

文章编号:1006-9941(2019)01-0035-06

偏二甲肼大气氧化生成亚硝基二甲胺(NDMA)的机理

黄丹,刘祥萱,王焯军,杨玉雪,慕晓刚

(火箭军工程大学导弹装备安全技术实验室, 陕西 西安 710025)

摘要: 为确定大气中偏二甲肼(UDMH)转化为亚硝基二甲胺(NDMA)的反应路径,采用量子化学方法对UDMH在大气中氧化生成NDMA的反应机理进行了研究,在B3LYP/6-311+G(d,p)和M06-2X/6-311+G(d,p)水平上对反应体系的反应物、中间体、过渡态及产物进行了几何构型优化和频率计算,在CCSD(T)/aug-cc-pVTZ水平下进行单点能校正,构筑了反应的势能剖面。结果表明,UDMH氧化反应引发的过程是一个脱氢或加氧过程;考虑到大气中氧化剂($\text{HO}\cdot$ / O_3 / O_2)的浓度,不同氧化剂引发UDMH反应速率的比例关系为 $v(\text{O}_3)\approx 10^4\times v(\text{HO}\cdot)\approx 10^8\times v(\text{O}_2)$ 。因此UDMH在大气氧化的引发过程中最主要是被 O_3 氧化,UDMH摘除氢原子后生成中间体 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{H})\cdot$ (IM1)。IM1在大气环境中 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 及 O_3 作用下都可以转化为NDMA,臭氧参与过程将降低反应活化能,促进NDMA在大气中生成。

关键词: 偏二甲肼(UDMH);亚硝基二甲胺(NDMA);氧化机理;量子化学

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018073

1 引言

偏二甲肼(UDMH)作为火箭发动机的主体燃料,广泛应用于我国战略导弹和航天领域。然而在实际推进剂贮存、转注和报废处理的过程中,大量的UDMH的废气会进入大气环境中。UDMH本身就具有毒性,俄罗斯允许空气中UDMH的浓度不超过 $0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [1]。而且在UDMH的模拟大气氧化实验和臭氧氧化实验中均检测到到亚硝基二甲胺(NDMA)[1-3],它是一种强致癌物,美国环保署规定其最大容许浓度为 $0.7\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [4]。Hong[5]等在 $\text{PM}_{2.5}$ 中检测到有机污染物中NDMA的浓度达到 $(0.55\pm 0.51)\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,约为规定最大允许浓度的80倍,因此UDMH氧化生成NDMA对大气环境和人体健康构成极大的威胁。

大气中UDMH主要发生氧化反应,基于反应动力学常数的数据,现有观点是UDMH主要通过臭氧氧化

作用转化为NDMA。EC tuzon等[3-5]认为NDMA的生成路径是先通过UDMH脱除氢原子后生成 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{H})\cdot$ 自由基,然后自由基进行进一步加氧脱氢的过程。而Liu[6]和Zhang[7]则认为UDMH的引发过程是在 $-\text{NH}_2$ 官能团上加入一个氧原子的过程,生成的 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{O})\text{H}_2$ 进一步发生加氧、氢转移,脱水反应转化为NDMA。此反应路径的速控步骤在G4的理论水平上的反应势垒约为 $120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

此外,大气环境中还含有 $\text{HO}\cdot$ 和 O_2 ,徐亚飞[8]认为UDMH和 $\text{HO}\cdot$ 反应的引发过程是氢原子脱除反应,在B3LYP/6-31+G(d)水平上的计算结果表明此过程是一个无势垒的过程。UDMH被 $\text{HO}\cdot$ 和 O_2 氧化生成NDMA的路径均是先生成中间体 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{H})\text{OOH}$,其脱去一个水分子后生成NDMA。而大气环境是一个存在多种氧化剂的复杂系统,各种氧化剂同时作用下UDMH转化生成NDMA的机理并不清楚,UDMH氧化生成NDMA的过程中加氧反应还是夺氢反应占主导地位有待于进一步讨论。因此要确定大气中UDMH生成NDMA的主要路径,需要探讨不同氧化剂作用下的多种反应路径。

本研究采用量子化学方法,利用B3LYP/6-311+G(d,p)上M06-2X/6-311+G(d,p)和CCSD(T)/aug-cc-pVTZ对UDMH氧化生成NDMA可能的路径进行反应速

收稿日期: 2018-03-24; 修回日期: 2018-08-29

网络出版日期: 2018-09-13

作者简介: 黄丹(1990-),女,博士研究生,主要从事特种能源污染与控制研究。e-mail: huangdanyyn08@sina.com

通信联系人: 刘祥萱(1962-),女,教授,主要从事特种能源污染与控制,肼类燃料分析及检测的研究。e-mail: wdwwdw1993@163.com

引用本文: 黄丹,刘祥萱,王焯军,等. 偏二甲肼大气氧化生成亚硝基二甲胺(NDMA)的机理[J]. 含能材料, 2019, 27(1):35-40.

HUANG Dan, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, et al. Mechanism of Forming Nitrosodimethylamine by Oxidation of Unsym-dimethylhydrazine in the Atmosphere[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(1):35-40.

率和能量分析比较,以确定活性氧化剂在UDMH生成NDMA的作用及NDMA形成机理。

2 计算方法

2.1 电子结构计算

本研究涉及的所有量子化学计算都由 Gaussian 09 Rev.D.01 程序^[9]和曙光服务器完成,在密度泛函理论的 B3LYP/6-311+G(d,p)^[10]和 M06-2X/6-311+(d,p)^[11]水平下对反应体系的反应物、过渡态、中间体和产物的几何构型进行优化,并进行振动分析,以确认平衡点无虚频,过渡态只有一个虚频。对每一个过渡态加以内禀反应坐标(IRC)计算验证,确定其连接对应的反应物和产物。为进一步提高热力学数据的精度,在 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ^[12]水平上进一步对单点能进行校正。反应势垒、反应热和自由能变化数据均为 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 水平能量加 B3LYP/6-311+G(d,p) 零点能、焓和 Gibbs 自由能。

2.2 速率常数计算

在 B3LYP/6-311+G(d,p) 水平下优化构型,以及 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 单点能计算的基础上,运用 KiSTheP 程序^[13]计算单分子和双分子的反应速率常数,以 Eckart 方式考虑隧道效应校正。

$$k_i = \sigma k \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^n \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (1)$$

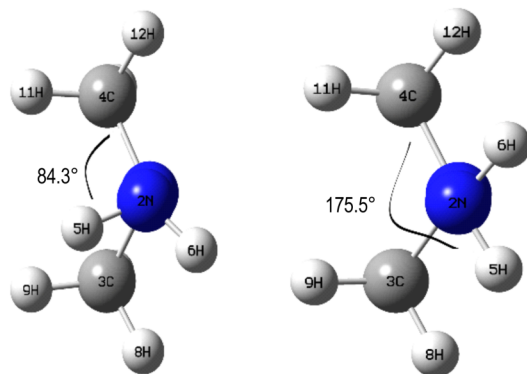
式中, k 为传统过渡态理论的速率常数; $\Delta_r G^\ddagger$ 为吉布斯自由能垒, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; σ 为对称数, k_B 为玻尔兹曼常数, $1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.26\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{s}$; n 为1或者0,分别表示双分子和单分子反应, k 为隧道校正系数; p^0 为大气压,Pa; R 为常数, $8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 UDMH 分子的几何结构的优化

利用 B3LYP/6-311G+(d,P) 对 UDMH 的分子结构进行优化,其 UDMH 存在两种分子结构,非对位交叉式构象(Sa)和对位交叉式构象(Sb)。Sa 类 UDMH,—NH₂ 基团和—N(CH₃)₂ 基团出现内旋转,C(4)—N(1)—N(2)—C(3) 二面角为 84.3°,实验值为 97°^[14],此构象为非对位交叉构象;Sb 类 UDMH,—NH₂ 基团和—N(CH₃)₂ 基团完全对称,C(4)—N(1)—N(2)—C(3) 二面角为 175.5°,实验值为约 180°^[14]。通过 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 对这两种结构的单点能计算,Sa 类能量低于 Sb 类,相差 7.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,且 Sa 类可以通过内

旋转越过 19.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒转化成 Sb 类。因此 UDMH 分子中大多以更稳定的非对位交叉式构象 Sa 存在。所得的结构(见图1)与文献值^[14-15]基本吻合。



a. non-staggered conformation b. staggered conformation

图1 UDMH 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of UDMH

3.2 UDMH 生成 NDMA 的引发过程

大气中主要的氧化剂有 O₃、HO· 和 O₂,UDMH 氧化生成 NDMA 的引发过程主要是氨基被氧化剂氧化。不同氧化剂引发的 UDMH 氨基氧化过程的过渡态结构见图2,反应势垒,反应焓变,自由能变及反应速率常数列于表1。

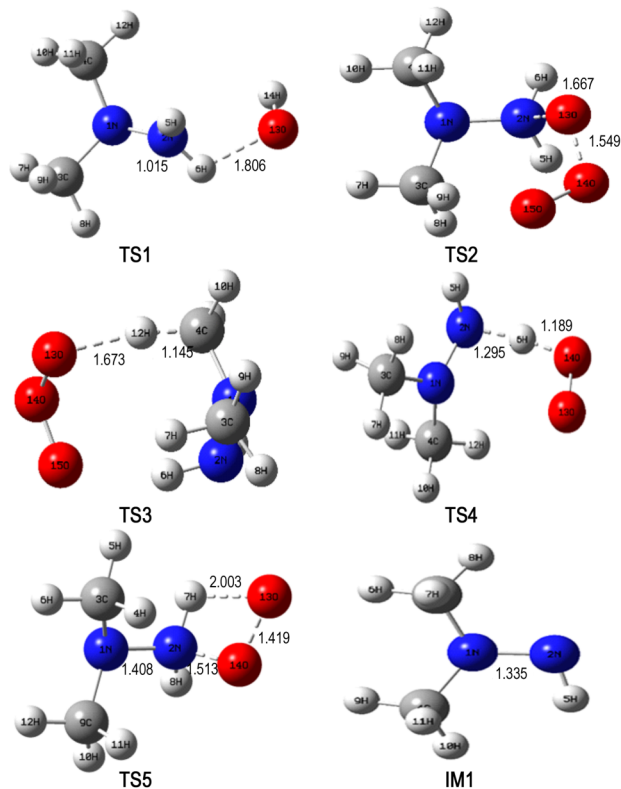


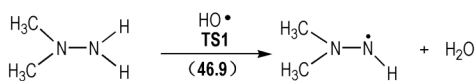
图2 引发反应过程中过渡态和中间体结构及参数

Fig.2 Structure and parameter for the transition states and intermediates involved in the initial reaction

表1 引发过程中的反应势垒,反应焓变,自由能变及反应速率常数

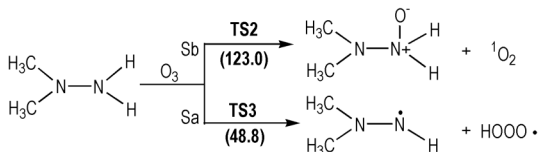
Table 1 Initial reaction potential barrier, reaction enthalpy change, free energy change and reaction rate constants

products	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ					B3LYP/6-311+(d,,P)	
	$\Delta G_{298\text{K}}^{\ddagger}$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta E_{0\text{K}}^{\ddagger}$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta G_{298\text{K}}$ / kJ·mol ⁻¹	$\Delta H_{298\text{K}}$ / kJ·mol ⁻¹	k_f / cm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	$\Delta G_{298\text{K}}^{\ddagger}$ / kJ·mol ⁻¹	
UDMH+HO· → Me ₂ NN(H)·+H ₂ O	46.9	18.5	-192.1	-124.8	4.57×10 ⁻¹⁵	7.9	
UDMH+O ₃	Me ₂ NN(H)·+HOOO·	48.8	10.3	-10.5	-4.3	7.47×10 ⁻¹⁶	15.3
	Me ₂ NN(H ₂)O+ ¹ O ₂	123.3	85.0	-45.9	-48.7	6.20×10 ⁻²⁹	103.3
UDMH+O ₂	Me ₂ NNH+HO ₂ ·	131.9	98.7	107.0	51.3	5.61×10 ⁻³⁰	102.2
	Me ₂ NN(H)OOH	205.1	162.9	44.1	-0.4	1.55×10 ⁻⁴³	233.2



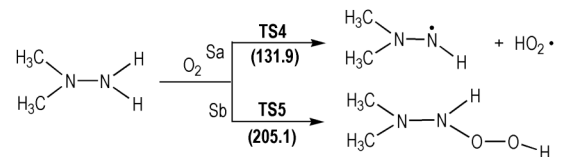
Scheme 1 The initial reaction between UDMH with HO·

UDMH与HO·主要发生如Scheme 1所示的氢原子脱去反应。由图2及表1可见,HO·抽取N(2)—H(6)键上H(6)原子的过程中的过渡态TS1中的O(13)—H(6)键为1.806 Å,反应势垒是46.9 kJ·mol⁻¹。此反应生成IM1自由基,同时放热124.8 kJ·mol⁻¹,其反应速率常数为4.57×10⁻¹⁵ cm³·mol⁻¹·s⁻¹。

Scheme 2 The initial reaction between UDMH with O₃

Liu^[6]和Zhang^[7]等认为UDMH和臭氧的引发反应是O₃在UDMH(Sb)的—NH₂基团上的N(2)原子加入一个氧原子的过程,在G4水平上计算此反应的吉布斯自由能垒约为120 kJ·mol⁻¹,如Scheme 2所示。本研究在CCSD(T)/aug-cc-pVTZ水平上计算此反应的吉布斯自由能垒为123.0 kJ·mol⁻¹。此过程中O₃分子中的O(13)原子首先进攻N(2)原子,过渡态TS3中O(13)—N(2)键长1.677 Å,臭氧分子中的O(13)—O(14)伸长至1.549 Å;最终O(13)—N(2)成键,O(13)—O(14)断裂。此过程的反应速率常数为6.20×10⁻²⁹ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹。此外,由于臭氧具有双自由基的性质^[16],臭氧也可以夺去氨基上的氢原子生成IM1自由基和HOOO·,此过程的反应势垒为48.8 kJ·mol⁻¹,反应速率常数为7.47×10⁻¹⁶ cm³·mol⁻¹·s⁻¹。相比于臭氧在氨基上的加氧能力,臭氧的夺氢能力更强。

基态氧气为三重态的氧气(³O₂),激发态氧分子为单线态氧(¹O₂)。三线态的氧气和激发态的氧气电子能量相差137.8 kJ·mol⁻¹。一般氧气在大气环境中以三线

Scheme 3 The initial reaction between UDMH with O₂

态的氧气存在,如Scheme 3所示。O₂与UDMH引发反应有夺氢反应³R→³TS4→³P和加氧反应³R→¹TS5→¹P。不考虑自旋极化时,³O₂抽取N(2)—H(6)键H(6)原子,三重态过渡态TS4结构中N(2)—H(6)键为1.295 Å,H(6)—O(14)为1.189 Å,反应势垒是131.9 kJ·mol⁻¹,反应速率常数分别为5.61×10⁻³⁰ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹。考虑自旋极化时,¹O₂分子直接插入N(2)—H(7)键生成—NOOH,TS5中的O(13)—H(7)键长为2.003 Å,O(14)—N(2)键长为1.513,O(13)—O(14)拉长至1.419 Å。反应势垒为205.1 kJ·mol⁻¹,反应速率常数分别为1.55×10⁻³ cm³·molecule⁻¹·s⁻¹。

在UDMH氧化反应的引发过程中,特别注意的是,对于臭氧体系,脱氢比加氧更易发生。大气中氧气含量为21%,浓度约为3.1×10⁵ mg·m⁻³,O₃浓度约7.5~10.5×10⁻² mg·m⁻³^[17],HO·自由基的浓度约1.55×10⁻⁶ mg·m⁻³^[18],大气中各种氧化剂的浓度关系为C(O₂)≈10⁶×C(O₃)≈10¹¹×C(OH)。UDMH与O₂,O₃及HO·的反应相对于氧化剂均为拟一级反应^[2,19],即:

$$-\left(\frac{d_{\text{UDMH}}}{dt}\right) = -\left(\frac{d_o}{dt}\right) = k[\text{UDMH}][\text{O}] \quad (2)$$

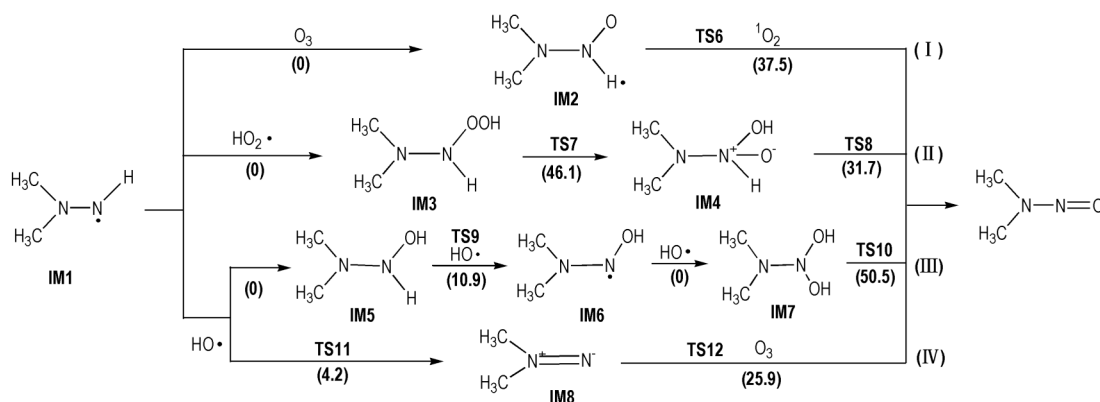
综合考虑氧化能力和氧化剂的浓度,不同氧化剂摘氢的反应速率关系为 $v(\text{O}_3) \approx 10^4 \times v(\text{HO}\cdot) \approx 10^8 \times v(\text{O}_2)$,因此大气中UDMH氧化生成NDMA的引发过程主要是与O₃的摘除氢原子的反应,并且生成重要的中间体(CH₃)₂NN(H)·(IM1)。

3.3 IM1氧化生成NDMA的路径

UDMH氧化生成NDMA的引发过程主要是摘氢过程,UDMH被O₃夺氢后生成IM1自由基。IM1进一步氧化生成NDMA需要进行加入氧原子和进一步脱

除氢原子。因此对于大气环境中进一步可能对IM1进行加氧的氧化性物质($O_2/O_3/HO\cdot/HO_2\cdot$)进行了探讨,已有文献[20]表明烷烃脱氢后很容易将氧气加入,然而在IM1上的氨基上加氧反应是难以进行的。

此外,IM1可以进一步与 O_3 、 $HO_2\cdot$ 及 $HO\cdot$ 进行偶合加氧反应,与 $HO\cdot$ 在氨基上的氢原子进行摘除反应。四条反应路径详见Scheme 4,反应通道的自由能剖面见图3,中间体和过渡态结构见图4。



Scheme 4 The NDMA formation pathways through the IM1 further oxidation and Gibbs energy barriers ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

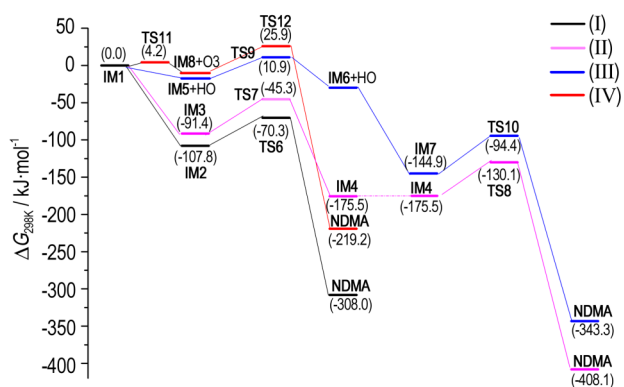


图3 IM1氧化生成NDMA的路径势能剖面图

Fig.3 The potential energy surface profile of the NDMA formation pathway from IM1 oxidation

反应路径(I):IM1与臭氧反应,臭氧的O(12)原子可以与IM1上最外层有孤电子的N(2)原子生成N(2)—O(12)键,最终生成IM2和 1O_2 ,此过程是无势垒的过程。IM2可继续与 1O_2 发生氢原子摘除反应, 1O_2 中的O(13)逐渐接近IM2中的H(5),TS3的O(13)—H(5)键长为 1.518 \AA ,N(2)—H(5)键长为 1.099 \AA ,此反应势垒为 $37.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

反应路径(II):IM1和 $HO_2\cdot$ 复合形成IM3,IM3不稳定经过TS11异构化反应生成IM4,此过程反应势垒为 $46.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。IM4再经过过渡态TS12,N(2)—O(14)键长由 1.643 \AA 拉长至 2.071 \AA ,O(14)—H(5)键长为 1.785 \AA ,最终脱去一个水分子生成NDMA,此反应势垒为 $31.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

反应路径(III):IM1与 $\cdot OH$ 首先发生无势垒的

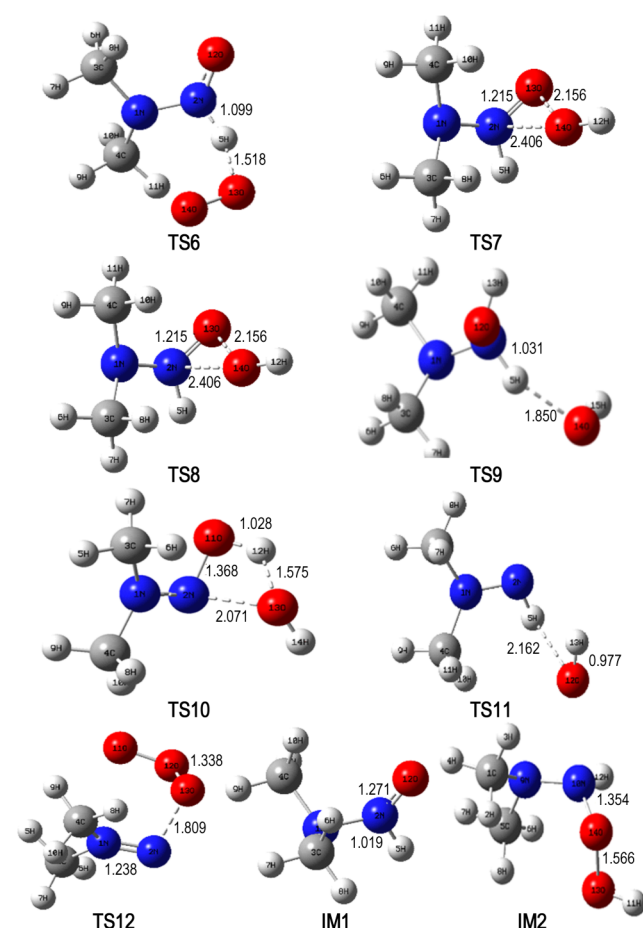


图4 IM1氧化生成NDMA的过渡态(TS)和重要反应中间体(IM)结构及参数

Fig.4 Structure and parameter for the transition states and intermediates involved in the NDMA formation through IM1 oxidation

复合反应,形成中间体IM5。IM5进一步与HO·发生氢原子摘除反应,这个过程越过一个较低的势垒 $10.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,生成中间体IM6自由基,IM6自由基可以继续与HO·复合反应生成IM7。IM7具有两个羟基的结构,可以脱去一个水分子生成NDMA。其中中间体IM7的N(12)—O(13)键长 1.437 \AA 逐渐增大到 2.071 \AA ,O(13)—H(12)键长逐渐接近至 1.578 \AA ;与O(11)相连的H(12)迁移到O(13)上;TS8中的O(13)—H(12)键生成,O(11)—H(12)键断裂,键的断裂和生成同时发生,最终脱去一个水分子生成NDMA,此脱水步骤的反应势垒为 $50.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

反应路径(IV):HO·摘取IM1上的另一个H原子,HO·中的O(13)逐渐接近H(5),TS11中的O(13)—H(5)键长为 2.162 \AA ,摘氢过程的势垒为 $4.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,生成中间体IM6(1,1二甲基二氮稀);臭氧进一步在1,1二甲基二氮稀的N=N双键上加氧原子;其中TS10的O(12)—O(13)键长为 1.338 \AA ,N(2)—O(13)键长为 1.809 \AA ,然后O(12)—O(13)键断裂,N(2)—O(13)生成,最终生成NDMA和氧气。此路径的速控步骤为加氧过程,势垒为 $25.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

UDMH在摘除氨基上的第一个氢之后的加氧过程是一个无势垒的过程,然而在IM1加氧后进一步进行的脱氢、脱水的过程(应路径II和反应路径III)反应势垒较高,均大于 $40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。羟基自由基脱氢、臭氧进一步加氧的过程(反应路径IV)的反应势垒最低($25.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此,仅含有羟基自由基和过氧自由基的大气中,NDMA的生成较慢;当含有臭氧污染物时NDMA的生成会明显加快。

4 结论

采用密度泛函理论B3LYP/6-311+(d,p)、M06-2X/6-311+G(d,p)和CCSD(T)/aug-cc-pVTZ高水平上对活性氧化剂(HO·/O₃/O₂)在大气中UDMH氧化生成NDMA中的作用及NDMA形成的可能路径进行了理论计算。主要结论如下:

(1)UDMH氧化生成NDMA的引发反应中最主要的是与氢原子摘除反应,考虑氧化剂浓度,各种氧化剂摘氢的反应速率关系为 $v(\text{O}_3)\approx v(\text{HO}\cdot)\times 10^4\approx v(\text{O}_2)\times 10^8$,因此UDMH与臭氧的摘氢反应为最主要的路径,并生成重要的中间体IM1自由基。

(2)IM1与大气环境中HO·、HO₂·和O₃作用都可以转化为NDMA,在O₃和HO·共同作用下,NDMA

生成的速控步骤的吉布斯自由能垒为 $25.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。臭氧参与过程将降低反应活化能,促进NDMA的生成。

参考文献:

- [1] Carlsen L, Kenessov B N, Batyrbekova S Y. A QSAR/QSTR study on the environmental health impact by the rocket fuel 1, 1-dimethyl hydrazine and its transformation products[J]. *Environmental Health Insights*, 2008, 1(1): 11-20.
- [2] Mathur M A, Sisler H H. Oxidation of 1, 1-dimethylhydrazine by oxygen[J]. *Inorganic Chemistry*, 1981, 20(2): 426-429.
- [3] Tuazon E C, Carter W P L, Winer A M, et al. Reactions of hydrazines with ozone under simulated atmospheric conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1981, 15(7): 823-828.
- [4] Krasner S W, Mitch W A, Mccurry D L, et al. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review[J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4433-4450.
- [5] Hong Y, Kim K H, Sang B I, et al. Simple quantification method for N-nitrosamines in atmospheric particulates based on facile pretreatment and GC-MS/MS[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226: 333-337.
- [6] Liu Y D, Zhong R. Comparison of N-nitrosodimethylamine formation mechanisms from dimethylamine during chloramination and ozonation: A computational study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 362-370.
- [7] Zhang S, Yu G, Chen J, et al. Unveiling formation mechanism of carcinogenic N-nitrosodimethylamine in ozonation of dimethylamine: a density functional theoretical investigation [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 279: 330-335.
- [8] 徐亚飞. UDMH与羟基自由基降解反应机理的理论研究[D]. 重庆:重庆大学, 2008.
XU Ya-fei. Theoretical Study on the Degradation Mechanism of 1, 1-Dimethylhydrazine and Hydroxyl Radical [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [9] Chabalowski M, Frisch T G, Schlegel H, et al. Gaussian~09 Revision D.01[CP], Gaussian, Inc: Wallingford, CT, 2014.
- [10] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields[J]. *Chemical Physics Letters*, 1994, 225(1-3): 247-257.
- [11] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals[J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1-3): 215-241.
- [12] E R mya K Suresh C H. Which density functional is close to CCSD accuracy to describe geometry and interaction energy of small non-covalent dimers A benchmark study using Gaussian09 [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, 34(15): 1341-1353.
- [13] Canneaux S, Bohr F, Henon E, et al. A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35(1): 82-93.

- [14] Litvinov O A, Ermolaeva L V, Zverev V V, et al. Molecular structure of 1, 1-dimethylhydrazine [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 1989, 30(2): 224-228.
- [15] 李正莉, 王焯军, 张有智. UDMH分子结构的计算研究[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 363-366.
LI Zheng-li, WANG Xuan-jun, ZHANG You-zhi. Calculation of the molecular structure of UDMH[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneg Cailiao)*, 2007, 15(4): 363-366.
- [16] Plesnicar B, Tuttle T, Cerkovnik J, et al. Mechanism of formation of hydrogen trioxide (HOOH) in the ozonation of 1, 2-diphenylhydrazine and 1, 2-dimethylhydrazine: an experimental and theoretical investigation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(38): 11553-11564.
- [17] Wu R, Xie S. Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2574-2578.
- [18] 任信荣, 邵可声, 缪国芳, 等. 大气OH自由基浓度的测定[J]. 中国环境科学, 2001, 21(2): 115-118.
REN Xin-rong, SHAO Ke-sheng, MIAO Guo-fang, et al. Determination of hydroxyl radical concentration in atmosphere [J]. *China Environmental Science*, 2001, 21(2): 115-118.
- [19] Tuazon E C, Atkinson R, Aschmann S M, et al. Kinetics and products of the gas-phase reactions of O₃ with amines and related compounds [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 1994, 20(3-5): 303-320.
- [20] 赵燕, 王慧, 孙孝敏, 等. OH抽提1-戊醇分子中α-H和β-H引发的大气反应机理的理论研究[J]. 化学学报, 2009, 67(2): 122-128.
ZHAO Yan, WANG Hui, SUN Xiao-min, et al. Theoretical study on the reaction mechanism of the α-H and β-H abstractions from 1-pentanol by OH in atmosphere[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(2): 122-128.

Mechanism of Forming Nitrosodimethylamine by Oxidation of Unsym-dimethylhydrazine in the Atmosphere

HUANG Dan, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, YANG Yu-xue, MU Xiao-gang

(The Rocket Army Engineering University, Laboratory of Safety Technology of Missile Equipment, Xi'an 710025, China)

Abstract: To determine the reaction pathway of unsym-dimethylhydrazine (UDMH) to nitrosodimethylamine (NDMA) in the atmosphere, the reaction mechanism of UDMH oxidation to NDMA in the atmosphere was studied using quantum chemical method. The geometric configuration optimization and frequency calculation of reactants, intermediates, transition states and products of the reaction system were carried out at B3LYP/6-311+G(d,p) and M06-2X/6-311+G(d,p) levels. The single points energies of the species were corrected at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level and the potential energy surface profile for the reactions was constructed. Results show that the oxidation initiation of UDMH is a dehydrogenation or oxygenation process. Considering the concentration of oxidants in the atmosphere, the ratio of reaction rate of UDMH initiated by different oxidants is: $v(\text{O}_3) \approx 10^4 \times v(\text{HO}\cdot) \approx 10^8 \times v(\text{O}_2)$. The oxidation of UDMH is mainly triggered by ozone, forming $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}$ (IM1) after the removal of hydrogen atoms. Then IM1 can be converted into NDMA under the action of $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, O_3 in the atmosphere environment. Ozone participation in the process will reduce the activation energy of the reaction and promote the formation of NDMA in the atmosphere.

Key words: unsym-dimethylhydrazine(UDMH); nitrosodimethylamine(NDMA); oxidation mechanism; quantum chemistry

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018073