностью разрушается с образованием большого количества продуктов (рис. 1). Число пиков азотсодержащих соединений, наблюдаемых в масс-спектрах с относительной интенсивностью более 0,1 %, находится в диапазоне 350–400. При этом на кислородсодержащие структуры (CHNO-класс) приходится более половины всех продуктов трансформации (55–60 %). Данный факт контрастирует с распределением продуктов по интенсивности пиков соответствующих ионов — наибольшие сигналы в масс-спектрах дают соединения CHN-класса, очевидно преобладающие в концентрационном отношении (таблица). Общая характеристика образующихся соединений по числу атомов азота и степени ненасыщенности (количество двойных связей и циклов, RDB), представленная на рис. 2, свидетельствует об образовании структур, содержащих до семи атомов азота с величинами RDB до 10.

Наблюдаемое многообразие продуктов, по-видимому, связано с радикальным характером протекающих процессов, инициирование которых происходит благодаря гомолитическому разрыву N—N-связи с образованием аминного и диметиламинного радикалов [26]. Последний, помимо переноса радикального центра на углеродный атом, склонен к перегруппировке с выбросом свободного метильного радикала [27], также участвующего в построении сложных структур. В этом отношении

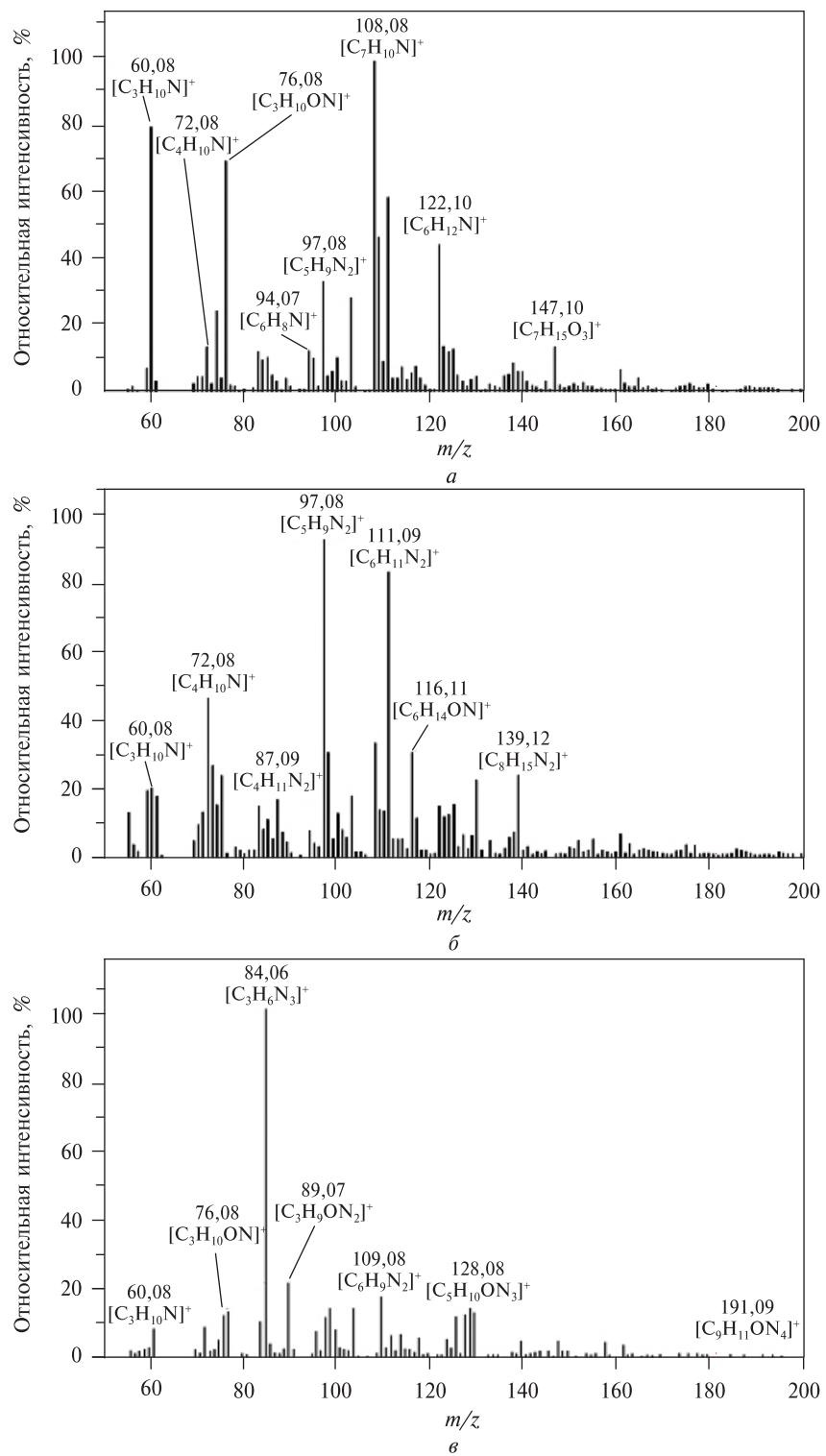


Рис. 1. Масс-спектры растворов НДМГ после обработки в СК воде при температуре, $^\circ\text{C}$:
a — 400; *δ* — 500; *ε* — 650

Таблица

Основные продукты деструкции НДМГ в СК воде и их предположительная идентификация

Элементный состав	m/z для $[M+H]^+$ найден.	m/z для $[M+H]^+$ расчет.	Ошибка, ppm	RDB	Возможные соединения
C_3H_9N	60,0810	60,0808	4,366	0	Триметиламин
C_4H_9N	72,0807	72,0808	-0,86	1	Пирролидин
$C_4H_{11}N$	74,0964	74,0964	0,08	0	Диэтиламин
C_3H_9ON	76,0757	76,0757	0,01	0	Гидроксилпропиламин, аминопропанол
$C_4H_6N_2$	83,0602	83,0604	-1,82	3	Метилпирацол, метилимидазол
$C_3H_5N_3$	84,0556	84,0556	-0,64	3	1-Метил-1Н-1,2,4-триазол
$C_3H_8ON_2$	89,0708	89,0709	-1,68	1	Диметилгидразид муравьиной кислоты
C_6H_7N	94,0651	94,0651	-0,49	4	Метилпиридин, анилин
$C_5H_8N_2$	97,0760	97,0760	-0,38	3	Диметиламиноацетонитрил, диметилпирацол, диметилимидазол
$C_4H_7N_3$	98,0711	98,0713	-1,51	3	Диметилтриазол, метиламинопирацол, метиламиноимидазол
C_7H_9N	108,0807	108,0808	-0,26	4	Диметилпиридин, метиланилин
$C_6H_8N_2$	109,0759	109,0760	-0,95	4	Диметилпираzin, метиламиnopиридин
$C_6H_{10}N_2$	111,0916	111,0917	-0,68	3	Триметилпирацол, триметилимидазол
$C_6H_{13}ON$	116,1067	116,1070	-2,23	1	1-Метил-4-пиперидинол, 4-аминоциклогексанол
$C_8H_{11}N$	122,0964	122,0964	-0,12	4	Триметилпиридин, диметиланилин

термическое разложение НДМГ во многом сходно с процессами его окисления [20]. Примечательно, что, как и при окислении пероксидом водорода [20], в масс-спектрах продуктов СК обработок сохраняется сигнал НДМГ (относительная интенсивность менее 1 %), что говорит о частичной обратимости процессов трансформации, т. е. о возможности образования 1,1-диметилгидразина из некоторых продуктов в ходе их последующих превращений в среде СК воды.

Наибольший интерес представляет температурная зависимость состава образующихся в СК воде продуктов разложения НДМГ. Учитывая сложный компонентный состав образцов, наиболее наглядно влияние температуры можно проследить с использованием метода анализа главных компонент. Применение двух

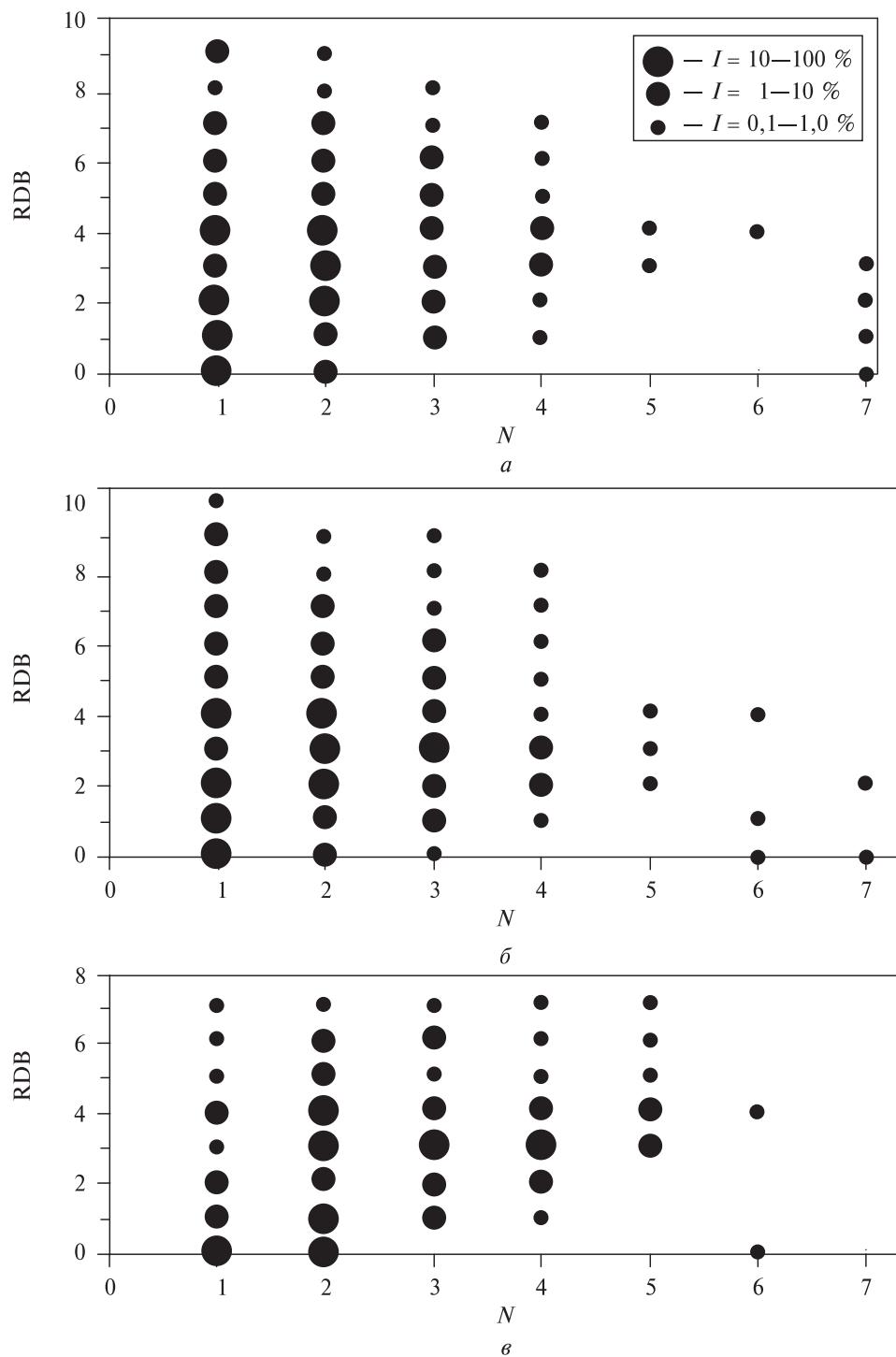


Рис. 2. Характеристика числа атомов азота (N) и степени ненасыщенности продуктов термического разложения НДМГ в СК воде при температуре, °C (I — относительная интенсивность соответствующего сигнала в масс-спектре):

$a = 400$, $\delta = 500$, $\varepsilon = 650$

компонент (PC1 и PC2) позволило описать 79 % всех изменений. Полученные диаграммы счетов и нагрузок (рис. 3) демонстрируют последовательное изменение масс-спектров продуктов с ростом температуры (перемещение на диаграмме счетов), а также отражают наличие соединений, наиболее специфичных для каждой из температур (наиболее отстоящие от начала координат точки на диаграмме нагрузок).

Масс-спектры продуктов, полученных при температурах 400 и 450 °C, практически идентичны. В них доминируют ионы, содержащие в своей структуре по одному атому азота (рис. 1 a , 2 a). Среди данных компонентов присутствуют как насыщенные соединения ($RDB = 0$), так и ненасыщенные ($RDB \geq 1$). Среди последних преобладает продукт, имеющий элементный состав C_7H_9N (m/z 108,0807), который может быть отнесен к диметилпиридину. В спектре также наблюдаются его ближайшие гомологи, отличающиеся количеством метильных заместителей в ароматическом кольце: C_6H_7N и $C_8H_{11}N$. Интенсивные сигналы дают более простые соединения — триметиламин и аминопропанол (m/z 60,0810 и 76,0757 соответственно).

Повышение температуры обработки до 500 °C приводит к изменению направления протекающих радикальных взаимодействий (рис. 1 b , 2 b , 3), при этом в спектре начинают преобладать ионы, имеющие в своей структуре два атома азота. Учитывая, что для них $RDB = 3$, наиболее вероятными являются такие гетероциклические структуры как имидазолы и пиразолы. Так, два иона с наиболее интенсивными пиками в масс-спектре (m/z 97,0760 и 111,0916) являются ближайшими гомологами и могут быть отнесены к диметил- и триметилпиразолу (имидазолу) соответственно [28].

Наибольшие изменения в составе продуктов трансформации НДМГ наблюдаются при достижении температуры 650 °C (рис. 1 c , 2 c , 3). Единственным доминирующим в масс-спектре становится ион $[C_3H_6N_3]^+$, соответствующий важнейшему и наиболее стабильному продукту превращений НДМГ, в том числе окислительных, — 1-метил-1Н-1,2,4-триазолу [19, 29]. Он является наиболее часто обнаруживаемым в объектах окружающей среды, подверженных загрязнению высокотоксичным ракетным топливом.

Вторым по интенсивности сигналом в масс-спектре является ион $[C_3H_8ON_2]^+$ с m/z 89,0708, принадлежащий ДМГМК. Сложность образующихся побочных соединений в жестких условиях существенно снижается — исчезают компоненты с наиболее высокими величинами RDB и содержащие максимальное число атомов азота. Одновременно, общее число компонентов с интенсивными пиками в масс-спектрах также резко снижается. Интересно, что, несмотря на это, в заметных количествах образуется структуры с четырьмя атомами азота (рис. 2 c), надежно идентифицировать которые достаточно сложно.

В силу достаточно простого компонентного состава продуктов трансформации НДМГ температура 650 °C является предпочтительной для пиролиза ракетного топлива в среде СК воды. В связи с этим большое значение имеет количественное определение важнейших соединений в получаемом после СК обработки растворе. Применение предварительного хроматографического разделения с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения и использование соответствующих стандартных образцов позволило подтвердить образование МТ и ДМГМК и определить их концентрации, равные 12 и 7 мг/л соответственно. Это означает, что в потенциально токсичные азотсодержащие органические соединения конвертируется несколько процентов исходного несимметричного

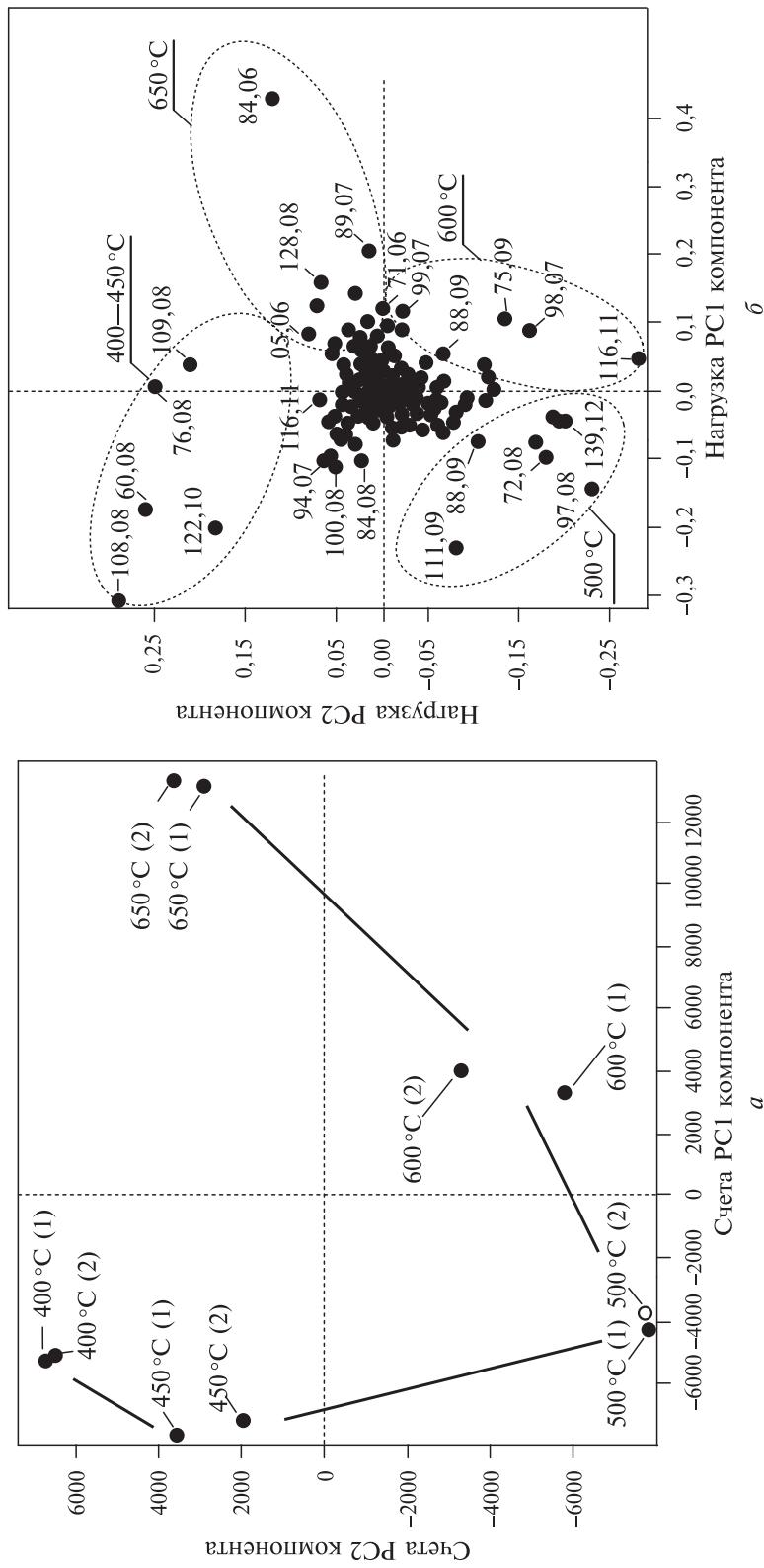


Рис. 3. Диаграмма счетов и нагрузок для характеристики влияния температуры на масс-спектры продуктов термического разложения НДМГ в СК воде методом анализа главных компонент (PCA):
 а — счета для PC1 (51,2 %) против PC2 (26,5 %), нормализация Парето
 б — нагрузка для PC1 (51,2 %) против PC2 (26,5 %), нормализация Парето

Трансформация несимметричного диметилгидразина в сверхкритической воде

диметилгидразина. Основная масса НДМГ в максимально жестких условиях подвергается деструкции с образованием газообразного азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическая трансформация 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в среде СК-воды протекает с образованием широкого круга продуктов, компонентный состав которого сильно зависит от температуры и сходен с составом продуктов радикального окисления НДМГ. Наиболее характерно образование гетероциклических соединений различных классов как энергетически выгодных структур; при этом с повышением температуры возрастает доля соединений с двумя и тремя атомами азота в цикле. При температуре 650 °С состав продуктов трансформации становится более простым и характеризуется доминированием 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, количества которого в реакционной смеси составляет 1,2 % от массы исходного НДМГ. Основная масса токсичного ракетного топлива превращается в газообразный азот.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова при поддержке Министерства образования и науки РФ (Проекты RFMEFI59417X0013, 4.2518.2017/4.6), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант18-29-06018-мк) и гранта президента Российской Федерации МК-4734.2018.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buryak A.K., Serdyuk T.M.* Russian Chemical Reviews. 2013. Vol. 82. No 4. P. 369.
2. *Carlsen L., Kenesova O.A., Batyrbekova S.E.* Chemosphere. 2007. Vol. 67. No 6. P. 1008.
3. *Carlsen L., Kenesov B.N., Batyrbekova S.E.* Environmental Toxicology and Pharmacology. 2009. Vol. 27. No 3. P. 415.
4. *Кожевников А.Ю., Ульяновская С.Л., Семушкина М.П., Покрышкин С.А., Ладесов А.В., Пиковской И.И., Косяков Д.С.* Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 416.
5. Operations and Research at the U.S. EPA Incineration Research Facility: Annual Report for FY94 / U.S. Environmental Protection Agency. Washington. 1995. 104 p.
6. *Abilev M.B., Kenessov B.N., Batyrbekova S.Y., Grotenhuis T.* Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2015. Vol. 77. No 1. P. 21.
7. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ismagilov I.Z., Sazonov V.A., Parmon V.N., Elizarova G.L., Pestunova O.P., Shandakov V.A., Zuev Yu.L., Eryomin V.N., Pestereva N.V., Garin F., Veringa H.J.* Catalysis Today. 2002. Vol. 75. No 1—4. P. 277.
8. *Liang M., Li W., Qi Q., Zeng P., Zhou Y., Zheng Y., Wu M., Ni H.* RSC Advances. 2016. Vol. 6. No 7. P. 5677.
9. *Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V.* Applied Catalysis B: Environmental. 2006. Vol. 68. No 3—4. P. 85.
10. *Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov, D.S., Pokryshkin, S.A., Derbissalin, M., Zhubatov, Z.K.* Chromatographia. 2017. Vol. 80. No 6. P. 931.
11. *Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A.* International J. of Environmental Analytical Chemistry. 2007. Vol. 87. No 5. P. 351.
12. *Kenessov B.N., Koziel J.A., Grotenhuis T., Carlsen L.* Analytica Chimica Acta. 2010. Vol. 674. No 1. P. 32.
13. *Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Bogolitsyn K.G., Shpigun O.A.* International J. of Environmental Analytical Chemistry. 2014. Vol. 94. No 12. P. 1254.

14. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pokryshkin S.A., Lakhmanov D.E., Shpigun O.A. International J. of Environmental Analytical Chemistry. 2015. Vol. 95. No 14. P. 1321.
 15. Selin N.E. Environmental Guidelines and Regulations for Nitrosamines: A Policy Summary. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. 2011. 21 p.
 16. Dai N., Mitch W.A. Environmental Science and Technology. 2013 Vol. 47. No 8. P. 3648.
 17. Haggerty H.G., Holsapple M.P. Toxicology. 1990. Vol. 63. No 1. P. 1.
 18. Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Пиковской И.И., Попов М.С. Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. № 3. С. 190.
 19. Kenesov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Science of the Total Environment. 2012. Vol. 427—428. P. 78.
 20. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pikovskoi I.I., Khabarov Y.G. Chemosphere. 2017. Vol. 174. P. 66.
 21. Al-Duri B., Alsoqani F., Kings I. Philosophical Transactions of the Royal Society A. 2015. Vol. 373:20150013.
 22. Veriansyah B., Kim J.D. J. of Environmental Sciences. 2007. Vol. 19. No 5. P. 513.
 23. Buelow S.J., Allen D., Anderson G.K., Archuleta F.L., Atencio J.H., Baca G.T., Breshears W.D., Butenhoff T.J., Dell'Orco P.C., Dyer R.B., Foy B.R., Funk K.A., Harradine D.M., Knutsen K.C., Lyman J.L., Masten D.A., McGuinness T.G., McInroy R.E., Monahan C.J., Oldenborg R.C., Robinson J.M., Sedillo M.A., Counce D.A., Rofer C.K., Trujillo P.E., Jr., Brewer R.L., Buntain G.A., Flesner R.L., Sanchez J.A., Spontarelli T., Sprouse L.L., Vecere C.A., Brewer G.R., McFarland R.D., Parkinson W.J., Courier R.P., Chitanvis S.M., Pattersen C.W., Pratt L.R., Oxley J.C. Destruction of Energetic Materials in Supercritical Water. Los Alamos National Laboratory. 2002. 196 p.
 24. Yi L., Guo L., Jin H., Kou J., Zhang D., Wang R. International J. of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. No 18. P. 8644.
 25. Beltrami R.T., Bissell E.R. J. of the American Chemical Society. 1956. Vol. 78. No 11. P. 2467.
 26. Cordes H.F. J. of Physic. Chemistry. 1961. Vol. 65. No 9. P. 1473.
 27. Netto L.E., Leite L.C., Augusto O. Archives of Biochemistry and Biophysics. 1988. Vol. 266. No 2. P. 562.
 28. Bakaikina N.V., Kenessov B., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. Talanta. 2018. Vol. 184. P. 332.
 29. Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokryshkin S.A., Bogolitsyn K.G. J. of Analytical Chemistry. 2015. Vol. 70. No 13. P. 1553.
-

TRANSFORMATION OF UNSYMMETRICAL DIMETHYLHYDRAZINE IN SUPERCRITICAL WATER

D. S. Kosyakov, N. V. Ul'yanovskii, A. D. Ivakhnov, I. I. Pikovskoi

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

The behavior of a highly toxic rocket fuel — 1,1-dimethylhydrazine — in a medium of supercritical water in the temperature range 400–650 °C has been studied by high-resolution mass spectrometry with electrospray ionization. It was found that thermal transformation leads to the formation of a wide range of products, numbering at least 350–400 nitrogen-containing compounds of CHN and CHNO-classes. The main products are nitrogen-containing heterocyclic compounds containing from one to three nitrogen atoms. On the basis of the accurate masses, the supposed identification of the most important components was given. It was shown that at the temperature of 650 °C 1-methyl-1H-1,2,4-triazole predominates among the transformation products, the amount of which in the reaction mixture is 1.2 % of the weight of the initial UDMH.

Key words: supercritical water, unsymmetrical dimethylhydrazine, UDMH, pyrolysis, rocket fuel, transformation, high-resolution mass spectrometry.
