

УДК 547.29 : 547.334

Новые пути утилизации высокотоксичного компонента ракетного топлива — 1,1-диметилгидразина

В. А. Лопырев, Г. В. Долгушин, Б. М. Ласкин

ВАЛЕНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛОПЫРЕВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Область научных интересов: химия азолов, химия производных гидразина, механизмы химических реакций.

ГЕННАДИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ДОЛГУШИН — кандидат химических наук, исполняющий обязанности заведующего лабораторией органического синтеза Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Область научных интересов: структурная химия азолов, химия производных гидразина, спектроскопия ЯКР.

664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, факс (395-2)39-60-46, E-mail dgv@irioch.irk.ru

БОРИС МИХАЙЛОВИЧ ЛАСКИН — доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии, начальник научно-исследовательского комплекса ФГУП РНЦ «Прикладная химия». Область научных интересов: химия и технология органических соединений азота, защита окружающей среды от техногенного воздействия.

197198 Санкт-Петербург, просп. Добролюбова, 14, Российский научный центр «Прикладная химия», факс (812)238-95-05, E-mail uu1863@BL1863spb.edu

1,1-Диметилгидразин $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ широко применяется как компонент жидкого ракетного топлива. Это соединение давно известно и хорошо изучено. Однако интерес к нему не ослабевает, как показывают публикации последних лет [1—8], и связано это прежде всего с поиском новых областей применения этого весьма реакционноспособного вещества. 1,1-Диметилгидразин, как известно, обладает высокой токсичностью [1, 9—11]. Тем не менее, большие запасы его как компонента ракетного топлива при разумном подходе к проблеме утилизации могут служить сырьевой базой для получения многих полезных веществ и материалов.

Поскольку 1,1-диметилгидразин хорошо изучен, кратко остановимся лишь на некоторых отдельных химических аспектах и перейдем к результатам работ по проекту МНТЦ. В рамках этого проекта проводился синтез новых соединений на основе 1,1-диметилгидразина с целью получения технически ценных продуктов.

Некоторые сведения о гидразине и его производных

Обширную информацию о структуре и свойствах гидразина и его производных можно найти во многих монографиях и обзорах [см., например, 12—15]. Здесь мы приводим некоторые важные их характеристики, отражающие строение и особенности электронного распределения, которые не рассматриваются в опубликованных работах. Мы попытались частично восполнить этот пробел, приведя данные о геометрии молекул, спектрах ^{15}N ЯМР и ^{14}N ЯКР гидразина и его органических производных (табл. 1—3).

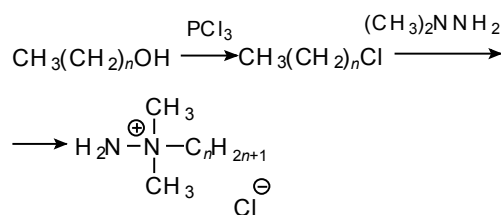
Краткий анализ представленных в табл. 1 данных [16] позволяет сделать заключение, что в результате химических превращений 1,1-диметилгидразина длины связей N—N изменяются в широком интервале (от 1,278 до 1,491 Э). Наиболее длинная связь N—N реализуется

в дигидрате 3-(2,2,2-триметилгидразиний)пропионата — широко применяемом кардиопротекторном средстве. Заметно удлинение этой связи при кватернизации 1,1-диметилгидразина по атому N1 в сравнении с исходным соединением. Именно это обстоятельство положено в основу поиска новых производных в рамках данного проекта. Большинство малотоксичных и вообще нетоксичных соединений получено по этой реакции.

Химические сдвиги ^{15}N ЯМР, характеристики ЯКР, также как и длины связей N—N в молекулах производных 1,1-диметилгидразина, изменяются в широких диапазонах. Эти данные могут быть полезными не только для установления строения новых производных рассматриваемого соединения, но и для выявления закономерностей типа структура—свойство.

Синтез химических продуктов на основе 1,1-диметилгидразина

Поверхностно-активные вещества. Алкилированием 1,1-диметилгидразина высшими первичными моноалогеналканами, полученными из соответствующих спиртов, синтезированы четвертичные гидразиниевые соли, обладающие высокой поверхностной активностью:



1 $n = \text{C}_{10}$; 3 $n = \text{C}_{10}-\text{C}_{16}$ (смесь)

2 $n = \text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ (смесь); 4 $n = \text{C}_{16}$

Таблица 1

Длины связей (Е) и углы (град.) в 1,1-диметилгидразине, его производных и аналогах.
Данные рентгеноструктурного анализа и электронографических исследований

Соединение	C—N1	N—N	C1NC2	CNN	Ссылка
	1,466	1,433		109,46	[17]
	1,469	1,437	111,2	108,2	[18]
	1,462	1,320	120,074	117,367	[19]
	1,465			122,559	
	1,447	1,278	119,561	116,736	[20]
	1,460			123,688	
	1,459	1,424	112,645	109,182	[21]
	1,468			109,405	
	1,500	1,461	109,455	105,083	[22]
	1,503			107,567	
	1,498 (в цикле)	1,467	110,167	109,837	[23]
	1,474 (экзоциклическая связь)			1,418	
	1,464	1,417	113,871	112,955	[23]
	1,499	1,464	109,757	107,265	[24]
	1,505			110,286	
	1,480	1,491	109,228	105,307	[25]
	1,502			109,330	
	1,518			110,159	
	1,482	1,445	111,839	108,851	[26]
				114,544	
	1,464	1,421	112,222	107,877	[27]
	1,474			108,964	

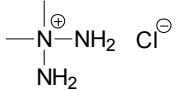
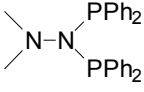
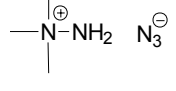
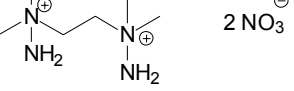
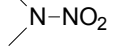
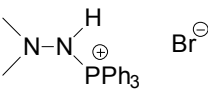
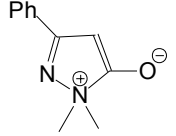
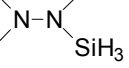
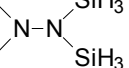
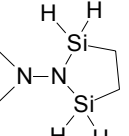
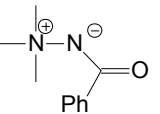
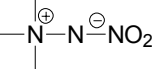
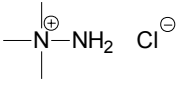
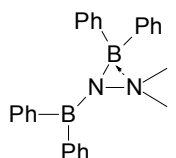
	1,487	1,439	110,570	107,437	[28]	
	1,494	1,463		113,030		
	1,452	1,451	111,841	109,591	[29]	
	1,455			112,361		
	1,489	1,459	109,807	107,134	[30]	
	1,493			107,155		
	1,493	1,450	109,696	107,204	[31]	
	1,496			112,365		
	1,439	1,332	124,248	117,655	[32]	
	1,453			118,097		
	1,432	1,332	124,506	117,108		[33]
	1,451			118,386		
	1,466	1,424	109,785	108,320	[34]	
	1,486			110,150		
	1,485	1,459	111,165	108,483	[35]	
				109,517		
	1,453	1,432	111,507	111,574	[36]	
	1,457			112,590		
	1,451	1,461	111,644	110,413	[36]	
	1,455	1,453	110,631	109,470	[37]	
				109,994		
	1,488	1,470	108,412	103,665	[38]	
	1,489		109,601	112,429		
	1,500		109,903	112,567		
	1,497	1,472	107,777	101,865	[39]	
	1,500		107,777	113,201		
	1,500		112,206	113,201		
	1,494	1,470	107,601	102,814		[38]
	1,507		107,601	112,424		
1,507		113,200	112,424			
	1,490	1,463	110,100	106,581	[28]	
	1,493		110,162	107,211		
	1,498		110,875	111,790		
	1,470	1,447	114,065	113,675		[40]
1,489			117,333			
						

Таблица 2

Химические сдвиги (м.д.) ^{15}N в ЯМР-спектрах гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина и некоторых его производных

Соединение	Me ₂ N1	N2	Ссылка
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	—	-334,8	[41]
$-\text{NH}-\text{NH}_2$	-305,5	-328,0	[41]
	-281,4	-322,7	[41]
	-150,4	152,6	[41]
	-133,7	115,5	[41]
	-218,0	-25,7	[41]
	-274,3	-27,5	
	-281,8	-39,5	
	-266,0	-16,1	
	-243,7	-2,0	

Таблица 3

Константы квадрупольного взаимодействия (e^2Qq , МГц) и параметры асимметрии тензора (η , %) градиента напряженности электрического поля ^{14}N в 1,1-диметилгидразине и некоторых его производных и родственных соединениях (77 К) [42]

Соединение	Me ₂ N1		N2		
	e^2Qq	η	e^2Qq	η	
	α - фаза	5,9430	36,17	4,9729	76,13
	β - фаза	5,9314	36,87	4,9411	77,59
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	5,9201	35,2	4,9595	79,0	
	—	—	4,8185	82,6	
	—	—	4,8206	78,4	
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+ \text{I}^-$	2,665 [*]	20,78 [*]	5,1695	94,17	
$-\text{NH}-\text{NH}_2$	α - фаза	5,4805	58,80	4,7663	76,84
	β - фаза	5,4687	58,8	4,7929	76,3
	3,0868	38,836	5,418 [*]	21,2975 [*]	

^{*} Константы e^2Qq и η относятся к группам NH_3 и $\text{N}=\text{O}$, соответственно.

Таблица 4

Поверхностное натяжение σ 1%-ных водных растворов продуктов 1 и 2 и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)

Продукт	σ , дин/см	ККМ, моль/л
1	22	0,4
2	36—37	0,2

Процесс может осуществляться в различных растворителях, причем направление реакции зависит от полярности растворителя. В качестве алкилирующих реагентов исследованы промышленные полихлоралканы — дешевое отечественное сырье (ХП-470).

В табл. 4 приведены некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных нами продуктов.

Чтобы решить вопрос о возможности применения четвертичных гидразиниевых солей в качестве ПАВ, проведена оценка их токсичности и антибактериальных свойств (табл. 5).

Согласно приведенным в табл. 5 данным исследованные соединения по действию их при пероральном введении можно считать умеренно токсичными и отнести к III классу опасности, а при контакте с кожей они не обнаруживают токсичности и по кожно-резорбтивному действию относятся к IV классу опасности.

Изучено защитное действие продукта 2 в качестве ингибитора коррозии. Степень антикоррозионной активности 2 (концентрация 0,1 г/л) по отношению к водному раствору сероводорода (0,2—4%) составляет 0,85—0,95.

Продукт 2, обладающий повышенной микробиологической активностью, испытан в качестве биоцида на объектах очистных сооружений и водоподготовки. Этим продуктом обрабатывали бетонные поверхности, а также вводили его как противомикробную добавку в строительные растворы. На протяжении одного года испытаний на обработанных объектах не наблюдалось появления плесени и грибковых образований, в то время как в отсутствие этого продукта активный рост грибковых образований фиксировали в ряде случаев уже через 2—

3 недели.

Таким образом, 1,1-диметилгидразин алкилированием технической смесью высших спиртов (C₁₀—C₁₆) может быть переведен в нетоксичные четвертичные гидразиниевые соли, которые обладают рядом полезных свойств (высокая поверхностная активность, антикоррозионное защитное действие). Эти продукты могут найти применение в качестве ПАВ, как модифицирующие добавки в асфальто-битумные смеси для дорожного строительства.

Высокую ингибирующую активность в кислых коррозионных средах проявляет 1-(алкилбензил-сульфо)-1,1-диметилгидразид. Его защитный эффект (93—95%) выше, чем у промышленных отечественных препаратов Нефтехим, Север, ГИПХ-6, а также зарубежных ингибиторов коррозии для кислых нефтей Коррексит и Норуст.

Аниониты. Путем модификации 1,1-диметилгидразином промышленного хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом получена анионообменная смола (использовался сополимер производства ОАО ОМНИС, г. Омск).

В условиях синтеза (температура от 55 до 90 °С, мольное соотношение 1,1-диметилгидразина и хлора в составе сополимера от 1:1 до 4:1) степень аминирования достигает 71%.

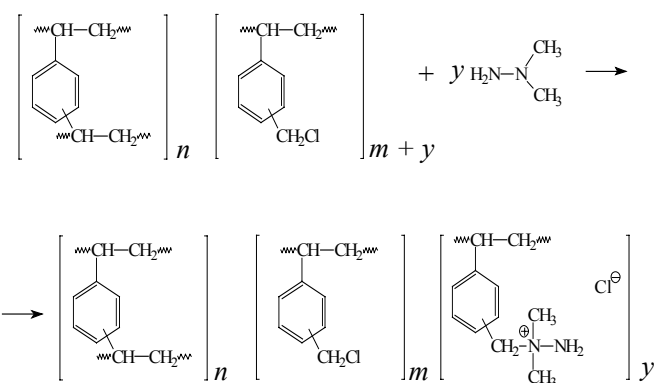


Таблица 5

Показатели токсичности и антибактериальных свойств четвертичных гидразиниевых солей

Продукт	ЛД ₅₀ , мг/кг		Минимальная подавляющая концентрация, мкг/мл	
	перорально	через кожу	<i>Staph. aureus</i>	<i>E. coli</i>
1	380 ± 12	> 2500	80	> 50
3	424 ± 16	> 2500	> 100	> 50
4	455 ± 10	> 2500	> 100	> 50

Таблица 6

Обменная емкость анионита после его хранения в различных условиях.

Обменная емкость исходного образца 3,20 мгэкв/г

Условия хранения анионита	Обменная емкость, мгэкв/г		
	40 сут	60 сут	120 сут
Сухой воздух	3,15	3,01	2,97
Набухший в воде	3,10	3,00	2,92
Водная суспензия	3,11	2,98	2,88

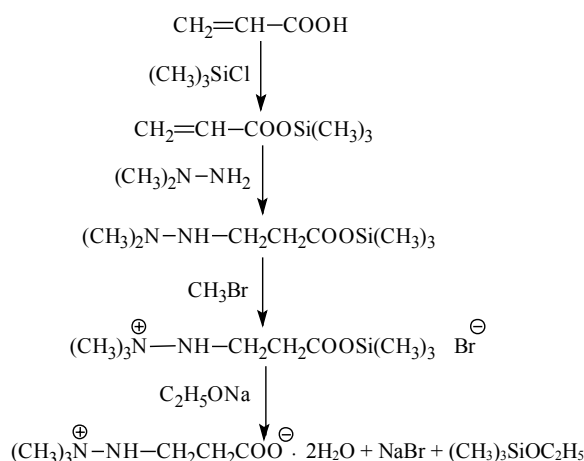
Статическая обменная емкость образцов, полученных в разных условиях, по 0,1 н. HCl изменяется от 1,0 до 3,4 мгэкв/г. После хранения анионита в различных условиях обменная емкость меняется незначительно (табл. 6).

Исследования показали высокую сорбционную способность синтезированной смолы по отношению к ряду анионов (MnO_4^- , $Cr_2O_7^-$, AsO_3^- и др.). Так, сорбция анионов MnO_4^- и $Cr_2O_7^-$ из водных растворов составляет 98—99%.

Полученный анионит обладает достаточно высокой морозоустойчивостью (испытания при температуре 0 ± – 20 °С, длительность 120 сут).

Таким образом, предварительные результаты исследований показывают, что 1,1-диметилгидразин может быть переработан в анионообменную смолу с удовлетворительной обменной емкостью и механической прочностью, при хранении эти характеристики изменяются незначительно (в допустимых пределах).

Биологически активные соединения. Осуществлен синтез 3-(2,2,2-триметилгидразиний)пропионата дигидрата — основы перспективного медицинского и ветеринарного препаратов по [43]. Синтез отличается простотой проведения процессов, немаловажный фактор — дешевизна используемых реагентов и растворителей.



Полученное соединение влияет на рефлекторную регуляцию артериального давления, а именно, вызывает депрессорные и прессорные рефлексы.

Депрессорный рефлекс у подопытных животных (крысы) под действием препарата в среднем составляет 10,2 мм рт.ст., что на 24,1 мм рт.ст. ниже контроля, а прессорный рефлекс — 3,1 мм рт.ст., что на 9,6 мм рт.ст. ниже контроля. Коэффициент соотношения депрессорно/прессорных эффектов снижается с 1,86 до –3,33. Отмеченные изменения рефлекторных процессов, по-видимому, являются причинными факторами, обуслов-

Таблица 7

Противотуберкулезная активность соединений, синтезированных из 1,1-диметилгидразина

Соединение	Минимальная ингибирующая концентрация, мкг/мл
$Me_2N-NH-CO-C_6H_4-N \cdot 2HCl$	> 50,0
$Me_2N^+-NH-CH_2CH_2OH-CO-C_6H_4-N \cdot HCl$	> 50,0
$Me_2N^+-CH_2-C \equiv CH Br^-$	> 25,0
$Me_2N^+-CH(CH_3)-CO-C_6H_2(CH_3)_3 Br^-$	> 25,0
$Me_2N^+-CH_2-C \equiv CBr Br^-$	> 25,0
$Me_2N^+-N=CH-CH_3 Br^-$	> 25,0
$Me_2N^+-N=CH-CH_3 Br^-$	> 25,0

$\text{Me}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	> 50,0
$\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Br}^{\ominus}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	> 25,0
$\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \quad \text{Br}^{\ominus}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	> 25,0
$\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Br}^{\ominus}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}-\text{Br}$	> 25,0
$\text{Me}_2\text{N}^{\oplus}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3 \quad \text{Br}^{\ominus}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	> 25,0
$\text{Me}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HClO}_4$	> 50,0
$\text{Me}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$	> 25,0

ливающими изменение гемодинамики у спонтанно гипертензивных крыс под влиянием 3-(2,2,2-триметилгидразиний)пропионата.

Ряд соединений, полученных на основе 1,1-диметилгидразина, показал противотуберкулезную активность (табл. 7, испытания в НИИ фтизиопульмонологии, г. Санкт-Петербург), сопоставимую с действием пиразинамида (12,5—25 мкг/мл).

Заключение

Настоящая работа демонстрирует реальные пути утилизации токсичного компонента ракетного топлива — 1,1-диметилгидразина. Примечательно, что из токсичного и опасного соединения можно получать не только практически нетоксичные, но и ценные соединения, применение которых охватывает многие сферы деятельности человека. Они могут быть полезны в качестве лекарственных средств, поверхностно-активных веществ, анионообменных смол, ингибиторов коррозии, биоцидов, добавок в асфальто-битумные композиции и т. д. Имеет символическое значение, что в статье «Новые материалы для будущих поколений преобразователей солнечной энергии» [44] предлагается использовать 1,1-диметилгидразин для получения материала, предназначенного для солнечных батарей.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 427). Считаю своим долгом выразить благодарность всем участникам проекта и сотрудникам МНЦ, способствовавшим успешному его выполнению. Благодарим РФФИ за поддержку лицензии на пользова-

ние Кембриджским банком структурных данных (грант № 99-07-90133).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schiessl H.W.* In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Ed. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1995, v. 13, p. 560—606.
2. *Беляев Е.Ю.* N,N-диметилгидразин в органическом синтезе. Красноярск, СибГТУ, 1999, 172 с.
3. *Fernandez R., Lassaletta J.M.* Synlett, 2000, № 9, p. 1228.
4. *Pautet F., Nebois P., Bouaziz Z., Fillion H.* Heterocycles, 2001, v. 54, № 2, p. 1095—1138.
5. *Лопырев В.А., Долгушин Г.В., Воронков М.Г.* Ж. прикл. химии, 1998, т. 71, № 8, с. 1233—1248.
6. *Кочкина Е.В., Белобржецкая М.К., Локтева Н.В. и др.* Там же, 1999, т. 71, № 12, с. 1964—1970.
7. *Лекомцев А.И., Сахина Г.Л., Малышева Г.Е. и др.* Там же, 1999, т. 71, № 12, с. 1970—1983.
8. *Дроздецкий А.Г., Дроздова С.В., Ковальчук И.Н. и др.* Там же, 1999, т. 71, № 12, с. 1983—1985.
9. *Белов А.А.* Современные проблемы токсикологии, 2000, № 1.
10. *Белов А.А.* Там же, 2000, № 2.
11. Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справ. Под ред. Б.А. Курлянского и др. Л.: Химия, 1992, 432 с.
12. *Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А.* Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1979, 224 с.
13. *Греков А.П.* Органическая химия гидразина. Киев.: Техніка, 1966, 236 с.
14. *Греков А.П., Веселов В.Я.* Физическая химия гидразина. Киев.: Наукова думка, 1979, 263 с.
15. Общая органическая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1982, т. 3, с. 262—300; 1983, т. 4, с. 509—524.

16. Allen F.H., Kennard O. Chemical Design Automation News, 1993, v. 8, № 1, p. 31—37.
17. Murase N., Yamanoouchi K., Egawa T. e. a. J. Mol. Struct., 1991, v. 242, p. 409—419.
18. Литвинов О.А., Ермолаева Л.В., Зверев В.В. и др. Ж. структур. химии, 1989, т. 30, № 2, с. 64—68.
19. Krebs B. J. Mandt J. Chem. Ber., 1975, Bd. 108, № 4, S. 1130.
20. Roesky H.W., Emmert R., Isenberg W. e. a. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, № 1, p. 183—185.
21. Lanfredi A.M.M., Tiripicchio A., Tiripicchio Camellini M. e.a. Ibid., 1977, p. 417—422.
22. Елохина В.Н., Нахманович А.С., Ларина Л.И. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1999, № 8, с. 1536—1538.
23. Zuern V., Schwarz W., Rozdzinski W. e. a. Z. Naturforsch., 1982, Bd. 37, № 1, S. 81—90.
24. Hoskin D.H., Wooden G.P., Olofson R.A. J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 12, № 12, p. 2858—2861.
25. Кемме А.А., Блейделис Я.Я., Калвиньш И.Я. и др. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., т. 193, № 2, с. 215—218.
26. Klapotke T.M., Noth H., Schwenk-Kircher H. e. a. Polyhedron, 1999, v. 18, p. 717.
27. Quail J.W., Weil J.A., Singh M.P. Acta Crystallogr., sect. C (Cr. Str. Comm.), 2000, v. 56, № 2, p. 235—236.
28. Giordano T.J., Palenik G.J., Sisler H.H. Inorg. Chem., 1976, v. 15, № 4, p. 751—754.
29. Faught J.B. Can. J. Chem., 1976, v. 54, № 5, p. 738—743.
30. Haberer T., Hammerl A., Holl G. e. a. J. Inorg. Chem., 1999, № 5, p. 849.
31. Olah G.A., Sassaman M.B., Zuanic M. e. a. J. Org. Chem., 1992, v. 57, № 5, p. 1585—1588.
32. Krebs B., Mandt J., Cobbleddick R.E. e. a. Acta Crystallogr., sect. B, 1979, v. 35, № 1, p. 402—404.
33. Filhol A., Bravic G., Rey-Lafon M. e. a. Ibid., 1980, v. 36, № 2, p. 575—586.
34. Stoldt E., Kreher R. Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 2037.
35. De Camp W.H., Stewart J.M. J. Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, № 4, p. 895—901.
36. Mitzel N.W. Chemistry-A European Journal, 1998, v. 4, № 4, p. 692—698.
37. Mitzel N.W., Schmidbauer H., Rankin D.W.H. e. a. Inorg. Chem., 1997, v. 36, № 20, p. 4360—4368.
38. Cameron A.F., Hair N.J., Morris D.G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, № 9, p. 1071—1076.
39. Smith G.T., Mallinson P.R., Frampton C.S. e. a. Ibid., 1997, № 7, p. 1329—1334.
40. Hommer H., Noth H., Sachdev H. u. a. Chem. Ber., 1995, Bd. 128, № 12, S. 1187—1194.
41. Witkowski M., Stefaniak L., Webb G.A. In: Annual Reports on NMR Spectroscopy. Ed. G.A. Webb, Academic Press, 502 p.
42. Сафин И.А., Осокин Д.Я. Ядерный квадрупольный резонанс в соединениях азота. М.: Наука, 1977, 256 с.
43. Патент РФ № 2114822, 1998.
44. Geisz J.F., Friedman D.J., Olson J.M. e. a. New Materials for Future Generations of III—V Solar Cells. Sept, 8—11, 1998, Preprint NREL/CP-520-25631, Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting; Denver, CO.