

А. П. Греков
В. Я. Веселов

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
ГИДРАЗИНА

Академия наук Украинской ССР

Институт химии
высокомолекулярных
соединений



А. П. Греков
В. Я. Веселов

Ф
ИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
ГИДРАЗИНА

КИЕВ
«НАУКОВА ДУМКА»
1979

Физическая химия гидразина / Греков А. П., Веселов В. Я. — Киев: Наук. думка, 1979. — 264 с.

В монографии изложены сведения о химических, термодинамических и физических свойствах гидразинов, которые могут быть использованы при создании оптимальных технологических процессов производства гидразина и его замещенных, для получения гидразинсодержащих материалов, перерабатываемых в волокна, пленки, покрытия, для модификации полимеров, создания искусственных кож и т. д. Приведены данные об использовании гидразинов в ракетной технике, в топливных элементах и др. В связи с промышленным производством гидразина и его замещенных и их широким использованием в народном хозяйстве освещена проблема обезвреживания и очистки промышленных стоков и охраны воздушного бассейна, а также вопросы токсикологии гидразинов, техники безопасности и охраны труда.

Расчитана на научных и инженерно-технических работников химической промышленности.

Ил. 42. Табл. 68. Список лит.: с. 232—258 (551 назв.)

Ответственный редактор

Ю. Л. СПИРИН

Рецензенты

Т. М. ГРИЦЕНКО,

Е. В. ТИТОВ

Редакция химической литературы

20505-0 70
Г М 221 (04)-79 224-79 1807000000

© Издательство «Наукова думка», 1979

Работы по синтезу и практическому использованию гидразина и его замещенных начали развиваться с 1887 г., когда Т. Курциусу впервые удалось получить водный раствор гидразина. Уже в 1913 г. Г. Виланд подвел первые итоги в этой области в монографии «Гидразин» (Штуттгарт, Германия).

Важным этапом в развитии химии гидразина является период второй мировой войны, когда была показана возможность использования гидразина совместно с перекисью водорода в качестве самовоспламеняющегося горючего в ракетных двигателях. С тех пор производство гидразина и его замещенных интенсивно развивается. В последние годы в качестве ракетного горючего широко используется 1,1-диметилгидразин, а также смесь гидразина с 1,1-диметилгидразином (так называемый Аэрозин-50).

Развитое промышленное производство гидразина дало возможность в короткий срок найти применение ему и в других областях науки и техники. Так, он применяется для модификации полимеров, создания искусственных кож. Из гидразинсодержащих материалов изготавливаются волокна, пленки, покрытия, клеящие вещества и т. д. Замещенные гидразина используются в медицине в качестве физиологически активных веществ, обладающих противотуберкулезным, противовослевым, противораковым и другими действиями; в сельском хозяйстве — как регуляторы и стимуляторы роста растений; в промышленности — в качестве стабилизаторов, восстановителей, для предохранения от накипи в паровых котлах и т. п. В связи с этим чрезвычайно актуальной является проблема очистки промышленных стоков и охраны воздушного бассейна при производстве гидразина и его замещенных, а также вопросы токсикологии. Приведенный выше краткий и далеко не полный перечень иллюстрирует колоссальные

возможности практического использования гидразина.

Следует отметить, что существующие монографии Л. Одрита и Б. Огга «Химия гидразина» (1954 г., М., Изд-во иностр. лит.), А. П. Грекова «Органическая химия гидразина» (1966 г., К., «Техніка»), освещающие работы по физико-химии гидразина и его замещенных, к настоящему времени стали библиографической редкостью и не отражают состояние вопроса в свете новейших достижений в этой области.

Обобщение в настоящей монографии работ, которые были опубликованы в отечественной и зарубежной литературе преимущественно в последние годы, а также изложение результатов исследований авторов и их сотрудников должны способствовать расширению сфер применения гидразина и его замещенных и стимулировать их внедрение в различные области народного хозяйства.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАЗИНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ

ГЛАВА

Общие вопросы

В 1887 г. Т. Курциус впервые получил гидразин разложением диазоуксусного эфира. Впоследствии было предложено много различных способов синтеза гидразина. Одним из практически важных методов получения гидразина является найденный в 1907 г. Рашигом способ, состоящий в действии гипохлорита натрия на аммиак. После ряда усовершенствований этот метод стал одним из основных промышленных способов получения гидразина. Второй промышленный метод заключается в окислении мочевины гипохлоритом натрия в щелочной среде. Многочисленные работы по усовершенствованию ранее известных и разработке новых способов получения гидразина направлены в основном на создание более экономичных процессов.

Гидразин представляет собой дымящуюся на воздухе жидкость с резким запахом, напоминающим аммиак. Он очень гигроскопичен, хорошо растворяется в воде, спиртах, аминах и других полярных растворителях; нерастворим в неполярных растворителях, поглощает углекислый газ, легко окисляется различными окислителями. В жидком состоянии гидразин ассоциирован за счет водородных связей.

При температурах до 50°C скорость разложения гидразина невелика, при температуре кипения она составляет 0,01—0,10% в сутки, а при 250°C достигает 10% в 1 мин. Окислы меди, железа, молибдена, хрома катализируют разложение гидразина более активно, чем ионы металлов.

Гидразин легко дает комплексные соединения с ионами металлов, которые обычно образуются при обработке гидразином солей металлов.

Некоторые физические свойства гидразина и его метилзамещенных приведены в табл. 1.

Растворы гидразина в воде называются гидразингидратом. Гидразингидрат ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) является

Таблица 1

Физические свойства гидразина и его метилзамещенных при температуре 25° С

Свойство	Гидразин	Гидразин-гидрат	Метилгидразин	1,2-Диметилгидразин	1,1-Диметилгидразин
Молекулярная масса	32,04	50,06	46,07	60,08	60,08
Температура плавления, °С	1,5	-61,7	-52,4	-8,9	-57,2 **
Температура кипения, °С	113,5	118,7 (739,5 мм рт. ст.)	87,5	81,5	63,1
Температура вспышки, °С	40,0	59,0	17,0	—	1,1
Температура самовоспламенения, °С	132	267	196	—	250
Температура критическая, °С	380	—	294	—	250
Давление насыщенных паров, Па	267	254	663	936	2100
Давление критическое, мПа	14,50	—	8,26	—	5,35
Плотность, г/см ³	1,003	1,035 *	0,770	0,827 *	0,784
Вязкость, мПа·с	0,90	—	0,893	—	0,51
Поверхностное натяжение, мН/м	66,67	74,30	—	—	28,00
Коэффициент объемного расширения	—	—	—	—	0,00133
Дипольный момент, D	1,9	—	2,2	—	2,5
Диэлектрическая проницаемость	51,7	—	—	—	3,5
Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	(2,3 ÷ 2,8) · 10 ⁻⁸	—	—	—	—
Парахор, дин ^{0,25} ·см ^{2,75}	93,4	—	—	—	—
Показатель преломления	1,469	1,424	—	—	1,405
Молекулярная рефракция	8,892	—	—	—	—

* При 20° С.

** Фактически соответствует тройной точке.

Таблица 2

Некоторые свойства солей гидразина

Соль гидразина	Молекулярная масса	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Плотность при 25° С, г/см ³
Сульфат N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄	130,050	245	—	—
Солянокислый N ₂ H ₄ · HCl	68,500	92	—	—
Дигидрохлорид N ₂ H ₄ · 2HCl	104,960	198	200	—
Нитрат N ₂ H ₄ · HNO ₃	95,064	70—71	180	1,685
Динитрат N ₂ H ₄ · 2HNO ₃	157,080	104	80	—
Моноперхлорат N ₂ H ₄ · HClO ₄	132,513	137	145	1,939
Диперхлорат N ₂ H ₄ · 2HClO ₄	232,978	—	170	2,200

64%-ным раствором гидразина в воде. Это — бесцветная, подвижная жидкость, хорошо растворимая в воде и полярных растворителях и нерастворимая в неполярных органических растворителях.

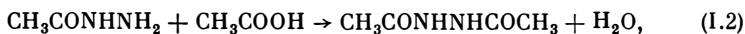
Некоторые свойства гидразина имеют сходство со свойствами воды, например высокое значение поверхностного натяжения, близкие капиллярная активность и натяжение адгезии, отношение к поверхностно-активным веществам. Найдена также глубокая аналогия в реологических свойствах.

Гидразин как сильное основание легко образует с минеральными кислотами соли (табл. 2), довольно устойчивые на воздухе и хорошо растворимые в воде и полярных растворителях. При действии на соли гидразина твердыми щелочами или их водными растворами гидразин выделяется в виде свободного основания. Некоторые соли гидразина при нагревании разлагаются; в присутствии окислителей разложение сопровождается взрывом.

Реакционная способность

Опубликовано значительное число работ, посвященных исследованию реакционной способности гидразина и его замещенных. Мы изложим только некоторые общие вопросы.

Исследование кинетики взаимодействия гидразина с ледяной уксусной кислотой показало, что реакция проходит в несколько стадий, причем процесс ацилирования гидразина имеет переменный порядок [1]:

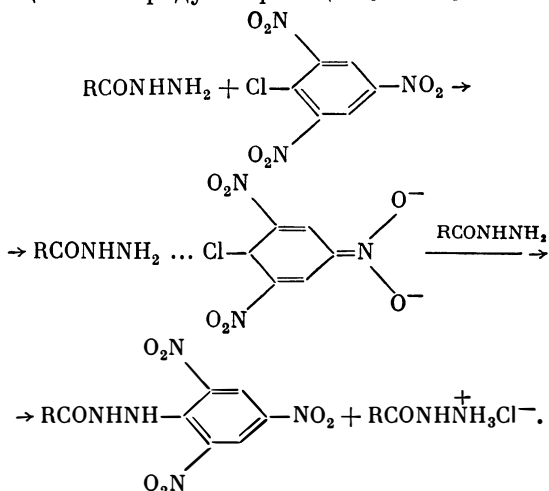


Стадия (1.1), на которой образуется гидразид уксусной кислоты, является медленной реакцией псевдопервого порядка, диспропорционирование его (1.3) — реакцией второго порядка.

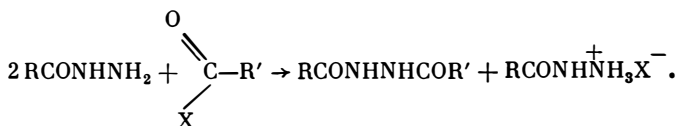
При изучении кинетики реакции гидразидов с алифатическими карбоновыми кислотами установлено, что процесс описывается уравнением для необратимых реакций второго порядка, при этом реакция в *m*-крезоле протекает с заметной скоростью только при температурах выше 100° С [2—4]. Реакции гидразина или гидразидов удовлетворительно протекают только с ароматическими карбоновыми кислотами, имеющими в своем кольце сильные электроноакцепторные заместители [5].

Реакции гидразидов с пикрилхлоридом в бензоле подчиняются кинетическому уравнению второго порядка. Предложен механизм реакции, включающий образование на медленной стадии продукта присоединения (промежуточного комплекса хиноидного строения), который, взаимодействуя со второй молекулой исходного гидра-

зида, превращается в продукты реакции [6—10]:

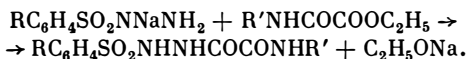


Взаимодействие гидразидов с галогенангидридами карбоновых кислот [11—14] и галогенформатами [15—17] в бензоле идет до конца согласно схеме



Количественная оценка влияния мета- и пара-заместителей на реакционную способность бензгидрида осуществлялась с использованием уравнения Гаммета-Тафта [18, 19]. Величины констант скорости реакций гидразидов ароматических и алифатических кислот с бензоилхлоридом имеют один и тот же порядок. Показана [13, 14] целесообразность отдельной корреляции для гидразидов с насыщенными углеводородными заместителями и гидразидов, содержащих электроноакцепторные радикалы (рис. 1). Это свидетельствует о различии в механизме действия заместителей в алифатических и ароматических гидразидах, а также в кислородсодержащих замещенных гидразидах уксусной кислоты. Аналогичные зависимости наблюдаются при взаимодействии гидразидов карбоновых кислот с хлорформатами [15—17, 20].

Исследована кинетика ацилирования ряда мета- и пара-замещенных фенилгидразидов дибутилгликолевой кислоты хлорангидридом хлоруксусной кислоты в бензоле. Кинетические данные хорошо коррелируются с σ -константами Гаммета [21]. Взаимодействие натриевых солей аренсульфогидразидов с этиловыми эфирами N-замещенных оксаминовых кислот протекает количественно и необратимо [22]:



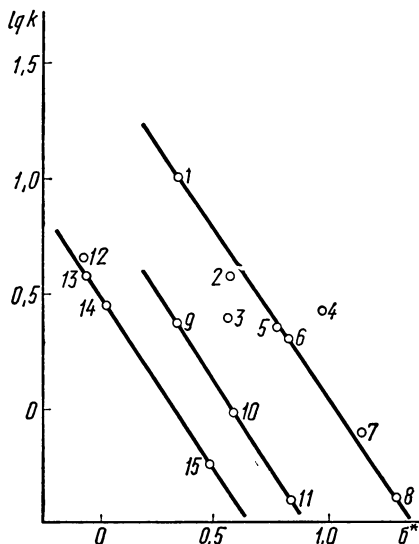


Рис. 1. Зависимость $\lg k$ от σ^* -постоянных Тафта для реакций арил- и алкилгидразидов с бензоилхлоридом в бензоле при температуре 25°C :

1 — $n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$; 2 — $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 3 — $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 4 — $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$; 5 — C_6H_5 ; 6 — $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 7 — $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4$; 8 — $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; 9 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; 10 — CH_3OCH_2 ; 11 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$; 12 — $n\text{-CH}_3\text{OCH}_2$; 13 — $n\text{-C}_3\text{H}_7$; 14 — CH_3 ; 15 — H .

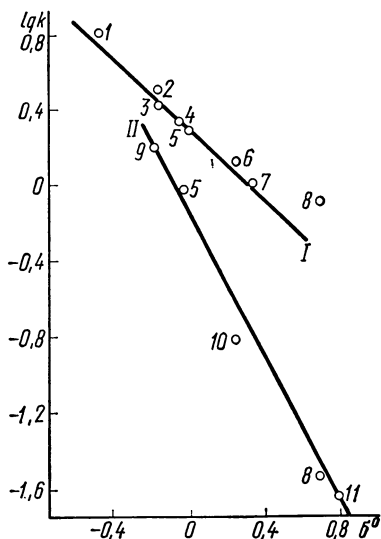


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от σ^o -постоянных Гаммета — Тафта для реакций арилгидразидов (I) и арилгидразидов (II) с фенилизотиоцианатом в бензоле при температуре 25°C :

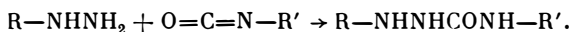
1 — $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$; 2 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 3 — $n\text{-CH}_3$; 4 — $m\text{-CH}_3$; 5 — H ; 6 — $n\text{-Br}$; 7 — $m\text{-Cl}$; 8 — $m\text{-NO}_2$; 9 — $n\text{-CH}_3$; 10 — $n\text{-Cl}$; 11 — $n\text{-NO}_2$.

Реакция подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность дается уравнением (I.4) при взаимодействии натриевых солей аренсульфогидразидов с этиловым эфиром N-метилоксаминовой кислоты и уравнением (I.5) — для реакции натриевой соли *n*-толуолсульфогидраза с этиловыми эфирами N-замещенных оксаминовых кислот:

$$\lg k = -1,96 - 0,52\sigma \quad (r = 0,993), \quad (\text{I.4})$$

$$\lg k = -1,60 + 0,23\sigma \quad (r = 0,996). \quad (\text{I.5})$$

Арилизоцианаты реагируют с производными гидразина по уравнению [23—29]



Ни исходные реагенты, ни образующиеся в ходе реакции продукты (замещенные семикарбазида) не оказывают влияния на скорость взаимодействия производных гидразина с арилизоцианатами. Влияние заместителей различной электронной природы на реакционную способность производных гидразина в реакциях с фенилизотиоцианатом (рис. 2) описывается корреляционным уравнением

(I.6) для арилгидразинов и (I.7) — для арилгидразидов:

$$\lg k = -0,03 - 2,15\sigma^0 \quad (r = 0,994), \quad (I.6)$$

$$\lg k = 0,33 - 0,88\sigma^0 \quad (r = 0,996). \quad (I.7)$$

Последняя реакционная серия менее чувствительна к структурным изменениям ($\rho^0 = -0,88$) по сравнению с арилгидразинами ($\rho^0 = -2,15$). Такое уменьшение чувствительности гидразидов ароматических карбоновых кислот к действию заместителей по сравнению с арилгидразинами связано с электроизолирующим действием CONH-группы [25]. В реакциях фенилизоцианата с гидразидами алифатических карбоновых кислот наблюдается раздельная корреляция для углеводородных радикалов и водорода, с одной стороны, и для электроотрицательных заместителей [26], с другой, — что обусловлено различным механизмом действия заместителей.

Изучение кинетики реакций гидразидов диарилфосфиновых и O,O-диарилфосфорных кислот с фенилизоцианатом показало, что реакционная способность гидразидов диарилфосфиновых кислот изменяется симбатно константам основности исследуемых гидразидов. Эта зависимость описывается уравнениями Бренстеда [27]

$$\lg k = -2,43 + 0,69pK_a \quad (r = 0,996), \quad (I.8)$$

$$\lg k = -7,82 + 2,66pK_a \quad (r = 0,998). \quad (I.9)$$

Влияние заместителей на реакционную способность гидразидов дифенилфосфиновой, O,O-диарилфосфиновой и O,O-диарилтиофосфиновой кислот с использованием констант σ^{Φ} описывается количественно соответствующими уравнениями Гаммета (рис. 3) [27, 28]

$$\lg k = -0,64 - 0,26\Sigma\sigma^{\Phi} \quad (r = 0,995), \quad (I.10)$$

$$\lg k = -0,98 - 1,02\Sigma\sigma^{\Phi} \quad (r = 0,999), \quad (I.11)$$

$$\lg k = -1,14 - 0,68\Sigma\sigma^{\Phi} \quad (r = 0,998). \quad (I.12)$$

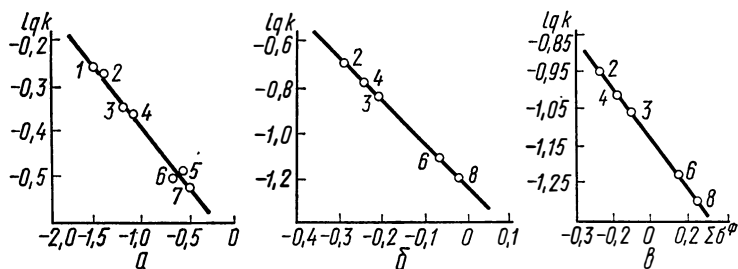


Рис. 3. Зависимость между $\lg k$ и $\Sigma\sigma^{\Phi}$ - постоянными для реакций гидразидов диарилфосфиновых (а), O,O-диарилфосфорных (б) и O,O-диарилтиофосфорных кислот (в) с фенилизоцианатом в бензоле при температуре 25° С:

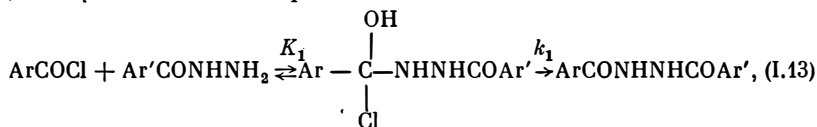
1 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 2 — $n\text{-CH}_3$; 3 — H; 4 — $m\text{-CH}_3$; 5 — $n\text{-Br}$; 6 — $n\text{-Cl}$; 7 — $m\text{-Br}$; 8 — $m\text{-Cl}$.

Влияние заместителей складывается аддитивно. Полученное значение $\rho = -1,02$ для реакций гидразидов О,О-диарилфосфорных кислот по сравнению с $\rho = -0,26$ для реакций гидразидов диарилфосфиновых кислот с фенилизоцианатом указывает на большую чувствительность данной реакционной серии к структурным изменениям в молекуле гидразида, т. е. введение атома кислорода между арильными радикалами и фосфорильной группой, пространственно удаляя заместитель от реакционного центра, приводит не к ослаблению, как следовало ожидать, а к усилению проводимости электронного влияния заместителей на реакционный центр.

Уменьшение величины ρ в реакциях О,О-диарилтиофосфорных кислот с фенилизоцианатом по сравнению с аналогичными реакциями гидразидов О,О-диарилфосфорных кислот обусловлено влиянием атома серы в гидразидах тиофосфорных кислот [27, 28].

Роль структурных факторов

Взаимное влияние заместителей как в молекуле арилгидразида (R_j), так и в молекуле субстрата (R_i) изучено на модельных реакциях арилгидразидов с арилхлорформатами и хлоранггидами ароматических карбоновых кислот [30—32]:



где $\text{Ar} = R_i\text{C}_6\text{H}_4$, $R_i\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$; $\text{Ar}' = R_j\text{C}_6\text{H}_4$. Полученные значения констант скорости k_{ij} указанных реакций описываются семейством линейных корреляционных уравнений для каждой частной реакционной серии

$$\lg k_{ij} = \lg k_{0j} + \rho_j^0 \sigma_i^0, \quad (\text{I.14})$$

$$\lg k_{ij} = \lg k_{i0} + \rho_i^0 \sigma_j^0, \quad (\text{I.15})$$

где k_{0j} и k_{i0} — константы скорости реакций стандартного субстрата ($R_i = \text{H}$) с j -м арилгидразидом и стандартного арилгидразида ($R_j = \text{H}$) с i -м субстратом; ρ_j^0 и ρ_i^0 — параметры чувствительности отдельных реакционных серий к влиянию заместителей R_i и R_j , характеризуемых индукционными постоянными σ_i^0 и σ_j^0 для i -го субстрата и j -го арилгидразида соответственно.

Справедливость уравнений (I.14) и (I.15) иллюстрируется рис. 4 и 5, из которых видно, что чувствительность отдельных реакционных серий к влиянию заместителей R_i в хлоранггидах и R_j в арилгидразидах существенно зависит от структуры заместителей. Об этом же свидетельствуют приведенные в табл. 3 значения параметров ρ_j^0 и ρ_i^0 , вычисленные по уравнениям (I.14) и (I.15).

Следует отметить, что как для реакций арилгидразидов с арилхлорформатами, так и для реакций арилгидразидов с хлоранггид-

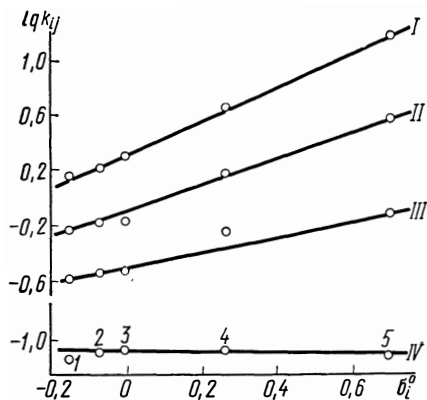


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{ij}$ от σ_i^0 -постоянных Гаммета — Тафта для реакций хлорангидридов $R_iC_6H_4COCl$ (R_i — n - CH_3 (1), m - CH_3 (2), H (3), n -Cl (4), m - NO_2 (5)) с арилгидразидами $R_jC_6H_4CONHNH_2$ (R_j — H (I), m -Cl (II), m - NO_2 (III), 3,5-(NO_2)₂ (IV)).

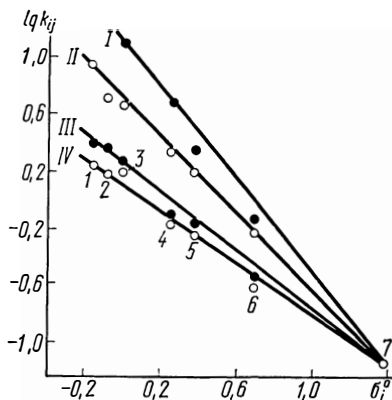


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{ij}$ от σ_j^0 -постоянных Гаммета — Тафта для реакций арилгидразидов $R_jC_6H_4CONHNH_2$ (R_j — n - CH_3 (1), m - CH_3 (2), H (3), n -Br (4), m -Cl (5), m - NO_2 (6), 3,5-(NO_2)₂ (7)) с хлорангидридами $R_iC_6H_4COCl$ (R_i — m - NO_2 (I), n -Cl (II), H (III), n - CH_3 (IV)).

ридами с уменьшением нуклеофильной реакционной способности арилгидразида (введение в его молекулу электроноакцепторных заместителей R_j) чувствительность отдельных реакционных серий к влиянию структуры заместителей R_i в субстрате значительно уменьшается по величине, а для 3,5-динитробензгидразида становится равной нулю. Аналогично с уменьшением реакционной способности субстрата (ослабление электроноакцепторных свойств заместителей R_i) наблюдается заметное уменьшение чувствительности реакций к влиянию заместителей в нуклеофиле.

Таким образом, между реакционной способностью системы (I.13) и ее чувствительностью к структурным влияниям существует симбатная зависимость, наличие которой свидетельствует о проявлении взаимодействия между электронными эффектами заместителей R_i и R_j в ходе реакции. Количественную оценку указанного явления можно осуществить, объединив уравнения (I.14) и (I.15) на основе принципа полилинейности [33] в единое многопараметровое нелинейное уравнение перекрестной корреляции

$$\lg k_{ij} = \lg k_{00} + \rho_{j=0}^0 \sigma_i^0 + \rho_{i=0}^0 \sigma_j^0 + q \sigma_i^0 \sigma_j^0, \quad (I.16)$$

где k_{00} — константа скорости бензоилхлорида с бензоилгидразином; $\rho_{j=0}^0$ и $\rho_{i=0}^0$ — постоянные чувствительности соответствующих стандартных реакционных серий (взаимодействие бензгидразида с хлорангидридами и бензоилхлорида с арилгидразидами соответственно); q — коэффициент при перекрестном члене ($q = \alpha \rho_{i=0}^0 \rho_{j=0}^0$, α — параметр, учитывающий интенсивность указанного взаимодействия).

После обработки результатов кинетических исследований реакций арилгидразидов с арилхлорформатами получено уравнение

$$\lg k_{ij} = (0,104 \pm 0,015) + (0,777 \pm 0,038) \sigma_i^0 + (-1,22 \pm 0,04) \sigma_j^0 + (-0,316 \pm 0,110) \sigma_i^0 \sigma_j^0 \quad (s_{\text{общ}} = 0,011, R = 0,992, N = 30), \quad (I.17)$$

$$\hat{\sigma}_i^0 = -3,86 \pm 0,14, \quad \hat{\sigma}_j^0 = 2,46 \pm 0,15.$$

Для реакций арилгидразидов с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот уравнение перекрестной корреляции имеет вид

$$\lg k_{ij} = (0,318 \pm 0,019) + (1,30 \pm 0,07) \sigma_i^0 + (-1,05 \pm 0,03) \sigma_j^0 + (-1,10 \pm 0,10) \sigma_i^0 \sigma_j^0 \quad (s_{\text{общ}} = 0,014, R = 0,993, N = 32), \quad (I.18)$$

$$\hat{\sigma}_i^0 = -0,95 \pm 0,13, \quad \hat{\sigma}_j^0 = 1,19 \pm 0,17.$$

Статистические показатели и коэффициенты многопараметровой корреляции (R) свидетельствуют о высокой надежности уравнений (I.17) и (I.18), а существенное отличие от нуля коэффициента q , равного $-1,10$, в уравнении (I.18) указывает на значительную по величине интенсивность взаимодействия между структурными эффектами в реакции арилгидразидов с хлорангидридами. Значение параметра α в рассматриваемых реакциях, равное $0,86$, говорит об интенсивном взаимодействии коррелируемых параметров по сравнению с реакциями ариламинов с хлорангидридами ($\alpha = 0,18$) [34] и бромангидридами ($\alpha = 0,24$) [35].

Таблица 3

Параметры уравнений (I.14) и (I.15) для реакций арилгидразидов ($R_jC_6H_4CONHNH_2$) с арилхлорформатами ($R_iC_6H_4OCOCl$) и хлорангидридами ($R_iC_6H_4COCl$) в бензоле при температуре $25^\circ C$.

R_j	Арилхлорформаты				Хлорангидриды			
	$\lg k_{i_0}$	ρ_i^0	r	n	$\lg k_{i_0}$	ρ_i^0	r	n
Уравнение (I.14)								
<i>n</i> -CH ₃	-0,034	-1,159	0,992	6	0,140	-0,938	0,998	7
<i>m</i> -CH ₃	0,056	-1,206	0,991	6	0,216	-0,972	0,997	7
H	0,096	-1,235	0,996	6	0,276	-1,016	0,998	6
<i>n</i> -Cl	0,345	-1,268	0,999	6	0,715	-1,317	0,997	7
<i>n</i> -NO ₂	0,727	-1,485	0,999	6	1,154	-1,673	0,997	5
Уравнение (I.15)								
<i>n</i> -CH ₃	0,261	0,966	0,999	5	0,481	0,491	0,988	4
<i>m</i> -CH ₃	0,182	0,918	0,998	5	0,402	1,372	0,999	4
H	0,166	0,751	0,991	5	0,347	1,260	0,996	5
<i>n</i> -Br	-0,217	0,752	0,997	5	0,059	1,082	0,982	4
<i>m</i> -Cl	-0,384	0,750	0,996	5	0,011	0,856	0,990	5
<i>m</i> -NO ₂	-0,731	0,627	0,996	4	-0,463	0,553	0,989	5
3,5-(NO ₂) ₂	—	—	—	—	-1,118	0	—	5

Наличие перекрестных членов в уравнениях (I.17) и (I.18) позволяет определить значения изопараметрических точек $\hat{\sigma}_i^0$ и $\hat{\sigma}_j^0$ [36]. Из уравнений (I.17) и (I.18) вытекает, что достижение изопараметрической точки по структуре субстрата в обеих рассматриваемых реакционных сериях выходит за границы реальных возможностей. В реакциях арилгидразидов с хлорангидридами достигнута изопараметрическая точка по структуре арилгидразида (реакции с участием 3,5-динитробензгидразида), о чем свидетельствует нулевое значение параметра ρ_j^0 (см. табл. 3), а также нулевой наклон зависимости $\lg k_{ij}$ от σ_j^0 (см. рис. 4). Достижение изопараметрической точки по структуре арилгидразида показано также на рис. 5, где корреляционные прямые в координатах $\lg k_{ij} - \sigma_j^0$ сходятся в узловой изопараметрической точке. Следовательно, в реакциях хлорангидридов с арилгидразидами экспериментально достигнута изопараметрическая точка по структуре арилгидразида.

Результаты корреляционного анализа реакций арилгидразидов с хлорангидридами позволяют высказать некоторые соображения относительно механизма указанных реакций. Для механизма реакций арилгидразидов с арилхлорформиатами и хлорангидридами равновероятны два кинетически малоразличимых варианта. Первый заключается в прямом одностадийном замещении арилгидразидом атома галоида субстрата через образование циклического переходного состояния [9, 30—32]. При рассмотрении приведенных в табл. 3 величин постоянных ρ_i^0 , характеризующих чувствительность реакций к варьированию заместителей R_j в нуклеофиле как меру степени образования связи в переходном состоянии, можно сделать вывод, что возрастание этих постоянных (по абсолютной величине) при переходе к более реакционноспособному субстрату указывает на усиление степени образования связи N—C в переходном состоянии.

Постоянные ρ_j^0 (см. табл. 3) характеризуют соотношение между степенями разрыва и образования связей в переходном состоянии [37]. Понижение величин ρ_j^0 с введением электроноакцепторных заместителей в молекулу арилгидразида свидетельствует об усилении процесса разрыва связи C—Cl по сравнению с образованием связи N—C.

В изопараметрической точке по структуре арилгидразида ($\rho_j^0 = 0$) следует ожидать согласованного механизма образования и разрыва связей в переходном состоянии (в какой степени образуется связь N—C, в такой же степени происходит разрыв связи C—Cl). В изопараметрической точке по структуре субстрата реакционная способность его настолько ослаблена под действием электроноакцепторного заместителя R_i , что образование связи N—C в переходном состоянии должно осуществляться в незначительной мере. Наиболее существенным в этом случае, по-видимому,

следует считать процесс разрыва связи С—Сl, следствием чего является нечувствительность реакционной серии арилгидразидов с хлорангидридами к изменению структуры арилгидразида ($\rho_j^0 = 0$) (см. табл. 3, уравнение I.15).

Изменение поведения параметров ρ_i^0 и ρ_j^0 в реакциях арилгидразидов с хлорангидридами согласуется с постулатом Хэммонда [38], предсказывающим постепенное смещение переходного состояния вдоль координаты реакций в сторону конечных продуктов по мере уменьшения реакционной способности системы; переходное состояние при этом становится более подобным по структуре продуктам реакции.

Второй вариант предусматривает стадийное образование из субстрата и нуклеофила тетраэдрического промежуточного продукта присоединения (реакция (I.13)), последующий распад которого приводит к продуктам реакции. Из уравнения (I.13) следует, что вычисленное по экспериментальным данным эффективное значение ρ_j^0 является сложной величиной, определяемой соотношением $\rho_j^0 = \rho_{K_1} + \rho_{K_2}$. Электроноакцепторные заместители в хлорангидридах способствуют атаке карбонильного углерода аминным азотом, что благоприятствует увеличению K_1 (ρ_{K_1} имеет положительный знак). Влияние указанных заместителей затрудняет разрыв связи С—Сl (ρ_{K_2} является отрицательной величиной).

Положительное значение параметра ρ_j^0 для изученных арилгидразидов (исключая 3,5-динитробензгидразид) свидетельствует о том, что $\rho_{K_1} > \rho_{K_2}$, т. е. чувствительность реакций к влиянию заместителей R_1 в субстрате выше на равновесной стадии образования тетраэдрического промежуточного продукта, особенно для реакций с участием высокореакционных арилгидразидов, чем на стадии распада его на продукты реакции. В реакциях хлорангидридов с 3,5-динитробензгидразидом ($\rho_j^0 = 0$) имеет место равенство $\rho_{K_1} = -\rho_{K_2}$.

На основании данных по кинетике реакций арилгидразидов с хлорангидридами ароматических карбоновых кислот невозможно отдать предпочтение одному из представленных вариантов механизма бимолекулярного замещения у карбонильного атома углерода.

Орто-эффект

Реакции ацилирования гидразидов бензойных кислот с орто-заместителями [39—41] аналогичны схемам, предложенным для пара- и мета-замещенных гидразидов ароматических карбоновых кислот. Для соединений типа $R-C_6H_4-M-Y$ (где R — орто-заместитель, Y — реакционный центр, M — мостиковая группа, состоящая не менее чем из двух атомов), в которых реакционный центр Y достаточно удален посредством мостиковой группы M от заместителя R , влиянием стерического фактора можно пренебречь [42]. В связи с этим к реакционным сериям таких соединений при-

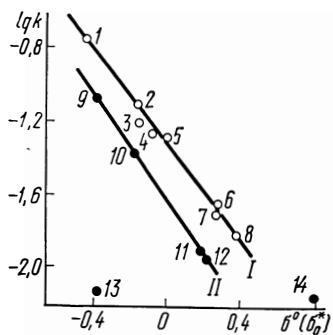
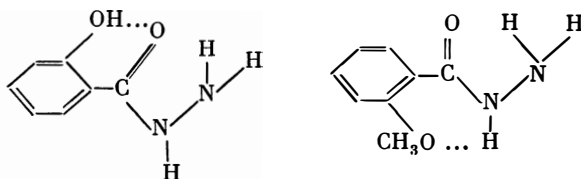


Рис. 6. Зависимость $\lg k$ от σ^0 (σ_0^*)-постоянных Гаммета — Тафта для реакций этилхлорформата с пара-, мета- (I) и орто-замещенными (II) арилгидразидами в бензоле при температуре 25°C :

1 — $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$; 2 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 3 — $n\text{-CH}_3$; 4 — $m\text{-CH}_3$; 5 — H; 6 — $n\text{-Cl}$; 7 — $n\text{-Br}$; 8 — $m\text{-Cl}$; 9 — $o\text{-CH}_3$; 10 — $o\text{-CH}_3$; 11 — $o\text{-Cl}$; 12 — $o\text{-Br}$; 13 — $o\text{-OH}$; 14 — $o\text{-NO}_2$.

менимо уравнение Гаммета с использованием σ -постоянных для пара-заместителей. Значительно лучшая корреляция экспериментальных данных возможна с использованием σ_0^* -постоянных Тафта для орто-заместителей [41]. Результаты кинетических исследований ацилирования орто-замещенных гидразидов бензойных кислот показывают, что при корреляции логарифмов констант скорости с соответствующими σ_0^* (σ^0)-постоянными точки для орто-заместителей, с одной стороны, и пара-, мета-заместителей (включая незамещенное соединение $\text{R}=\text{H}$), с другой — укладываются на две отдельные прямые (рис. 6). Такое же раздвоение корреляционных прямых для заместителей ароматического ядра отмечено и в других реакциях [43].

Изучение ИК-спектров орто-замещенных бензгидразидов [41] позволило сделать вывод о существовании внутримолекулярных водородных связей в гидразидах салициловой и *o*-метоксибензойной кислот, присутствие которых оказывает заметное влияние на



реакционную способность названных соединений, несмотря на близкие по величине константы основности. Пониженная реакционная способность гидразида салициловой кислоты, по-видимому, объясняется тем, что наличие водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы бензольного кольца и атомом кислорода карбонильной группы сопровождается уменьшением подвижности атома водорода иминогруппы. Последнее затрудняет образование циклического переходного состояния, что снижает активность гидразида салициловой кислоты в реакциях с этилхлорформатом.

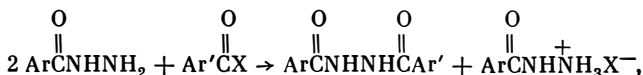
В гидразиде *o*-метоксибензойной кислоты внутримолекулярная водородная связь должна повышать его реакционную способность по сравнению с гидразидом *n*-метоксибензойной кислоты, что согласуется с рис. 6. Это, вероятно, объясняется тем, что в гидразиде *o*-метоксибензойной кислоты осуществляется внутримолекулярный кислород-нуклеофильный катализ подобно катализу в ре-

акциях гидразидов карбоновых кислот со сложными эфирами [44].

Изучена кинетика бензоилирования ряда орто-замещенных фенилгидразидов бензиловой кислоты бензоилхлоридом в бензоле. Кинетические данные хорошо коррелируются с σ_0^* -константами орто-заместителей [45].

Влияние природы уходящих групп

Взаимодействие гидразидов с галогенангидридами карбоновых кислот [13] и галогенформиатами [17] в бензоле описывается уравнением



где $\text{Ar} = \text{RC}_6\text{H}_4-$, $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Скорость ацилирования арилгидразидов фенилгалогенформиатами возрастает с усилением электронодонорных свойств заместителей ароматического ядра в ацилируемом агенте. Между $\lg k$ и σ^0 -постоянными Гаммета—Тафта наблюдается линейная зависимость (рис. 7, а). Количественная оценка влияния заместителей ядра дается корреляционными уравнениями для реакций с участием фенилфторформиата (I.19), фенилхлорформиата (I.20) и фенилбромформиата (I.21):

$$\lg k = -1,16 + 1,45\sigma^0 \quad (r = 0,996), \quad (\text{I.19})$$

$$\lg k = 0,097 - 1,23\sigma^0 \quad (r = 0,998), \quad (\text{I.20})$$

$$\lg k = 0,52 - 1,19\sigma^0 \quad (r = 0,987). \quad (\text{I.21})$$

В этих уравнениях величины ρ^0 значительно ниже аналогичных величин реакций ацилирования ариламинов фенилгалогенформиатами ($\rho^0 \approx 3,0$) [46, 47], что объясняется электроноизолирующим

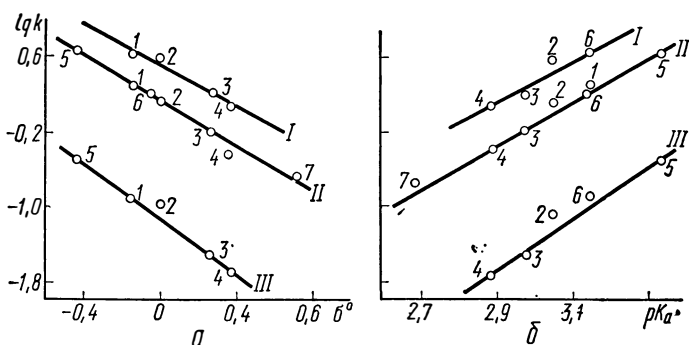


Рис. 7. Зависимость $\lg k$ от σ^0 -постоянных Гаммета — Тафта (а) и pK_a^* (б) для реакций арилгидразидов с фенилбром-(I), фенилхлор-(II) и фенилфторформиатом (III) в бензоле при температуре 25° С:

1 — *n*-CH₃; 2 — H; 3 — *n*-Br; 4 — *m*-Cl; 5 — *n*-(CH₃)₂N; 6 — *m*-CH₃; 7 — *m*-NO₂.

влиянием CONH-группы в молекуле арилгидразида [16]. Значения ρ^0 данных реакций отличаются между собой незначительно, что позволяет предположить одинаковый механизм реакций. Для реакций арилгидразидов с фенилгалогенформатами величины $\lg k$ изменяются пропорционально константам основности арилгидразидов (рис. 7, б). Уравнения Бренстеда для реакций ацилирования арилгидразидов фенилфторформиаом (I.22), фенилхлорформиаом (I.23) и фенилбромформиаом (I.24) имеют вид

$$\lg k = 2,65pK_a - 9,35 \quad (r = 0,972), \quad (I.22)$$

$$\lg k = 2,20pK_a - 6,69 \quad (r = 0,990), \quad (I.23)$$

$$\lg k = 2,45pK_a - 7,03 \quad (r = 0,972). \quad (I.24)$$

Сравнение кинетических данных реакций взаимодействия фенилгалогенформатов с ариламинами [46, 47] и арилгидразидами показывает, что у арилгидразидов реакционная способность намного больше, чем следовало ожидать, исходя из их основности. Высокое значение β -постоянной Бренстеда в уравнениях (I.22) — (I.24) свидетельствует о высокой упорядоченности переходного состояния и о значительной степени образования связи N—C.

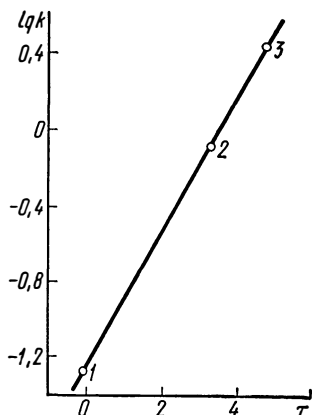
Различия в величинах энергии активации (E_A) и энтропии активации (ΔS^\ddagger) для реакций арилгидразидов с фенилхлорформиаом ($E_A = 8,8$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -30,4$ э. е.) [16] по сравнению с реакциями бензоилирования арилгидразидов ($E_A = 6,6$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -37,6$ э. е.) [6] могут указывать на то, что переходное состояние в реакциях с фенилхлорформиаом является менее жестким. Возможно, это связано с тем, что C_6H_5O -группа в молекуле фенилхлорформиаата оказывает меньшее пространственное воздействие на течение процесса ацилирования, чем фенильная группа в бензоилхлориде. Тот факт, что величина E_A для реакций ацилирования фенилхлорформиаом [16] превышает аналогичную величину в реакциях бензоилирования [6], подтверждает большее проявление роли сопряжения C_6H_5O - и $SOCl$ -групп в фенилхлорформиаате по сравнению с бензоилхлоридом [48].

При возрастании полярности среды (например, при переходе от бензола к нитробензолу) скорость реакций ацилирования фенилгалогенформатами увеличивается в несколько раз [47]. Такое ускорение свидетельствует, по-видимому, о том, что переходное состояние более полярно по сравнению с исходным.

Для фенилгалогенформатов активность уходящей галогенгруппы увеличивается в ряду $F < Cl < Br$. При сопоставлении реакционной способности фенилгалогенформатов наиболее резкое различие наблюдается при сравнении констант скорости фенилфтор- и фенилхлорформатов. Последнее обстоятельство, а также уменьшение прочности связи C—X в указанном направлении [49, 50] служат доказательством того, что отрыв уходящей галогенгруппы осуществляется в определяющей скорости стадии. Подобные результаты получены и для реакций ацилирования аминов

Рис. 8. Зависимость $\lg k$ от τ -постоянных уходящих групп для реакций бензгидразида с фенилгалогенформатами в бензоле при температуре 25° С:

1 — F; 2 — Cl; 3 — Br.



галогенангидридами кислот [50—52]. Однако в отмеченных реакциях влияние уходящей группы более существенно.

Влияние уходящей группы количественно оценивалось по уравнению, предложенному Л. М. Литвиненко и А. Ф. Поповым [49]:

$$\lg k = \lg k_0 + \gamma\tau,$$

где $\lg k$ и $\lg k_0$ — логарифмы констант скорости исследуемой реакционной серии и стандартной соответственно; τ — электронохимическая характеристика уходящей галоген-группы; γ — чувствительность реакционной серии к данному эффекту.

В реакциях фенилгалогенформатов с бензгидразидом зависимость $\lg k - \tau$ (рис. 8) описывается уравнением [17]

$$\lg k = -1,08 + 0,35\tau \quad (r = 0,999). \quad (1.25)$$

Величина γ , равная 0,35, в уравнении (1.25) существенно меньше, чем в других сходных реакционных сериях (табл. 4). Низкое

Таблица 4

Параметры уравнения (1.25) в различных реакционных сериях с уходящей галоген-группой в бензоле при температуре 25° С

Реакционная серия	$\lg k_0$	γ	r
Фенилгалогенформаты с бензгидразидом [17]	-1,08	0,35	0,999
Бензоилгалогениды с феноксиацетгидразидом [17]	3,94	1,01	0,999
<i>n</i> -Толуолсульфогалогениды с диэтиламино [50]	-9,05	1,46	0,999
Бензоилгалогениды с <i>n</i> -анизидином [51]	3,66	1,12	0,999
Бензоилгалогениды с авлином [52]	-4,68	1,09	0,998
Бензоилгалогениды с морфолином* [53]	0,024	1,00	1,000

* В циклогексане.

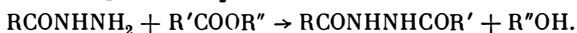
значение γ для реакций фенилгалогенформатов с бензгидразидом свидетельствует о том, что чувствительность этой реакционной серии к влиянию природы уходящей галоген-группы меньше, чем к изменению структуры ароматического ядра в арилхлорформатах ($\rho^0 = 0,77$) [54].

Катализ

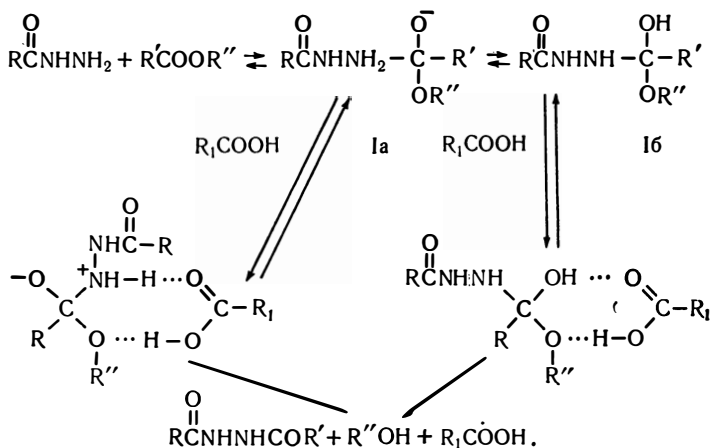
Реакции замещенных гидразина с электрофильными реагентами весьма чувствительны к каталитическому влиянию различных соединений. В роли катализаторов реакций ацилирования замещен-

ных гидразина используются карбоновые кислоты, их амиды, третичные амины, металлоорганические и другие соединения.

Бифункциональный катализ. Реакции гидразидов карбоновых кислот с ангидридами и сложными эфирами протекают по схемам [53—60]



Изучение кинетики этих реакций показало, что скорости процессов ацилирования гидразидов значительно увеличиваются при введении даже небольших количеств карбоновых кислот. Отсутствие катализа 2,4-динитрофенолом (по кислотности равного карбоновым кислотам) дает основание предполагать, что карбоновые кислоты выступают в роли бифункциональных катализаторов [60]; при этом кислота своим электронодонорным и электроноакцепторным центрами благоприятствует распаду промежуточных соединений Ia и Ib по следующей схеме:



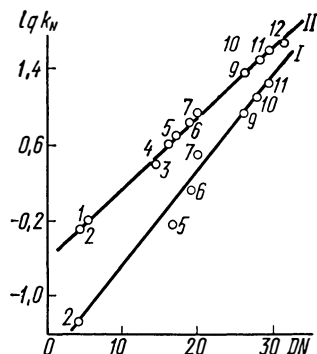
Каталитическая активность карбоновых кислот изменяется симбатно константам их ионизации [57]. Однако тиоуксусная кислота, более сильная по сравнению с уксусной, не обладает каталитическими свойствами ввиду очень слабой способности ее к образованию достаточно прочных водородных связей, что сопровождается понижением скорости реакции.

Между логарифмами каталитических констант скорости реакции гидразида масляной кислоты с ангидридом янтарной кислоты и σ^* -константами Тафта для некоторых карбоновых кислот соблюдается прямолинейная зависимость, описываемая уравнением

$$\lg k = 1,78 + 0,27\sigma^* \quad (r = 0,963).$$

Величина ρ^* , равная 0,27, указывает на малую чувствительность данной реакции к изменениям в химическом строении катализатора [57].

Рис. 9. Зависимость DN катализаторов от $\lg k_N$ реакций тозилгидразина (I) и гидразида дифенилфосфиновой кислоты (II) с фенилизоцианатом при температуре 25°C (нумерация точек соответствует табл. 5).



Кислород-нуклеофильный катализ.

При исследовании реакций гидразидов карбоновых, сульфо- и дифенилфосфиновой кислот со сложными эфирами и изоцианатами установлено, что в присутствии небольших добавок амидов, диоксана, этилацетата, диметилсульфоксида и других донорных соединений значительно повышаются скорости реакций [61—63]. Данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что каталитической активностью обладают соединения, содержащие нуклеофильный атом кислорода.

Анализ свойств исследованных катализаторов показал, что между логарифмами каталитических констант скорости реакций и донорными числами (DN) растворителей наблюдается хорошая корреляция (рис. 9). В. Гугман [64] дает определение донорного числа, характеризующее общую величину взаимодействия растворителя с акцепторной молекулой, включая вклады диполь-дипольного и диполь-ионного взаимодействий, а также эффекта связи; в донорных числах до некоторой степени отражены и пространственные факторы соединений. Донорные числа можно использовать для количественной характеристики активности кислород-нуклеофильных катализаторов. Чем выше донорное число, тем

Таблица 5

Каталитические константы скорости (K_N) реакций замещенных гидразина с фенилизоцианатом в бензоле в присутствии катализаторов при температуре 25°C

№ п. п	Катализатор	DN	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PONHNH}_2$
1	Бензол	0	0	0
2	Нитробензол	4,4	0,04	0,54
3	Ацетонитрил	14,1	—	2,64
4	Метилацетат	16,5	—	4,08
5	Этилацетат	17,1	0,50	4,72
6	Диэтиловый эфир	19,2	1,34	6,60
7	Тетрагидрофуран	20,0	3,05	7,80
8	Диоксан	—	1,77	12,5
9	Диметилформамид	26,0	7,78	23,0
10	Диметилацетамид	27,8	11,6	31,7
11	Диметилсульфоксид	29,8	17,7	40,9
12	Диэтилацетамид	32,2	—	47,9
13	Гексаметилфосфорамид	38,8	35,5	—

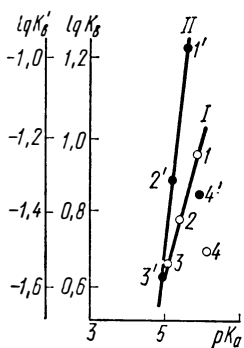


Рис. 10. Зависимость $\rho K'_g$ третичных аминов от $\lg K_g$ для реакций тозилгидразина с фенилизотиоцианатом (I) и $\lg K'_g$ для реакций бензгидразида с 2,4-динитрофениловым эфиром *n*-нитробензойной кислоты (II):

1, 1' — 3-метилпиридин; 2, 2' — пиридин; 3, 3' — хинолин; 4, 4' — 2-метилпиридин.

больше активность донорного катализатора.

Прямые I и II на рис. 9 описываются соответствующими уравнениями

$$\lg K_N = -1,91 + 0,106DN \quad (r = 0,997), \quad (1.26)$$

$$\lg K_N = -0,58 + 0,073DN \quad (r = 0,996). \quad (1.27)$$

Следовательно, донорные растворители оказывают ускоряющее влияние на скорость реакций нуклеофильных реагентов с изоцианатами. Величины $\lg K_N$ коррелируются с донорными числами растворителей, что связано со специфической сольватацией переходного состояния [62, 63].

Катализ органическими основаниями. Реакции сложных эфиров и изоцианатов с замещенными гидразина ускоряются в присутствии небольших добавок пиридиновых оснований (пиридина, 3-метилпиридина, хинолина и др.) [60, 65, 67]. Процесс взаимодействия электрофильных реагентов с гидразидами складывается из двух раздельных потоков — каталитического и некаталитического. Константа скорости суммарной реакции находится в линейной зависимости от концентрации катализатора. Между логарифмами каталитических констант скорости изученных реакций и константами основности пиридиновых оснований наблюдается линейная зависимость (рис. 10). Исключение составляет 2-метилпиридин, что объясняется пространственными эффектами, создаваемыми метильной группой.

При сравнении каталитической активности пиридина в реакциях различных производных гидразина с 2,4-динитрофениловым эфиром *n*-нитробензойной кислоты показано, что каталитические константы скорости возрастают с ускорением некаталитических реакций [60, 65]. Такую же тенденцию имеют и отношения констант скорости каталитических и некаталитических реакций, показывающие изменение интенсивности катализа при варьировании структуры нуклеофильного реагента. Указанные изменения связаны, по-видимому, с механизмом каталитической реакции.

С точки зрения механизма общего основного катализа основание способствует распаду промежуточного соединения либо действует на водородный атом иминогруппы производного гидразина. Последнее приводит к повышению нуклеофильной реакционной способности аминогруппы, что облегчает образование связи с карбонильным атомом углерода в переходном состоянии и возникновение промежуточного соединения, которое затем распадается

на продукты реакции. Подтверждением предполагаемого механизма является отсутствие катализа пиридином в реакциях сложных эфиров с 1,1-дизамещенными гидразина [60, 65], а также резкое понижение каталитической активности третичных аминов, создающих значительные стерические препятствия при образовании переходного состояния, обладающего ароматическим характером.

С другой стороны, не исключена возможность того, что третичные амины в реакциях сложных эфиров с замещенными гидразина могут проявлять каталитическую активность по механизму нуклеофильного катализа, заключающегося в способности пиридиновых оснований образовывать ионные соединения типа N-ацилпиридиния $[R-CO-N^+-] X^-$ с исключительно высокой ацилирующей способностью [60].

Катализ металлоорганическими соединениями. Оловоорганические соединения являются эффективными катализаторами в реакциях гидразидов сульфокислот с изоцианатами [68]. Увеличение скорости реакции тозилгидразина с фенилизотиоанатом обусловлено образованием комплекса гидразид — оловоорганическое соединение. Каталитическая активность различных соединений олова определяется их химическим строением (табл. 6); эффективность катализа увеличивается при переходе от алкилгалогенидов к алкилкарбоксилатам. Увеличение числа метиленовых групп в кислотных остатках катализаторов сопровождается небольшим изменением их активности. Повышение акцепторных свойств оловоорганических соединений приводит к снижению каталитической активности и, вероятно, обусловлено высокой прочностью образующихся комплексов. Алкилзамещенные олова понижают каталитическую активность из-за стерических затруднений в реакциях с участием комплексов гидразидов и оловоорганических соединений. Алкилзамещенные олова по каталитической активности располагаются в следующий ряд: $R_4Sn < R_2SnCl_2 < SnCl_4$. Способность к комплексообразованию увеличивается в данном ряду слева направо.

Таблица 6

Каталитические константы скорости реакций тозилгидразина с фенилизотиоанатом в бензоле в присутствии оловоорганических катализаторов при температуре 25° С

Катализатор	K_b , л ² /моль ² · с	k_b/k_0
Без катализатора	0,0539	—
SnCl ₄	60	1110
(C ₄ H ₉) ₄ Sn	74	1370
(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	94	1740
(C ₄ H ₉) ₂ Sn [COO(CH ₂) ₁₀ CH ₃] ₂	112	2080
Sn [COO(CH ₂) ₆ CH ₃] ₂	123	2280
(C ₄ H ₉) ₂ Sn [COO(CH ₂) ₁₆ CH ₃] ₂	147	2720

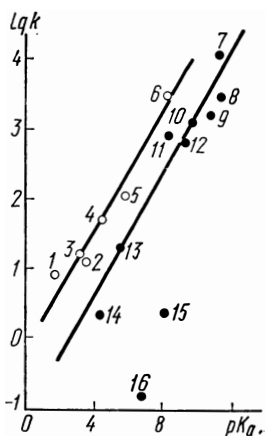


Рис. 11. Зависимость $\lg k$ от pK_a аминов в неката-литической реакции с двуокисью углерода при температуре 10°C :

1 — $\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$; 2 — $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$; 3 — $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$; 4 — CH_3ONH_2 ; 5 — NH_2OH ; 6 — NH_2NH_2 ; 7 — $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; 8 — $(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$; 9 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; 10 — $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$; 11 — $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{NH}_2$; 12 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ — $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$; 14 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 15 — $(\text{CH}_2)_2\text{NH}$; 16 — $\text{CH}=\text{N}$ — $\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}$.

α -Эффект

α -Эффектом называют аномально высокую нуклеофильную реакционную способность соединений, имеющих одну или более неподеленных пар электронов на атоме, смежном (т. е. находящемся в α -положении) с нуклеофильным центром. Такими соединениями являются гидразин и его производные, гидроксил-амин, гидроксамовые кислоты, анионы перекисей, гипохлорит-ион и т. д. Их называют α -нуклеофилами [69], а иногда — гипернуклеофилами [70]. α -Эффект обнаруживает себя как значительное положительное отклонение от зависимости, описываемой уравнением Бренстеда [19, 71]

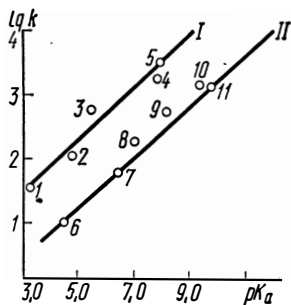
$$\lg k = pK_a + C.$$

Известны случаи отдельной корреляции на графике Бренстеда для α -нуклеофилов и аминов, не проявляющих α -эффект (рис. 11, 12) [72, 73]. Интерес к выяснению и установлению причин аномальной реакционной способности α -нуклеофилов привел к многочисленным исследованиям реакций различных типов, в том числе реакций при насыщенном и ненасыщенном углеродном атоме [74], у атомов азота, фосфора, серы, перекисного кислорода [75—78].

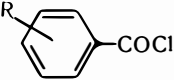
К настоящему времени накоплен значительный по объему материал об α -эффекте в реакциях гидразина и его производных (табл. 7). Аномально высокую активность гидразин и его производные проявляют во многих реакциях, которые можно разбить на несколько больших групп. Во-первых, это многочисленные реакции нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода (реакции с карбоновыми кислотами и их эфирами, со сложными эфирами фосфорных и сульфокислот, с ангидридами и галогенангидридами карбоновых и хлоругольных кислот), а также у атомов фосфора и серы.

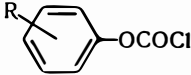
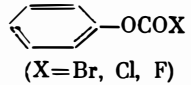
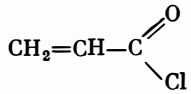
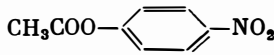
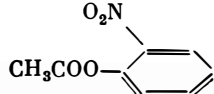
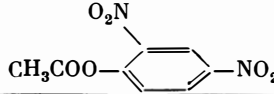
Рис. 12. Зависимость $\lg k$ от pK_a в реакциях ма-лахитового зеленого с α -нуклеофилами (I) и реагентами, не проявляющими α -эффекта (II):

1 — семикарбазид; 2 — метоксиамин; 3 — фенилгидразин; 4 — метилгидразин; 5 — гидразин; 6 — трифтор-этиламин; 7 — этиловый эфир глицина; 8 — глицил-глицин; 9 — глицин; 10 — этилендиамин; 11 — этил-амин в воде при 30°C .

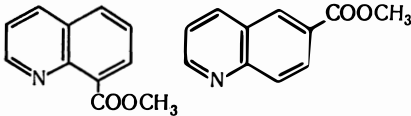
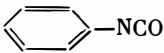
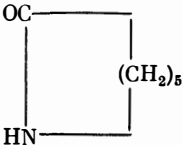


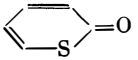
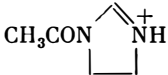
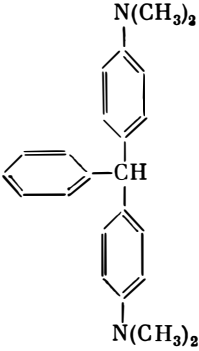
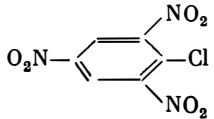
Проявление α -эффекта в реакциях производных гидразина $R-NHNH_2$ с различными субстратами

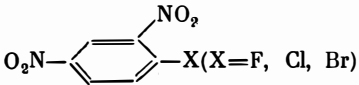
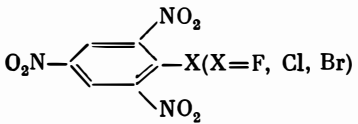
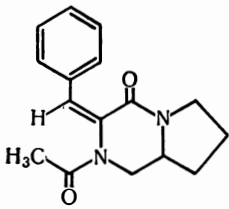
Субстрат	R				
	H	Alk или Ar	AlkCO или ArCO	(Ar) ₂ PO или (ArO) ₂ PO; (Ar) ₂ PS или (ArO) ₂ PS	ArSO ₂
CH ₃ COOH	Ледяная уксусная кислота, 25° C [1]	—	—	—	—
RCOOH или HOOC—R—COOH	—	—	m-Крезол, 120—180° C [2—4]	—	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \text{R}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	—	—	Бензол, 25—55° C [55—58]	—	—
	—	—	Бензол, 10—55° C [11—14, 30, 31]	—	—
AlkCOCl	Вода, 25° C [79]	—	Бензол, 25—55° C [15, 16]	—	—

Субстрат	R				
	H	Alk или Ag	AlkCO или AgCO	(Ag) ₂ PO или (AgO) ₂ PO; (Ag) ₂ PS или (AgO) ₂ PS	AgSO ₂
	—	Бензол, 10—40° C [9]	Бензол, 25—55° C [16, 30, 32, 54]	—	Бензол, 25° C [67]
 (X=Br, Cl, F)	—	—	Бензол, 25° C [16, 17]	—	—
	—	—	—	—	Нитробензол, 25° C [80]
	Вода, 30° C [81]	Вода, 30° C [82]	—	—	—
	Вода, 30° C [81]	—	—	—	—
	Вода, 30° C [81]	Вода, 25° C [83]	Вода, 25° C [83]	—	—

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NO}_2 \\ \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \end{array}$	—	Бензол, 55° С [60]	Бензол, 55° С [44, 60, 65]	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	—	—	Диметил- формамид, 100—140° С [59, 66]	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	—	—	Бензиловый спирт, 90—110° С [84]		
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OPO}_3$	Вода, 30° С [81]	—	—	—	—
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSO}_3$	Вода, 30° С [81]	—	—	—	—
$\text{CH}_3\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	Вода, 30° С [81, 82]	—	—	—	—

Субстрат	R				
	H	Алк или Ag	AlkCO или AgCO	(Ag) ₂ PO или (AgO) ₂ PO; (Ag) ₂ PS или (AgO) ₂ PS	AgSO ₂
$\text{CH}_3\text{CON}^+\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—OCH}_3$	Вода, 30° C [81]	—	—	—	—
	Вода, 30° C [81]	—	—	—	—
AlkNCO	Диоксан, 30° C [85]	—	Бензол, 15—35° C [23, 24, 26]	—	—
	Диоксан, 30° C [85]	Бензол, 15—35° C [23—25]	Бензол, 15—35° C [23, 24, 26]	Бензол, 25—55° C [27—29, 63]	Бензол, 25° C [67, 68]
	—	<i>м</i> -Крезол, 160—270° C; декалин, 160—270° C [87—89]	<i>м</i> -Крезол, 160—270° C; декалин, 160—270° C [87, 89]	—	—

	Вода, 30° C [73]	—	—	—	—
	Вода, 30° C [90]	—	—	—	—
	Вода, 30° C [81, 83, 73]	Вода, 30° C [73]	Вода, 30° C [73]	—	—
	Вода, 30° C [81]	—	—	Бензол, 25—55° C. [10]	—

Субстрат	R				
	H	Alk или Ar	ArCO или ArCO	(Ar) ₂ PO или (ArO) ₂ PO; (Ar) ₂ PS или (ArO) ₂ PS	ArSO ₂
	Вода, 30° C [73, 81]	—	—	—	—
	Вода, 30° C [81]	—	—	—	—
	Вода, 30° C [81]	—	—	—	—
ICH ₂ CONH ₂	Вода, 30° C [81]	—	—	—	—
C ₂ H ₅ NO ₂	Вода, 30° C [91]	—	—	—	—

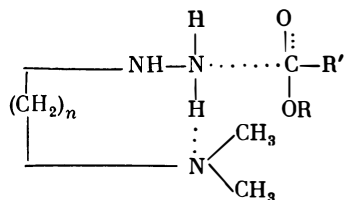
Во-вторых, это реакции нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода (взаимодействие с пикрилгалогенидами, малахитовым зеленым, 2,4-динитрогалогенбензолами). В-третьих, это реакции нуклеофильного присоединения (взаимодействие с изоцианатами, ϵ -капролактамом, δ -тиовалеролактоном). Кроме того, отмечена аномальная реакционная способность гидразина при взаимодействии с комплексными соединениями платины (II) и октаэдрическим катионом *трис*-(ацетилацетоната) кремния (IV) [75].

Причины проявления α -эффекта. Возможные причины α -эффекта можно сформулировать в виде следующих положений [75, 76]: дестабилизация основного состояния нуклеофила, стабилизация переходного состояния, уменьшенная сольватация α -нуклеофилов, стабилизация продуктов реакции, поляризуемость переходного состояния и некоторые другие факторы.

α -Эффект производных гидразина может быть обусловлен различием свободных энергий основного состояния исходных реагентов и продуктов реакции [80, 81, 92]. Энергия основного состояния повышается вследствие электростатического отталкивания электронов смежных электроотрицательных атомов [81], что подтверждается фотоэлектронной и ЯМР-спектроскопией замещенных гидразинов [93, 94].

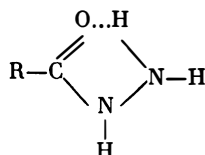
Отталкивание электронных пар смежных электроотрицательных атомов уменьшается при образовании продукта реакции или промежуточного соединения (интермедиата), поскольку одна пара участвует в образовании ковалентной связи. В переходном состоянии электростатическое отталкивание между неподеленными парами электронов атома азота уменьшается вследствие понижения заряда на атоме азота аминогруппы, неподеленная пара электронов которой участвует в сопряжении с новой связью, стабилизируя тем самым переходное состояние [95]. Кроме того, такое сопряжение является, по-видимому, причиной повышения электронной проводимости мостиковой NH-группы монозамещенных гидразинов в реакциях с карбонилсодержащими субстратами ($Z_{NH} \simeq 1$) [20]. Повышение энергии основного состояния содействует снижению энергии активации, что приводит к увеличению констант скорости. Однако отталкивание неподеленных электронных пар должно повысить основность производных гидразина. Такое параллельное увеличение констант скорости и основности, вероятно, не должно вызвать заметного несоответствия между основностью и реакционной способностью.

Стабилизация переходного состояния может быть обусловлена [96] внутримолекулярным общим основным катализом, внутримолекулярным общим кислотным катализом и резонансным взаимодействием. Константы скорости 2-диметиламиноэтилгидразина и 3-диметиламинопропилгидразина в реакциях с фенилацетатом примерно в 1000 раз выше, чем следовало ожидать, исходя из их основности, что обусловлено внутримолекулярным общим основ-



В пользу существования такого катализа свидетельствует и то, что константа скорости реакции зависит от концентрации диметиламиногруппы в виде свободного основания [97].

Повышенную реакционную способность гидразидов карбоновых кислот в реакциях с фенилизоцианатом, фенилхлорформиатом, этилхлорформиатом, бензоилхлоридом и сложными эфирами можно объяснить также внутримолекулярным общим основным катализом, осуществляемым за счет образования внутримолекулярной водородной связи

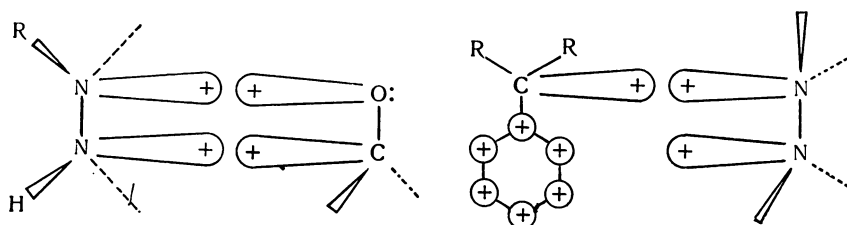


Возможность образования внутримолекулярной водородной связи такого типа подтверждена сдвигом частот валентных колебаний $\nu_{C=O}$ и ν_{N-H} в ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот [98, 99], измерениями дипольных моментов [100] и исследованиями электронной структуры гидразидной группировки полуэмпирическим ППДП/2 методом [101]. Замена атома кислорода карбонильной группы менее электроотрицательной серой повышает основность аминогруппы, что препятствует образованию внутримолекулярной водородной связи. Последнее является наиболее вероятной причиной понижения реакционной способности тиобензгидразида [15, 60]. У феноксикарбонилгидразина, в котором не обнаружена внутримолекулярная водородная связь [98], меньшая реакционная способность по сравнению с бензгидразидом, несмотря на близкие значения констант основности [15, 26]. Однако исходя из концепции внутримолекулярного общего основного катализа нельзя объяснить меньшую реакционную способность 1-метил-1-бензгидразида в реакциях с этилхлорформиатом [15], фенилхлорформиатом [102] и сложными эфирами [60], а также 1-этилзамещенных гидразидов фосфорных кислот с фенилизоцианатом [27—30] и фенилтиоизоцианатом [103]. Не ясна причина отсутствия повышенной активности производных гидразина в реакциях с пикрилхлоридом [8, 10], хотя здесь может иметь место внутримолекулярный общий основной катализ, поскольку N-алкильные группы, по-видимому, не влияют на его проявление [97].

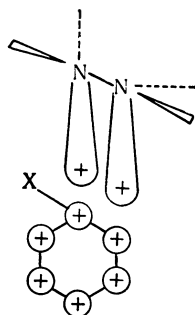
Высокая активность гидразина в реакциях с эфирами 4-(2'-ацетоксифенил)имидазола, 6-ацетоксихинолина и 8-ацетокси-

хинолина обусловлена тем, что соседняя имидазольная группа способствует высокой скорости взаимодействия реагентов, выступая в роли внутримолекулярного общего основного катализатора. В этих же условиях фенилацетат реагирует с гидразином в 40 раз медленнее по сравнению с 6-ацетоксихинолином [104].

При объяснении α -эффекта, основанного на орбитальном взаимодействии в переходном состоянии, принимается во внимание то обстоятельство, что α -эффект наблюдается только для субстратов с π -орбиталями, и намного лучше истолковывается увеличение реакционной способности, чем предсказывалось на основании стабильности продуктов реакции [106]. С помощью такого подхода показано, что при присоединении гидразина к карбонильной группе возникает шестизлектронное ароматическое переходное состояние

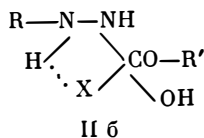
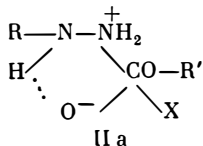


Проявление α -эффекта в реакциях присоединения α -нуклеофилов к малахитовому зеленому [80—82] можно объяснить образованием переходного состояния, обладающего ароматическим характером. Если рассматривать малахитовый зеленый как замещенный бензил-катион, то его можно представить в виде переходного состояния, включающего десять электронов, вследствие чего система приобретает ароматический характер [105]. Переходное состояние в реакциях ароматического нуклеофильного замещения можно проиллюстрировать схемой

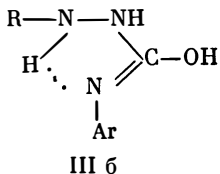
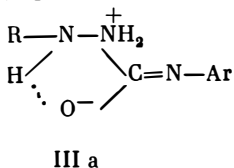


α -Эффект монозамещенных гидразина в реакциях с карбонилсодержащими субстратами обусловлен образованием переходного состояния ароматического характера за счет водородной связи между атомом кислорода (или другим электроотрицательным

атомом) и атомом водорода иминогруппы, а также новой связи: атом углерода субстрата — аминогруппа нуклеофила. Переходное состояние для реакций монозамещенных гидразина имеет вид



для реакций с бензоилхлоридом [31], фенилхлорформиатом [32], сложными эфирами [60] и



для реакций с фенилизоцианатом [23—29].

Образованию состояний (II, III) способствует расположение в одной плоскости атома водорода иминогруппы и неподеленной пары электронов аминного азота [95]. К тому же переходное состояние ароматического характера благоприятствует полному сдвигу электронной пары от нуклеофильного центра и является энергетически более выгодным. Возможность образования переходного состояния (II а, II б) при взаимодействии гидразидов карбоновых кислот с арилхлорформиатами и бензоилхлоридами подтверждается также результатами перекрестного корреляционного анализа [30—32]. О наличии переходных состояний (II, III) в реакциях монозамещенных гидразина с карбонилсодержащими субстратами свидетельствуют кинетические данные реакций с 1,1-дизамещенными гидразина. Замена атома водорода иминогруппы алкильным радикалом исключает возможность существования переходного состояния ароматического характера, что приводит к уменьшению реакционной способности 1,1-дизамещенных гидразина [102, 103].

Таким образом, α -эффект производных гидразина проявляется при взаимодействии с субстратами, содержащими π -орбитали; переходные состояния этих реакций обладают ароматическим характером и включают ($4n + 2$) электронов.

В реакциях гидразина и его замещенных с пикрилхлоридом в силу специфики нуклеофильного замещения у ароматически связанного углеродного атома образование переходного состояния (II, III) невозможно; механизм таких реакций включает промежуточные соединения хиноидного типа. Вероятно, это служит основной причиной низкой реакционной способности производных гидразина в реакциях с пикрилхлоридом [6—10, 103].

Сольватация не оказывает существенного влияния на проявление α -эффекта, но и ее следует учитывать [106, 107]. Считается, что α -нуклеофилы имеют пониженную сольватацию по сравнению с

Таблица 8

Константы скорости реакций фенилизотиоцианата с некоторыми нуклеофильными реагентами в различных растворителях при температуре 25° С

Растворитель	<i>DN</i>	Гидразид дифенилфосфиновой кислоты [63]	Тозилгидразин [61]	<i>n</i> -Толуидин [62]
Гексаметилфосфортриамид	38,8	—	—	0,4360
Пиридин	33,1	8,84	—	—
Диэтилацетамид	32,2	7,11	—	—
Диметилсульфоксид	29,8	7,24	3,57	0,1640
Диметилформамид	26,6	4,90	1,64	0,0601
Диметилацетамид	27,8	5,50	1,88	0,0784
Тетрагидрофуран	20,0	3,00	1,25	—
Диоксан	—	2,74	0,92	—
Диэтиловый эфир	19,2	2,63	0,72	0,0347
Этилацетат	17,1	2,14	—	0,0315
Ацетонитрил	14,1	1,72	—	—
Метилацетат	16,5	2,07	—	—
Нитробензол	4,4	0,73	0,16	0,0069
Бензол	0	0,45	0,054	0,0039

нуклеофилами сходного строения, но не проявляющими α -эффекта. Однако данный вопрос недостаточно изучен, поскольку истолкование эффектов сольватации плохо укладывается в рамки общепринятых концепций [74]. Кроме того, сольватация является одним из дестабилизирующих факторов, которые должны изменять как основность, так и нуклеофильную реакционную способность соединений [108].

В реакциях фенилизотиоцианата с некоторыми производными гидразина установлена симбатная зависимость логарифмов констант скорости и донорных чисел (*DN*) растворителей, описываемая для реакций с гидразидом дифенилфосфиновой кислоты [63] уравнением

$$\lg k = -0,29 + 0,037DN \quad (r = 0,997), \quad (1.23)$$

а для реакций с тозилгидразином [109] — уравнением

$$\lg k = -1,12 + 0,049DN \quad (r = 0,987). \quad (1.29)$$

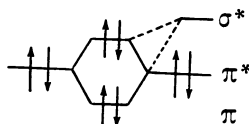
Каталитическая активность растворителей существенно зависит от их строения и, как видно из табл. 8, увеличивается с повышением донорного числа.

Донорные растворители могут сольватировать исходный гидразид, переходное состояние и субстрат [185]. Каталитическая активность диметилформамида, диоксана и пиридина в реакциях тозилгидразина и гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом и пикрилхлоридом свидетельствует о том, что сольватация субстрата не играет существенной роли, а различное влияние этих растворителей, по-видимому, будет результатом сольватации исходного или переходного состояния. Примерно одинаковая

эффективность катализа донорными растворителями в реакциях гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизоцианатом и пикрилхлоридом, а также отсутствие катализа в реакциях 1-этил-1-дифенилфосфинилгидразина и 1-метил-1-тозилгидразина [63, 109] указывает на то, что сольватация затрагивает атом водорода иминогруппы исходного гидразина. Следовательно, ускоряющее влияние донорных растворителей в реакциях фенилизоцианата с гидразидами кислот фосфора и сульфокислот связано, вероятно, со специфической сольватацией аминогруппы переходного состояния, так как эффективность катализа зависит от строения субстрата и нуклеофила.

Установлена симбатная зависимость между термодинамической стабильностью продуктов реакции и отклонениями от зависимости реакционная способность — основность для реакций *n*-нитрофенилацетата со спиртами, перекисями, аминами, гидразинами и гидроксиламинами [110]. Однако наблюдаемые отклонения показывают, что подобная корреляция не является общей, особенно при сравнении различных реагирующих атомов. Большое значение имеет термодинамическая стабилизация продуктов реакции при взаимодействии гидразина и метоксиамина с малахитовым зеленым [80—82], а также в других реакционных сериях [111—113].

В работе [114] предлагается объяснение высокой активности нуклеофилов с неподеленной парой электронов у α -атома на основе теории реакций, контролируемых зарядами и расположением граничных орбиталей (т. е. высшими заполненной и незаполненной) реагентов. Изменение свободной энергии в ходе реакции нуклеофила и субстрата описывается уравнением, первый член которого представляет электростатическое взаимодействие зарядов реагентов, второй — появление ковалентной связи в переходном состоянии [115]. Неподеленная пара электронов в гидразине, гидроксиламине, дисульфидах и ClO^- -ионе имеет такую ориентацию относительно пары электронов, реагирующей с электрофилом с образованием ковалентной связи, что вызывает расщепление орбиталей. Последнее увеличивает энергию высшего заполненного уровня, что, в свою очередь, вызывает также изменения в физических свойствах α -нуклеофила (в потенциале ионизации, редокс-потенциале, полярности) [116]. Заполненная π^* -орбиталь сильнее взаимо-



действует с «электронной» орбиталью (σ^*), чем невозмущенные электроны простого нуклеофила, что обуславливает повышенную реакционную способность нуклеофила [117].

Рассмотрим связь между предложенным объяснением α -эффекта и взаимодействием типа кислота — основание в рамках уравне-

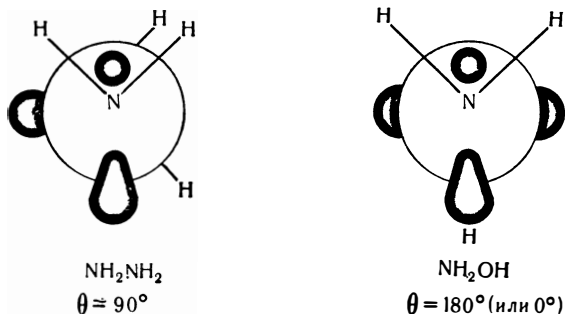
$$\lg k/k_0 = \alpha E + \beta H,$$

где α — способность субстрата акцептировать электроны и давать ковалентную связь; β — доступность субстрата к координации [70]. Для α -нуклеофилов $\alpha > 0$, $\beta > 0$ в отличие от нуклеофилов, не проявляющих аномальной реакционной способности ($\alpha = 0$, $\beta \approx 1$). При таком подходе отношение α/β становится мерой контроля хода реакции: если величина α/β велика, то протекание реакции контролируется граничными молекулярными орбиталями; при малых ее значениях ход реакции зависит от зарядов реагентов, связывая α -эффект с величинами редокс-потенциалов. Если последнее предположение верно, то следует ожидать, что гидразин должен окисляться легче аммиака, а значение редокс-потенциала должно быть большим из-за более высокого уровня высшей заполненной орбитали E_n^* . Действительно, экспериментальные данные подтверждают теоретические предпосылки: значение редокс-потенциала для гидразина выше, чем для аммиака [116].

Участие в реакции анионного нуклеофила сопровождается уменьшением взаимодействия $p, \pi - p, \pi$ -электронных орбиталей, поскольку одна из этих орбиталей образует σ -связь. Взаимодействие $p, \pi - \sigma$ -орбиталей в целом меньше по сравнению с $p, \pi - p, \pi$, что влечет за собой увеличение реакционной способности. Таким образом, положительный α -эффект вызывается уменьшением интеграла перекрывания орбиталей, содержащих неподеленные электронные пары в ходе химических реакций. Такое определение аномальной реакционной способности позволяет разделить нуклеофилы на две категории [116]:

1. Ионные нуклеофилы (ROO^- , ClO^-) со значительным $p, \pi - p, \pi$ -взаимодействием в основном состоянии обладают высоким значением энергии отталкивания. Для них должна наблюдаться повышенная активность при взаимодействии как с насыщенными, так и с ненасыщенными субстратами.

2. Конформация нуклеофилов типа NH_2NH_2 и NH_2OH сводит к



минимуму $p, \pi - p, \pi$ (или $sp^3 - sp^3$)-отталкивание в основном состоянии; орбитальное расщепление при этом равно нулю [116].

Конформация основного состояния и ротационные барьеры таких нуклеофилов подробно исследованы и хорошо подтверждают изложенное выше правило проявления положительного α -эффекта.

Количественная оценка α -эффекта. Наряду с качественными описаниями α -эффекта следует остановиться на его количественной оценке. Величину α -эффекта, т. е. степень повышения нуклеофильной реакционной способности, можно оценить соотношением констант скоростей одинаковых по основности нуклеофилов и реагентов, не проявляющих α -эффекта (эталон сравнения). Тогда величина α -эффекта существенно изменяется в зависимости от структуры нуклеофильного реагента, взятого как эталон сравнения. С этой целью чаще всего используются ион НО^- , аммиак, глицин и глицин-глицин [118]. Поскольку основность гидразина (pK_a 8,11) почти одинакова с глицин-глицином (pK_a 8,25) и глицинамидом (pK_a 8,10), то авторы работы [81] предлагают использовать соотношение констант скоростей $k_{\text{гидразин}}/k_{\text{глицин-глицин}}$ или $k_{\text{гидразин}}/k_{\text{глицинамид}}$ для количественной оценки α -эффекта. В реакциях ацилирования производных гидразина относительная величина α -эффекта оценивалась отношением констант бензгидразида и анилина при взаимодействии с одним и тем же субстратом (бензоилхлоридом, бензойным ангидридом, этилхлорформиатом и фенилизоцианатом) [119].

Наиболее корректным при оценке α -эффекта производных гидразина является соотношение констант скоростей исследуемого α -нуклеофила и первичного амина такой же основности [103, 120]. В табл. 9 приведена количественная оценка α -эффекта с использованием в некоторых случаях теоретических констант скорости, вычисленных по уравнению Бренстеда, для реакций ариламинов с фенилхлорформиатом [120], фенилизоцианатом [103], бензоилхлоридом [120] и пикрилхлоридом [103]. По чувствительности к α -эффекту исследованные субстраты располагаются в сле-

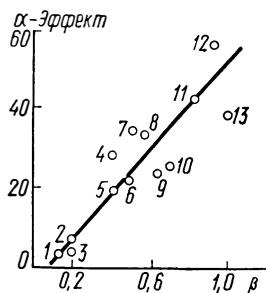
Таблица 9

Оценка α -эффекта в реакционных сериях замещенных гидразина

Производное гидразина	Фенилизоцианат	Фенилтиоизоцианат	Фенилхлорформиат	Пикрилхлорид
$\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$	235	—	80	0
$\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	42	—	0	0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Alk})\text{NH}_2$	95	—	29	0
AlkCONHNH_2	3600	—	—	—
$\text{RC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$	20 000	—	192	3
$\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHNH}_2$	—	—	62	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PONHNH}_2$	2772	331	—	32
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	565	173	—	37
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PONHNH}_2$	1783	204	—	8
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PON}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	83	64	—	7
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSNHNH}_2$	967	182	—	10
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$	158	110	—	8

Рис. 13. Зависимость степени проявления α -эффекта от величины β -постоянной в уравнении Бренстеда для реакций с различными субстратами в воде при температуре 30° С:

1 — *n*-нитрофенилфосфат; 2 — *n*-нитрофенилсульфат; 3 — йодистый метил; 4 — малахитовый зеленый; 5 — 2,4-динитрофторбензол; 6 — 2,4-динитроидбензол; 7 — 2,4-динитрохлорбензол; 8 — 2,4-динитрофенилацетат; 9 — пикрилхлорид; 10 — 8-ацетоксихинолин; 11 — *n*-нитрофенилацетат; 12 — 6-ацетоксихинолин; 13 — фенилацетат.



дующий ряд: фенилизоцианат > бензоилхлорид > фенилтиоизоцианат > фенилхлорформиат > пикрилхлорид. В реакциях с участием гидразидов кислот фосфора наибольшим по величине α -эффектом обладают реакции нуклеофильного присоединения; 1-этилазамещенные этих соединений в тех же условиях показывают в 5—20 раз меньший α -эффект (см. табл. 9).

Многими авторами [73, 81, 83] высказывалось предположение о непосредственной связи α -эффекта и β -постоянной в уравнении Бренстеда и приводилась количественная зависимость степени проявления α -эффекта от величины β -постоянной (рис. 13) [81]. Однако для реакций производных гидразина [103, 120] корреляция этого типа характеризуется значительным разбросом точек, поскольку константы основности и константы скорости реакций измерялись в различных растворителях.

Имеются данные о реакциях, в которых гидразин не обладает повышенной реакционной способностью. Так, если α -эффект проявляется при взаимодействии *n*-нитрофенилацетата с гидразином и метилгидразином, то в случае 1,1-диметилгидразина он не обнаружен [91]. Показано [121, 122] отсутствие α -эффекта в процессе депротонирования *трет*-бутилмалононитрила (все точки, включая гидразин, гидроксилламин, метоксиламин, перекисные анионы, укладываются на общую прямую зависимости Бренстеда) [121, 122]. α -Эффект не установлен при взаимодействии 2,4-динитрохлорбензола с гидразином и метоксиламином [123], пикрилхлорида с арилгидразинами и гидразидами карбоновых кислот [120], 1-алкил-1-арилгидразинами [102]. Он проявляется в реакциях гидразина, гидроксилламина и других нуклеофилов с йодистым метилом в метаноле [73, 74], однако не отмечена аномальная активность этого субстрата в реакциях с гидразином, гидроксилламином, а также с их 1-метилпроизводными в водной среде [124].

Электронная проводимость мостиковых групп

В ароматических производных гидразина реакционный центр (аминогруппа) отделен от ароматического ядра различными мостиковыми группами. Мерой количественной оценки проводимости электронных влияний мостиковыми группами служит коэффициент проводимости ($Z = \rho_M / \rho_{Ст}$, где ρ_M и $\rho_{Ст}$ — константы чувствительности в уравнении Гаммета—Тафта для мостиковой и стандартной

серий соответственно) [125]. В табл. 10 представлены рассчитанные коэффициенты проводимости мостиковых групп.

Коэффициент проводимости мостиковой NH-группы в реакциях арилгидразинов с фенилизоцианатом ($Z_{NH} = 0,98$) [25], *n*-толуолсульфобромидом ($Z_{NH} = 0,90$) [95] и фенилхлорформиатом ($Z_{NH} = 0,93$) [9] мало отличается от единицы, т. е. практически не является изолятором электронных влияний, хотя пространственно удаляет заместитель от реакционного центра. Коэффициент Z_{NH} , вычисленный по результатам кинетических измерений реакций арилгидразинов с пикрилхлоридом ($Z_{NH} = 0,60$) [9], меньше единицы и близок к величине, полученной по данным диссоциации арилгидразиниевых ионов ($Z_{NH} = 0,42$) [127] и частот валентных колебаний N—H аминогруппы в ИК-спектрах арилгидразинов ($Z_{NH} = 0,56$) [95]. Подобный характер высокой проводимости электронных влияний мостиковым гетероатомом известен как положительный мостиковый эффект (ПМЭ) [133].

Высокая проводимость электронных влияний мостиковой иминогруппой в арилгидразинах не является свойством молекулярной системы как таковой. В арилгидразинах передача влияния заместителя к реакционному центру имеет комбинированный характер, заключающийся в *p*, *π*-взаимодействии мостикового гетероатома с арильным радикалом и индукционным взаимодействии с реакционным центром [95]. Такой характер проводимости реализуется в системах двухъядерных ароматических аминов с мостиковым гетероатомом, но, очевидно, будет недостаточным для реализации ПМЭ в арилгидразинах [133]. Вследствие взаимного отталкивания неподеленных пар *p*-электронов NH- и NH₂-групп, расположенных под углом 90—100°, в фенилгидразине отсутствует сопряжение между неподеленными парами электронов атома азота, наличие которого могло послужить причиной высокой проводимости электронных влияний мостиковой иминогруппой [95]. Отталкивание неподеленных электронных пар является основным видом взаимодействия между атомами азота и в производных гидразина. Следовательно, высокая проводимость электронных влияний мостиковой иминогруппой в арилгидразинах определяется кинетическими факторами, проявляясь в реакциях производных гидразина с соединениями, содержащими карбонильную или аналогичную ей группировку (см. табл. 10).

На основании кинетических данных реакций 1-этил-1-арилгидразинов с фенилхлорформиатом, фенилизоцианатом и пикрилхлоридом оценена проводимость электронных влияний заместителей ароматического ядра мостиковой N (C₂H₅)-группой (см. табл. 10). Коэффициенты проводимости N (C₂H₅)-группы в 1-этил-1-арилгидразинах и арилгидразинах близки по величине [102]. Такое же значение проводимости мостиковой N (C₂H₅)-группой получено на основании измерений величин констант основности (см. табл. 10). Высокая проводимость N (C₂H₅)-группы в 1-этил-1-арилгидразинах обусловлена резонансным взаимодействием непо-

Оценка коэффициентов проводимости (Z) мостиковых групп

Стандартная реакционная серия	Мостиковая реакционная серия	Условия реакции	Z
Мостиковая группа —NH—			
$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+$, $\rho = -2,77$ [126]	$\text{ArNHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNHNH}_2 + \text{H}^+$, $\rho^0 = -1,17$ [127]	Вода, 25°С	0,42
$\text{ArNH}_2 + \text{PicrCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHPicr}$, $\rho^0 = -5,21$ [128]	$\text{ArNHNH}_2 + \text{PicrCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHNHPicr}$, $\rho^0 = -3,14$ [9]	Бензол, 25°С	0,60
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHOCOC}_6\text{H}_5$, $\rho^0 = -3,22$ [21]	$\text{ArNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHNHOCOC}_6\text{H}_5$, $\rho^0 = -2,98$ [9]	Бензол, 25°С	0,93
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHCONHC}_6\text{H}_5$, $\rho = -2,19$ [29]	$\text{ArNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHNHCONHC}_6\text{H}_5$, $\rho = -2,02$ [9]	Бензол, 25°С	0,92
$\text{ArCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$, $\rho = 0,52$ [129]	$\text{ArNHCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{ArNHCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$, $\rho = 0,30$ [129]	Вода, 25°С	0,59
$\text{R-NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{R-NH}_2 + \text{H}^+$, $\rho = 3,23$ [129]	$\text{R-NHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{RNHNH}_2 + \text{H}^+$, $\rho = 2,36$ [129]	Вода, 25°С	0,73
$\text{ArCH}_2\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{NH}_2 + \text{H}^+$, $\rho = 1,05$ [130]	$\text{ArCH}_2\text{NHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{NHNH}_2 + \text{H}^+$, $\rho = 0,88$ [130]	Вода, 25°С	0,84
Частоты валентных антисимметричных колебаний N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$) в ариламинах, $\rho = 40$ [131]	Частоты валентных антисимметричных колебаний N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$) в арилгидразинах, $\rho = 22,4$ [95]	CCl_4 , 25°С	0,56

Стандартная реакционная серия	Мостиковая реакционная серия	Условия реакции	z
Мостиковая группа $-N(C_2H_5)-$			
$ArNH_2 + C_6H_5OCOCl \xrightarrow{-HCl} ArNHOCOC_6H_5,$ $\rho = -3,22$ [21]	$ArN(C_2H_5)NH_2 + C_6H_5OCOCl \xrightarrow{-HCl} \rightarrow ArN(C_2H_5)NHOCOC_6H_5,$ $\rho^0 = -3,84$ [102]	Бензол, 25° С	1,19
$ArNH_2 + C_6H_5NCO \rightarrow ArNHCONHC_6H_5,$ $\rho = -2,19$ [29]	$ArN(C_2H_5)NH_2 + C_6H_5NCO \rightarrow \rightarrow ArN(C_2H_5)NHCONHC_6H_5,$ $\rho = -2,12$ [102]	Бензол, 25° С	0,97
$ArNH_2 + PicrCl \xrightarrow{-HCl} ArNHPicr,$ $\rho^0 = -5,21$ [128]	$ArN(C_2H_5)NH_2 + PicrCl \xrightarrow{-HCl} \rightarrow ArN(C_2H_5)NHPicr,$ $\rho^0 = -4,08$ [102]	Бензол, 25° С	0,78
$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+.$ $\rho = -2,77$ [126]	$ArN(C_2H_5)NH_3^+ \rightleftharpoons ArN(C_2H_5)NH_2 + H^+,$ $\rho^0 = -4,61$ [102]	Вода, 25° С	1,66
Мостиковая группа $-CONH-$			
$ArNH_3^+ \rightleftharpoons ArNH_2 + H^+,$ $\rho = -2,77$ [126]	$ArCONHNNH_3^+ \rightleftharpoons ArCONHNNH_2 + H^+,$ $\rho^0 = 0,52$ [98]	Вода, 25° С	0,19
$AlkNH_3^+ \rightleftharpoons AlkNH_2 + H^+.$ $\rho^* = -3,14$ [98]	$AlkCONHNNH_3^+ \rightleftharpoons AlkCONHNNH_2 + H^+,$ $\rho^* = -0,61$ [98]	Вода, 25° С	0,28
$ArNH_2 + PicrCl \xrightarrow{-HCl} \rightarrow ArNHPicr.$ $\rho = -4,79$ [128]	$ArCONHNNH_2 + PicrCl \xrightarrow{-HCl} \rightarrow ArCONHNNHPicr.$ $\rho = -1,32$ [8]	Бензол, 25° С	0,28

$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -3,22 \text{ [20]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \rightarrow \text{ArCONHNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -1,25 \text{ [16]}$	Бензол, 25° С	0,39
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -3,41 \text{ [34]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArCONHNHCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -1,02 \text{ [31]}$	Бензол, 25° С	0,30
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -2,19 \text{ [29]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArCONHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -0,77 \text{ [26]}$	Бензол, 25° С	0,35
$\text{ArNH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{ArNHCOCH}_3,$ $\rho = -2,38 \text{ [132]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{ArCONHNHCOCH}_3,$ $\rho = -1,05 \text{ [56]}$	Бензол, 25° С	0,44
<p>Частоты валентных антисимметричных колебаний N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$) в ариламинах,</p> $\rho^0 = 40 \text{ [131]}$	<p>Частоты валентных антисимметричных колебаний N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$) в арилгидразидах,</p> $\rho^0 = 9 \text{ [98]}$	CCl ₄ , 25° С	0,23
<p>Частоты валентных симметричных колебаний N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$) в ариламинах,</p> $\rho^0 = 23 \text{ [131]}$	<p>Частоты валентных симметричных колебаний N—H ($\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$) в арилгидразидах,</p> $\rho^0 = 7 \text{ [98]}$	CCl ₄ , 25° С	0,30

Стандартная реакционная серия	Мостиновая реакционная серия	Условия реакции	z
Мостиновая группа —CO—			
$\text{ArNHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNHNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho^0 = -1,17 \text{ [127]}$	$\text{ArCONHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArCONHNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho^0 = -0,52 \text{ [98]}$	Вода, 25° С	0,44
$\text{ArNHNH}_2 + \text{PicrCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHNHPicr},$ $\rho^0 = -3,14 \text{ [9]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + \text{PicrCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArCONHNHPicr},$ $\rho^0 = -1,32 \text{ [8]}$	Бензол, 25° С	0,42
$\text{ArNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -2,15 \text{ [25]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArCONHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -0,88 \text{ [25]}$	Бензол, 25° С	0,41
$\text{ArNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -2,98 \text{ [9]}$	$\text{ArCONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \rightarrow \text{ArCONHNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -1,25 \text{ [32]}$	Бензол, 25° С	0,42
Мостиновая группа —SO ₂ NH—			
$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho = -2,77 \text{ [126]}$	$\text{ArSO}_2\text{NHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArSO}_2\text{NHNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho^0 = -1,20 \text{ [20]}$	Вода, 25° С	0,43
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -3,22 \text{ [20]}$	$\text{ArSO}_2\text{NHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \rightarrow \text{ArSO}_2\text{NHNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -1,20 \text{ [20]}$	Бензол, 25° С	0,40

Мостиковая группа $-\text{SO}_2-$

$\text{ArNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -2,98$ [9]	$\text{ArSO}_2\text{NHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArSO}_2\text{NHNHOCOC}_6\text{H}_5,$ $\rho^0 = -1,20$ [20]	Бензол, 25° С	0,40
$\text{ArNHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNHNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho^0 = -1,17$ [127]	$\text{ArSO}_2\text{NHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArSO}_2\text{NHNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho^0 = -1,21$ [20]	Вода, 25° С	1,03

Мостиковая группа $-\text{PONH}-$

$\text{ArNH}_2 + \text{PicrCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ArNHPicr},$ $\rho = -4,79$ [128]	$\text{Ar}_2\text{PONHNH}_2 + \text{PicrCl} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{Ar}_2\text{PONHNHPicr},$ $\rho = -0,32$ [10]	Бензол, 25° С	0,07
$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho = -2,77$ [126]	$\text{Ar}_2\text{PONHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{Ar}_2\text{PONHNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho = -0,37$ [10]	50%-ный водный этанол	0,13
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -2,19$ [29]	$\text{Ar}_2\text{PONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{Ar}_2\text{PONHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -0,26$ [27]	Бензол, 25° С	0,12

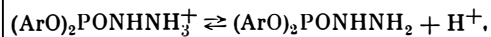
Мостиковая группа $\begin{matrix} -\text{O} \\ \diagup \\ -\text{O} \end{matrix} \text{PONH}-$

$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -2,19$ [29]	$(\text{ArO})_2\text{PONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow (\text{ArO})_2\text{PONHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -1,02$ [27]	Бензол, 25° С	0,47
---	---	------------------	------

Стандартная реакционная серия	Мостиковая реакционная серия	Условия реакции	z
Мостиковая группа $\begin{array}{c} -O \\ \diagup \\ -O \end{array} \rangle \text{PSNH}-$			
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -2,19$ [29]	$(\text{ArO})_2\text{PSNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{ArO})_2\text{PSNHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -0,67$ [28]	Бензол, 25° С	0,31
$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho = -2,77$ [126]	$(\text{ArO})_2\text{PSNHNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{ArO})_2\text{PSNHNH}_2,$ $\rho = -0,33$ [29]	50%-ный водный этанол	0,12
Мостиковая группа $\begin{array}{c} -O \\ \diagup \\ -O \end{array} \rangle \text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5)$			
$\text{ArNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -2,19$ [29]	$(\text{ArO})_2\text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{ArO})_2\text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -0,81$ [29]	Бензол, 25° С	0,37
$\text{ArNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{ArNH}_2 + \text{H}^+,$ $\rho = -2,77$ [126]	$(\text{ArO})_2\text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons (\text{ArO})_2\text{PSN}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}^+.$ $\rho = -0,40$ [29]	50%-ный водный этанол, 25° С	0,15
Мостиковая группа $\begin{array}{c} -O \\ \diagup \\ -O \end{array} \rangle \text{PO}-$			
$\text{ArNHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow \text{ArNHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -2,02$ [25]	$(\text{ArO})_2\text{PONHNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO} \rightarrow$ $\rightarrow (\text{ArO})_2\text{PONHNHCONHC}_6\text{H}_5,$ $\rho = -1,02$ [27]	Бензол, 25° С	0,50



$$\rho = -1,17 \text{ [127]}$$

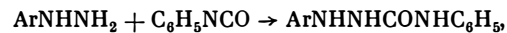


$$\rho = -0,37 \text{ [27]}$$

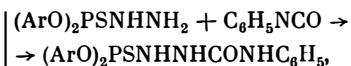
50%-ный
водный
этанол

0,31

Мостиковая группа $\begin{array}{c} -\text{O} \\ \diagup \\ \text{PS}- \\ \diagdown \\ -\text{O} \end{array}$



$$\rho = -2,02 \text{ [25]}$$

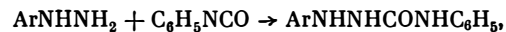


$$\rho = -0,67 \text{ [28]}$$

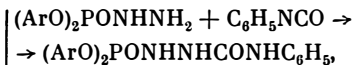
Бензол,
25°С

0,33

Мостиковая группа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$



$$\rho = -2,02 \text{ [24]}$$

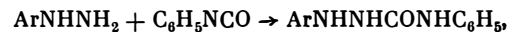


$$\rho = -1,02 \text{ [27]}$$

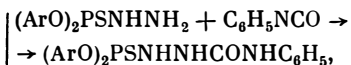
Бензол,
25°С

0,50

Мостиковая группа $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$



$$\rho = -2,02 \text{ [2,25]}$$



$$\rho = -0,67 \text{ [28]}$$

Бензол,
25°С

0,33

деленной пары p -электронов атома азота с π -системой ароматического ядра и возникающим на этом атоме азота π -электронным зарядом. Подобно арилгидразинам [134] величина такого заряда в молекулярной системе 1-этил-1-фенилгидразина является важным фактором, влияющим на реакционную способность и электронную проводимость. Если передающая способность молекулярной системы определяется разностью электронных эффектов заместителей, а ее величина зависит не столько от значения заряда на мостиковом гетероатоме, но и от его изменений, вызванных введением заместителей, то можно ожидать, что существенные изменения величины заряда повлекут за собой возрастание передающей способности мостиковой группы [134]. Квантовохимические расчеты соответствующих моделей фенилгидразина подтверждают это предположение [95]. Экспериментально такая ситуация реализуется в молекулярной системе 1-метил-1-фенилгидразина, передающая способность которой возрастает почти вдвое по сравнению с фенилгидразином [135]. Аналогичный эффект проявляется, по-видимому, и для молекулярной системы 1-этил-1-фенилгидразина (см. табл. 10).

Следует отметить, что коэффициент электронной проводимости карбонильной группой для рассматриваемых реакционных серий совпадает с литературными данными [136]. Коэффициент проводимости SO_2 -группы оценивался только полуколичественно [137]. На основании кинетических данных реакций гидразидов арилсульфокислот с фенилхлорформиатом коэффициент проводимости для SO_2 -группы равен 0,40 и по величине близок к Z_{CO} (см. табл. 10).

Рассматривая проводимость электронных влияний мостиковой CONH -группой, необходимо указать на противоречивость литературных данных. По значению коэффициента проводимости мостиковой CONH -группой реакционные серии можно разделить на две группы. К первой относятся реакционные серии, характеризующиеся «нормальным» коэффициентом проводимости. Это — сдвиги частот валентных колебаний N—H в ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот, диссоциация сопряженных кислот алкил- и арилгидразидов, а также реакции гидразидов ароматических карбоновых кислот с пикрилхлоридом. Среднее значение коэффициента проводимости CONH -группой составляет $0,24 \pm 0,04$ (см. табл. 10), что согласуется с величиной коэффициента проводимости CONH -группы, равной 0,19, вычисленной по уравнению [136]

$$Z_{\text{CONH}} = Z_{\text{NH}} Z_{\text{CO}}. \quad (1.30)$$

Во вторую группу входят серии со значением Z_{CONH} , превышающим почти в два раза «нормальный» коэффициент проводимости ($Z_{\text{CONH}} = 0,42 \pm 0,01$). К ним относятся реакции гидразидов карбоновых кислот с бензоилхлоридом, уксусным ангидридом, фенилизоцианатом и фенилхлорформиатом. Например, величина Z_{CONH} , вычисленная по данным кинетических исследований реакций арилгидразидов с бензоилхлоридом [31], уксусным ангидридом

[26] и фенилизотиоцианатом [26], равна $0,40 \pm 0,02$, что совпадает с кинетическими данными реакций арилгидразидов с фенилхлорформиадом ($Z_{\text{CONH}} = 0,39$) [16].

Высокая проводимость CONH-группы связана с отсутствием изолирующего влияния NH-группы. Коэффициент проводимости NH-группы близок к единице, поэтому электроизолирующие свойства CONH-группы определяются карбонильной группой. По кинетическим данным реакций пикрилхлорида с арилгидразидами [8], аминокпроизводных бензанилида [138], диссоциации арилгидразиниевых ионов в воде [127], а также согласно частот валентных колебаний N—H в ИК-спектрах ариламинов и арилгидразидов [98. 131] $Z_{\text{CONH}} = 0,25 \pm 0,04$, что соответствует литературным данным [136].

Подобно гидразидам карбоновых и сульфокислот низкие значения постоянных ρ для реакционных серий гидразидов кислот фосфора также свидетельствуют об ослаблении электронного влияния заместителей ядра через мостиковые группы различного строения (см. табл. 10). Электроизолирующее влияние фосфорильной группы $> \text{PONH}$ обусловлено, по-видимому, ее электрофильными свойствами, что вызвано: 1) отрицательным индукционным эффектом группы в целом и связано с отрицательным индукционным эффектом фенильных радикалов, а не атома фосфора; 2) сопряжением π -электронов бензольного ядра с d -орбиталями атома фосфора; 3) слабым сопряжением неподеленной пары электронов фосфора с π -электронами бензольного ядра [139]. О меньшей способности к прямому полярному сопряжению с реакционным центром свидетельствуют низкое значение резонансной константы дифенилфосфинильной группы, а также пониженная способность фосфорильной группы к передаче электронных эффектов заместителей в реакциях ионизации арилфосфоновых кислот [140].

Для вычисления величин коэффициентов проводимости O_2PONH - и PONH -групп в качестве мостиковой реакционной серии использовано взаимодействие гидразидов O, O -диарилфосфорных ($\rho = -1,02$) [27] и диарилфосфиновых кислот ($\rho = -0,26$) [27] с фенилизотиоцианатом в бензоле при температуре 25°C . За стандартную реакционную серию принята реакция ариламинов с фенилизотиоцианатом, проведенная в тех же условиях ($\rho = -2,19$) [29]. Вычисленные по этим данным величины Z для O_2PONH - и PONH -групп составляют 0,47 и 0,12 соответственно (см. табл. 10). Очевидно, введение атома кислорода между ароматическими радикалами и фосфорильной группой пространственно удаляет заместитель от реакционного центра. Однако это приводит не к ослаблению, как следовало ожидать, а к усилению проводимости электронного влияния заместителей на реакционный центр. Вероятно, введение атома кислорода вследствие $d, \pi - p, \pi$ -сопряжения неподеленной пары электронов с d -орбиталями фосфора увеличивает эффект прямого полярного сопряжения заместителей с фосфорильной группой. По-видимому, сопряжение свободной пары электронов

атома кислорода с ароматическим кольцом повышает роль индукционного эффекта.

Замена атома кислорода менее электроотрицательным, но большим по объему атомом серы в гидразидах O, O-диарилфосфорных кислот несколько ухудшает перекрывание *p*- и *π*-электронов кислородного атома эфирного остатка с *d*-орбиталями фосфора и уменьшает эффект прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром. Возможно, понижение проводимости электронных влияний в гидразидах O, O-диарилтиофосфорных кислот связано с тонким различием в механизме реакции.

Для оценки проводимости $>O_2PSN(C_2H_5)$ - и $>O_2PSNH$ -групп в качестве мостиковых серий использованы реакции 1-этилгидразидов O, O-диарилтиофосфорных кислот ($\rho = -0,81$) [29] и гидразидов O, O-диарилтиофосфорных кислот ($\rho = -0,67$) [28] с фенилизоцианатом. Вычисленная по этим данным величина *Z* для $>O_2PSN(C_2H_5)$ - и $>O_2PSNH$ -групп равна 0,37 и 0,31 соответственно (см. табл. 10). Однако по данным диссоциации ариламинов в 50 %-ном растворе этанола в воде ($\rho = -2,76$) [126], 1-этилгидразидов O, O-диарилтиофосфорных кислот ($\rho = -0,40$) [29] и гидразидов O, O-диарилтиофосфорных кислот ($\rho = -0,33$) [29] величины *Z* для $>O_2PSN(C_2H_5)$ - и $>O_2PSNH$ -групп составляют 0,15 и 0,12.

Этильная группа, обладающая электронодонорными свойствами, повышает способность атома азота к электронодонорному сопряжению и таким образом несколько увеличивает интенсивность электронного взаимодействия заместителей и реакционных центров. Приведенные результаты указывают на то, что реакции 1-этилгидразидов O, O-диарилтиофосфорных кислот с фенилизоцианатом характеризуются повышенной электронной проводимостью. Следовательно, высокая проводимость мостиковых групп не является свойством их молекулярной системы, а обусловлена, очевидно, факторами, определяющими активность этих нуклеофилов в реакциях с изоцианатами.

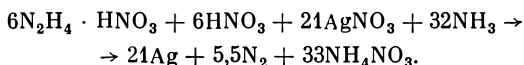
С целью определения величин $Z_{P=O}$ и $Z_{P=S}$ в качестве стандартной серии выбрана реакция арилгидразидов с фенилизоцианатом в бензоле при температуре 25° С ($\rho = -2,02$) [25]. Принято, что величина Z_{NH} практически равна единице [20]. К мостиковым реакционным системам относятся реакции фенилизоцианата с гидразидами O, O-диарилфосфорных кислот ($\rho = -1,02$) [27] и гидразидами O, O-диарилтиофосфорных кислот ($\rho = -0,67$) [28]. Исходя из этих данных $Z_{P=O} = 0,50$, а $Z_{P=S} = 0,33$ (табл. 10).

Окислительно-восстановительные системы

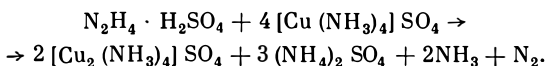
Гидразин и его соединения служат энергичными восстановителями, что с успехом используется для препаративных целей в неорганической и органической химии. В химическом анализе восстановительные свойства гидразина широко применяются для

определения некоторых элементов, а также для прямых и обратных титриметрических определений многих веществ [141—144].

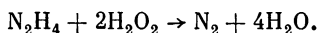
I группа. Золото (III) восстанавливается раствором $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ до металлического золота в слабкокислой среде при повышенной температуре. Серебро (I) окисляет $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ в растворах, содержащих 5—35% KOH и ионы NH_4^+ в количествах, необходимых для образования аммиачного комплекса серебра. Нитрат серебра в аммиачном растворе (в избытке) взаимодействует с раствором гидразина, свободном от хлоридов, с образованием металлического серебра [141]:



При газоволюметрических определениях гидразина широко используются соли меди (II) [141]. Окисление происходит в избытке аммиачного раствора сульфата меди:

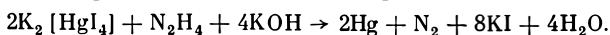


Кинетика каталитического окисления гидразина перекисью водорода прослежена по накоплению азота, образующегося по реакции [145]

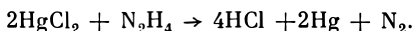


Катализатором являются соли меди (II). Механизм реакции включает образование комплекса ($Cu^{2+} - N_2H_4$), взаимодействующего далее с H_2O_2 . Реакция имеет первый порядок по концентрации H_2O_2 и катализатора; концентрация гидразина не влияет на скорость реакции. Высокая каталитическая эффективность солей меди (II) позволяет проводить реакции при комнатной температуре.

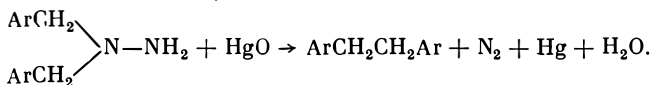
II группа. Йодидный (или бромидный) комплекс ртути восстанавливается гидразином в щелочной среде:



Восстановление тетраиодидного комплекса ртути лучше проводить в 22—33%-ном растворе KOH, а тетрабромидного комплекса — в среде 0,7—5%-ного KOH [143]. Соли ртути (II) в уксуснокислом растворе восстанавливаются до металлической ртути с выделением азота [141]:



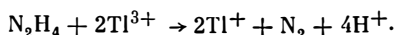
Окисление 1,1-дibenzoилгидразинов желтой окисью ртути приводит к образованию азота и соответствующих углеводов [146]:



Реакция проводится в водном или абсолютном спирте, реже в CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , эфире, бутаноле и диметилсульфоксиде. Окисление 1,1-дibenzoилгидразинов проходит настолько гладко,

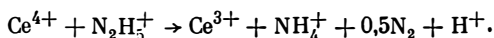
что данная реакция используется в препаративных целях для синтеза производных дибензила (реакция Буша—Вайсса).

III группа. Таллий (III) количественно окисляет сульфат гидразина до азота в среде слабой серной кислоты [141]:

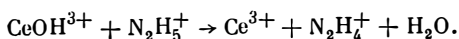


Добавление Na_2SO_4 ведет к заметному ускорению реакции. Реакция ингибируется ионами Cl^- .

III группа. Лантаноиды. Титриметрическим и спектрофотометрическим методами изучена реакция восстановления Ce^{4+} гидразином в растворах серной кислоты [147]. Продуктами реакции кроме Ce^{3+} являются азот и аммиак (при $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 9$ н.), азот — при $[\text{H}_2\text{SO}_4] \geq 9$ н. Реакция восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+} ускоряется ионами Mn^{2+} , ионы H^+ и HSO_4^- замедляют реакцию. Предложен и обсужден механизм реакции, включающий образование радикалов $\text{N}_2\text{H}_3^{\cdot}$, которые, превращаясь либо в $\text{N}_4\text{H}_6^{\cdot}$, либо в $\text{N}_2\text{H}_2^{\cdot}$, дают в конечном итоге аммиак и азот или азот соответственно. Стехиометрическое соотношение реагентов N_2H_4 — Ce^{4+} меняется в зависимости от концентрации кислоты от 1 (для 0,05 н. H_2SO_4) до 4 (для 10—12 н. H_2SO_4). При более чем трехкратном избытке гидразина по отношению к Ce^{4+} в среде HClO_4 при 25° С взаимодействие реагентов описывается уравнением [148]



Определяющей скоростью стадией является реакция

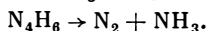
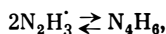
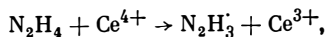


В заключительных быстрых стадиях ион N_2H_4^+ димеризуется и разлагается на NH_4^+ и N_2 , а при избытке Ce^{4+} окисляется, далее, до N_2 . Считается, что взаимодействие ионов Ce^{4+} и N_2H_5^+ протекает значительно медленнее, чем ионов CeOH^{3+} и N_2H_5^+ .

Восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} является реакцией первого порядка как по отношению к восстановителю, так и к окислителю. Реакции Ce^{4+} с гидразином во всех случаях проходят по механизму одноэлектронного переноса, причем на промежуточных стадиях образуются соединения гидразина типа N_xH_y [149], а именно: N_2H_3 , N_3H_3 , N_3H_5 , N_4H_6 , N_6H_4 и др. Состав их зависит от pH среды и молярного соотношения исходных реагентов. Для увеличения скорости окисления гидразина применяют катализаторы — соединения марганца (III), хрома (III), иридия (III), ванадия (V) и молибдена (VI). В присутствии соединений иридия (III) порядок реакции повышается с увеличением концентрации катализатора, что обусловлено, по-видимому, образованием полиядерных соединений иридия в растворе [150].

Окисление гидразина сульфатом церия в кислом растворе ускоряется соединениями ванадия (V) [151]. Механизм реакции окис-

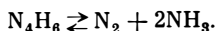
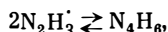
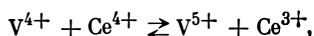
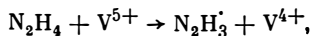
ления гидразина в отсутствии соединений ванадия можно изобразить так:



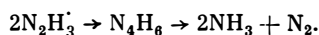
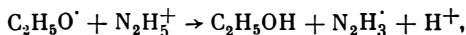
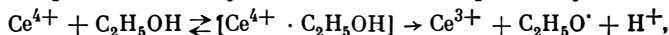
Скорость реакции описывается выражением

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{N}_2\text{H}_4][\text{Ce}^{4+}].$$

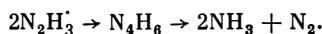
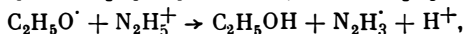
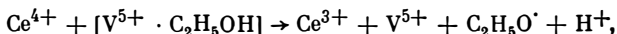
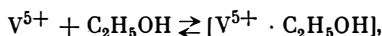
Каталитическое окисление гидразина сульфатом церия в присутствии V^{4+} можно записать в виде



Исследовано влияние $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на каталитические свойства V^{5+} в реакции Ce^{4+} с избытком N_2H_4 в серной кислоте при температуре 25°C [152]. Порядок реакции не зависит от концентрации восстановителя, а скорость ее — от концентрации катализатора. В ходе реакции образуется комплекс Ce^{4+} с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1 : 1, распад которого является определяющей скоростью стадией. Механизм реакции в отсутствии катализатора следующий:

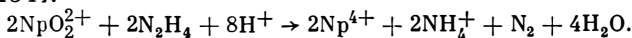


В присутствии катализатора V^{5+} реакция протекает через такие стадии:



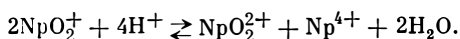
Как видно из представленных схем, каталитическая реакция окисления гидразина отличается от некаталитического процесса только стадией образования комплекса спирт — катализатор с последующим его взаимодействием с Ce^{4+} .

III группа. Актиноиды. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика восстановления Np^{5+} гидразином в растворах HClO_4 ($\mu = 5,0$ при $62-92^\circ\text{C}$) [153] и $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$ ($\mu = 4,0$ при $50-96^\circ\text{C}$) [154]:



Порядок реакции относительно Np^{5+} зависит от концентрации гидразина. Так, в среде HClO_4 при $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,01 \div 0,05$ н. порядок

реакции второй, при $[N_2H_4] = 1,0$ н. порядок реакции первый [153] и нулевой в смеси $HNO_3 + NaNO_3$ [154]. Последнее указывает на заметный вклад реакции диспропорционирования Np^{5+} :



Скорость реакции диспропорционирования Np^{5+} выражается уравнением

$$-\frac{d[Np^{5+}]}{dt} = 2k [Np^{5+}]^2 [H^+]^2$$

($k = 0,081$ л³/моль³ · мин при $\mu = 5,0$ и $92^\circ C$), а скорость реакции восстановления Np^{5+} гидразином без учета диспропорционирования — уравнением [153]

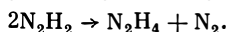
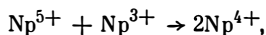
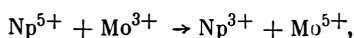
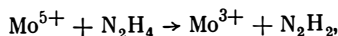
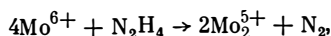
$$-\frac{d[Np^{5+}]}{dt} = k [Np^{5+}] [N_2H_4] [H^+]^3,$$

($k = 0,00058$ л⁴/моль⁴ · мин при $\mu = 5,0$ и $92^\circ C$).

Восстановление Np^{5+} гидразином в растворе $HClO_4 + NaClO_4$ катализируется ионами Mo^{6+} . Скорость каталитической реакции рассчитывается из уравнения [155, 156]

$$-\frac{d[Np^{5+}]}{dt} = k [N_2H_4]^{0,5} [Mo^{6+}]^{0,75}$$

($k = 0,150$ моль^{-0,25}/мин при $\mu = 2$ и $73^\circ C$). Возможный механизм реакции включает несколько стадий [156]:

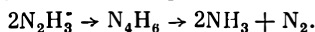
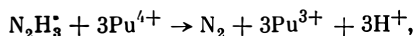
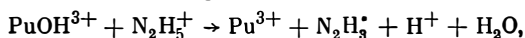
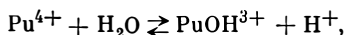


Вторая реакция является лимитирующей скоростью стадией.

Скорость реакции восстановления Pu^{4+} гидразином в растворе $HNO_3 + NaNO_3$ при $\mu = 2$ в интервале температур $40-70^\circ C$ описывается уравнением [157]

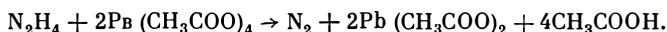
$$-\frac{d[Pu^{4+}]}{dt} = \frac{k [Pu^{4+}] [N_2H_4]}{K + [H^+]},$$

где K — константа гидролиза. С повышением ионной силы раствора k увеличивается. Восстановление Pu^{4+} гидразином включает стадии

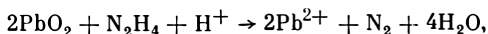


Скорость определяющей стадией является реакция взаимодействия PuOH^{3+} и N_2H_5^+ . При низкой концентрации гидразина и высокой температуре наряду с реакцией между Pu^{4+} и N_2H_4 имеет место диспропорционирование ионов Pu^{4+} , что необходимо учитывать при обработке кинетических данных.

IV группа. Из элементов этой группы в качестве окислителя гидразина известен свинец (IV), применяемый в виде ацетата [143]:

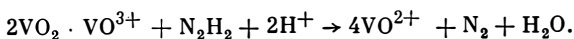
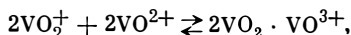
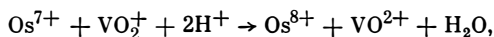
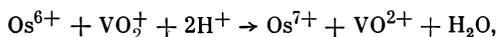
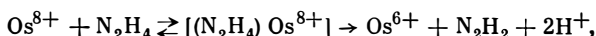


Ацетат свинца в среде разбавленной уксусной или минеральной кислоты взаимодействует с фенилгидразином, гидразидом изоникотиновой кислоты и семикарбазидом в соотношении 1 : 2. Ацетат свинца также часто применяется для окисления 1,1-дизамещенных гидразинов; реакцию проводят в бензоле или дихлорметане [146]. Двоокись свинца растворяется в избытке гидразина по реакции [141]



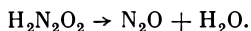
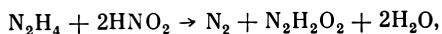
что использовано для ее косвенного гидразинометрического определения.

V группа. Продуктами реакции гидразина с NaVO_3 в соляной кислоте являются V^{4+} , N_2 и NH_3 . В присутствии катализатора (Os^{8+}) из состава продуктов исключается аммиак [158]. В ходе реакции промежуточный комплекс N_2H_4 и V^{5+} не образуется. Предлагается следующий механизм реакции каталитического восстановления ванадия:



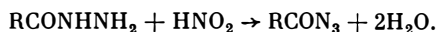
Определяющей скоростью стадией будет реакция распада комплекса $[(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Os}^{8+}]$. При pH 2,7 скорость реакции максимальна, что объясняется различной реакционной способностью мономерных и ассоциированных форм ионов V^{5+} , а также разницей в каталитической активности ионов $[\text{OsO}_4(\text{OH})]^-$ и $[\text{HOVO}_5]^-$.

Гидразин быстро и количественно реагирует с азотистой кислотой в кислой среде:

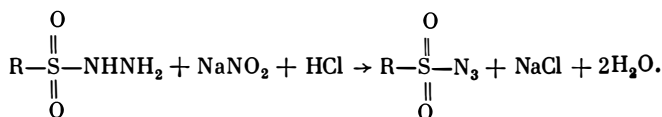


Эти реакции получили широкое распространение при потенциометрическом определении гидразина и его производных. Гидразиды алифатических карбоновых кислот реагируют с HNO_2 в солянокис-

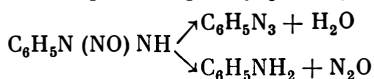
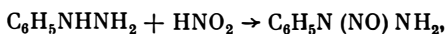
лой среде с образованием соответствующих азидов [142]:



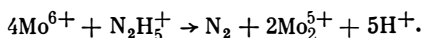
При титровании сульфогидразидов раствором NaNO_2 наилучшие результаты получены в среде 5–10 %-ной HCl в присутствии бромистого калия [159]:



Фенилгидразин окисляется NaNO_2 в среде 10 %-ной HCl с образованием фенилнитрозогидразина, который легко разлагается на азид или амин и закись азота [142]:



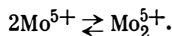
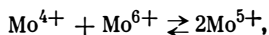
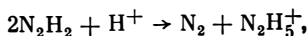
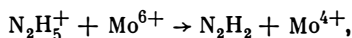
VI группа. Mo^{6+} окисляет N_2H_4 в фосфатном буфере при pH 1,2–3,2 в интервале температур 60–90° С [160]:



Скорость реакции рассчитывается по уравнению

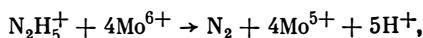
$$-\frac{d[\text{N}_2\text{H}_5^+]}{dt} = k[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{Mo}^{6+}],$$

причем константа k практически не зависит от pH среды. Ион Mo^{5+} присутствует в растворе преимущественно в виде димера, а ион Mo^{6+} — в виде кислоты H_2MoO_4 . Предполагается, что механизм реакции включает следующие стадии:

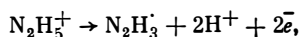
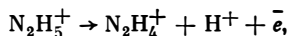


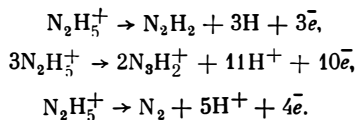
Первая реакция является определяющей скоростью стадий.

Окисление гидразина посредством Mo^{6+} при комнатной температуре в водном растворе 1 н. H_2SO_4 описывается суммарным уравнением [161]



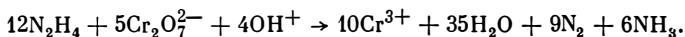
которое включает несколько стадий:



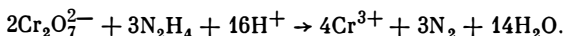


Образование N_2H_3^+ и N_2H_2 подтверждено экспериментальными данными; аммиак не обнаружен.

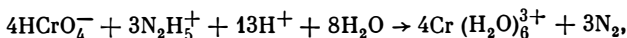
Окисление недостаточного количества гидразина в среде 0,2—8,0 н. H_2SO_4 с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ происходит по следующей схеме [162]:



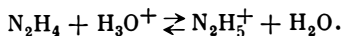
В среде 0,2—4,0 н. H_2SO_4 окисление избытка гидразина соответствует реакции



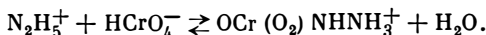
При температуре 30—44° С гидразин окисляется хромовой кислотой [163]



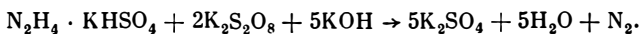
причем ион N_2H_5^+ образуется в кислой среде



Реакция имеет первый порядок как по иону Cr^{6+} , так и по гидразину. С ростом ионной силы раствора (при $\mu > 1$, добавка NaClO_4) скорость реакции уменьшается, а с падением диэлектрической проницаемости среды (добавка этанола) скорость процесса возрастает. Лимитирующей скоростью стадией является равновесное образование промежуточного комплекса

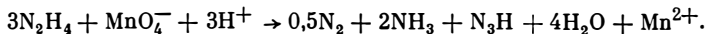


Ацидиметрическая методика [141] окисления гидразина персульфатом калия основана на взаимодействии

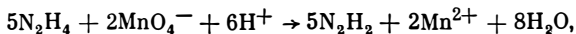


При этом происходит окисление S (IV) до S (VI).

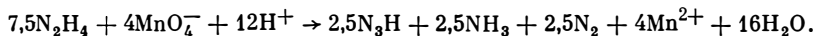
VII группа. Стехиометрия окисления гидразина растворами KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ изменяется в зависимости от концентрации серной кислоты [162]. В интервале 0,5—4,0 н. H_2SO_4 окисление избытка гидразина посредством KMnO_4 происходит по схеме



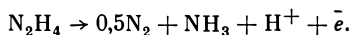
В среде 8 н. H_2SO_4 окисление гидразина подчиняется уравнению



которое видоизменяется при окислении гидразина в 18 н. H_2SO_4 :



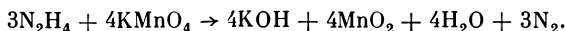
При недостатке гидразина в 0,01—8,0 н. H_2SO_4 он взаимодействует с KMnO_4 в соотношении 2 : 1, тогда его окисление протекает по схеме



В кислой среде имеет место реакция [141]

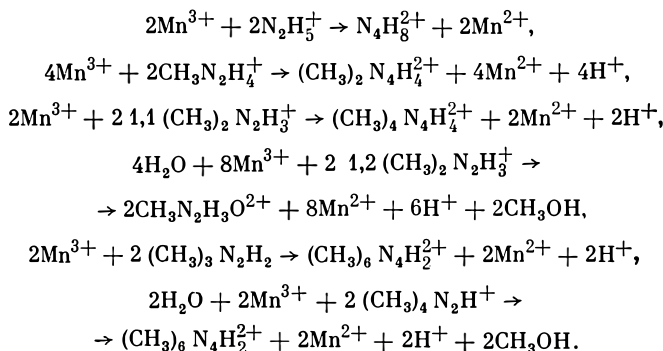


Возможно определение гидразина в щелочной среде [141]:

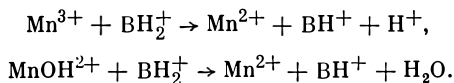


Реакция протекает медленно и требует избытка KMnO_4 . Процесс окисления гидразина KMnO_4 ускоряется в присутствии H_6TeO_6 или ионов Ba^{2+} [142].

Гидразин, метил-, 1,1- и 1,2-диметил-, триметил- и тетраметилгидразины вступают в реакцию с Mn^{3+} в среде HClO_4 в протонированной форме [164]:

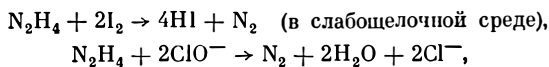


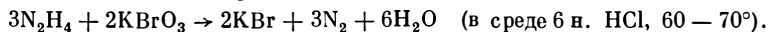
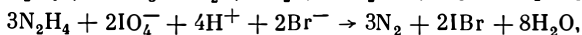
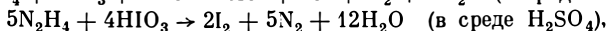
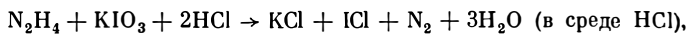
Все реакции имеют первый порядок по каждому реагенту. Предполагаемый механизм реакций окисления гидразина и его метилзамещенных в качестве лимитирующей скорость стадии включает альтернативные реакции



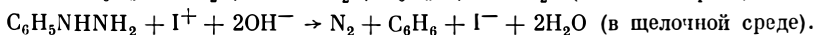
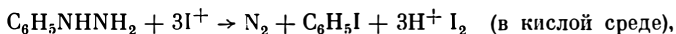
где BH_2^+ — протонированное основание (гидразин или его метилзамещенные). Из экспериментальных данных следует, что MnOH^{2+} является наиболее активной частицей по отношению ко всем протонированным гидразинам (за исключением тетраметилгидразина).

Из элементов VII группы кроме соединений марганца в качестве окислителей гидразина широко применяется элементарный йод, гипохлориты (гипохлориты, гипобромиты, гипойодиты), йодаты, перйодаты и броматы [142]:

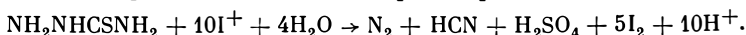




Выделяющийся ICl в процессе окисления гидразина йодатом можно использовать в качестве катализатора непосредственного окислителя. Гидразин при этом в щелочной или кислой среде полностью окисляется до N_2 . Окисление фенилгидразина йодхлором соответствует уравнению

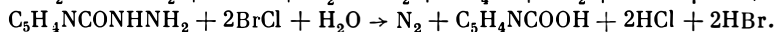
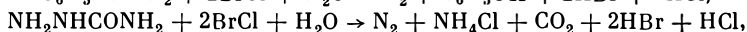
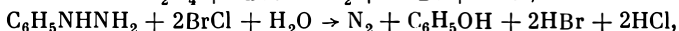
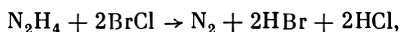


Тиосемикарбазид окисляется раствором ICl согласно схеме

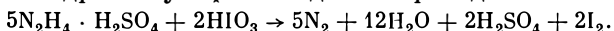


Для осуществления процесса в начале реакции необходимо создавать слабокислую или слабощелочную среду.

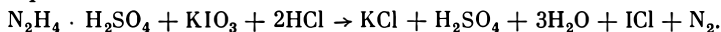
Окисление гидразина, фенилгидразина, семикарбазида и гидразида изоникотиновой кислоты бромхлором описывается соответственно уравнениями



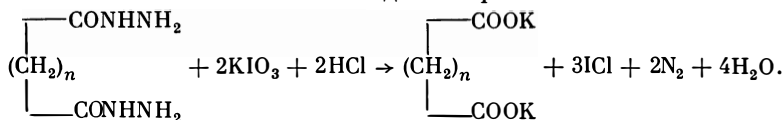
Окисление гидразинсульфата йодатом проводят в кислой среде:



Если реакция протекает в щелочной среде, то йод не выделяется. В солянокислой среде при последующем прибавлении йодата образующийся вначале элементарный йод превращается в бесцветный йодхлор [141]:



Реакция окисления гидразидов дикарбоновых алифатических кислот посредством йодата калия в среде 2—10 н. HCl используется в качестве аналитического метода контроля [165]:

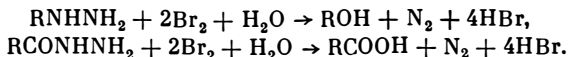


Раствор гипохлорита натрия окисляет фенилгидразин в среде 2,0—3,5 н. HCl:

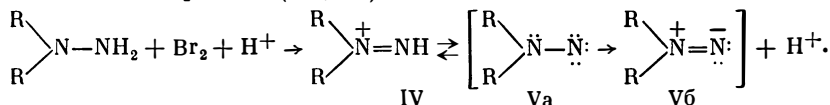


Гипохлорит натрия применяется для окисления других замещенных гидразина (семикарбазида, тиосемикарбазида, гидразида изоникотиновой кислоты) в солянокислой среде. В каждом случае гидразиновая группа количественно окисляется до N_2 с участием четырех электронов, при этом ICl является катализатором и предокислителем.

Элементарный бром используется при количественном окислении гидразинов и гидразидов карбоновых кислот в среде 0,3 н. HCl [142]:



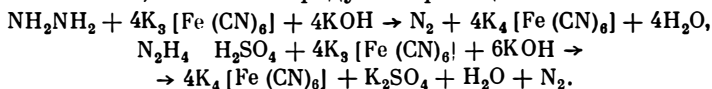
При взаимодействии простейших 1,1-диалкилгидразинов с галогенами или галогенидами щелочных металлов в сильнокислой среде (pH ~ 0) образуются катионы диазения (IV), которые следует рассматривать как кислоты, сопряженные с соответствующими N-аминонитренами (Va, Vб) [146]:



Образование N-аминонитренов подтверждается характерным поглощением в близком ультрафиолете. Окислителем 1,1-дизамещенных гидразинов может быть йодат или бромат калия.

VIII группа. Металлы платиновой группы и железа восстанавливаются при определенных условиях до металлов. Предложен метод осаждения платины в аммиачной среде при нагревании, причем добавление аммиака и нагревание проводятся после смещения раствора платины (IV) и хлоргидрата гидразина в солянокислой среде [141]. Металлический палладий осаждается гидразином в слабой соляной кислоте при нагревании. Осмий осаждали в щелочной среде гидразингидратом, однако выделенный таким путем металлический осмий сильно загрязнен OsO₄ [141]. Уменьшением щелочности снижается содержание примеси OsO₄ в осадке (до незначительного).

Титриметрическое окисление гидразина красной кровяной солью проводят в среде 3 н. NaOH при температуре 85—90° С. Окисление гидразина, гидразинсульфата и гидразида изоникотиновой кислоты в среде 10—25%-ного KOH происходит практически мгновенно; основным продуктом реакции является азот [142]:



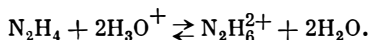
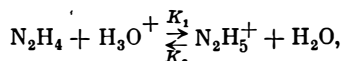
Возможна замена щелочи на карбонат или бикарбонат натрия, что позволяет при аналитических определениях исключить воздух пропуская углекислого газа.

Взаимодействие Co(ClO₄)₃ с гидразином при температуре 25° С в отсутствие катализаторов подчиняется кинетическому уравнению второго порядка (первый порядок по каждому из реагентов). Катализаторами процесса служат ионы Co²⁺, Ag⁺ и HIO₄⁻ [166]. Скорость окисления гидразина имеет минимум, зависящий от содержания HClO₄. При катализе ионами Co²⁺ и Ag⁺ наблюдается обратно пропорциональная зависимость между константой скорости реакции и концентрацией H⁺.

Кислотно-основные равновесия

Гидразин. Молекула гидразина способна к протонированию по одному либо по двум атомам азота с образованием соответствующих катионов $N_2H_5^+$ и $N_2H_6^{2+}$. Величина pK_a гидразина при температуре $25^\circ C$ в воде после присоединения первого протона составляет 8,11, второго — 0,88. Присоединение второго протона проходит намного труднее из-за электростатического барьера катиона $N_2H_5^+$.

В водных растворах гидразина существует равновесие, характеризующее константами K_1 и K_2 [167]:

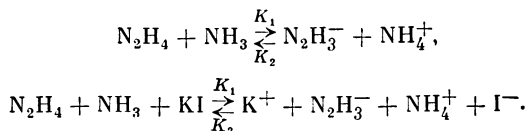


Большое различие величин K_1 и K_2 позволило определить их отдельно. Константы протонизации гидразина и их коэффициенты активности вычислены из данных по распределению гидразина между взаимно насыщенными растворами в воде и хлороформе с использованием цепи: стеклянный электрод | N_2H_4 , NaCl | насыщенный раствор KCl | AgCl, Ag | в водных 0,05—3,0 н. растворах NaCl.

Методом температурного скачка изучена кинетика протонирования гидразина по протолитическому и прототропному механизмам в водном растворе при постоянной ионной силе ($\mu = 1$, NaClO₄) [168]. Значения констант скорости протонирования близки к величине диффузионного предела. Энергия активации протолитической реакции для N_2H_4 и NH_2OH имеет завышенное значение ($E_A \approx 13$ ккал/моль) по сравнению с энергией активации диффузионно-контролируемых реакций в водном растворе [168].

Гидразин в жидком аммиаке является более сильной кислотой по сравнению с водой. В качестве инертного

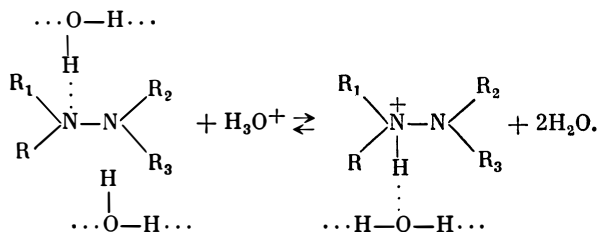
электролита в работе [169] использован 0,1 н. раствор KI:



Величина pK_a диссоциации гидразина в жидком аммиаке равна 14,4 при 20° С и 16,5 при -60° С.

Алкилгидразины. Измерение констант основности алкилзамещенных гидразинов указывает на уменьшение основности гидразина при введении алкильных групп. Вместе с этим увеличивается стерический эффект алкильных заместителей и снижается реакционная способность гидразинов в ряду $\text{NH}_2\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{NHNH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ и т. д. [170]. Наблюдаемое понижение основности гидразина противоположно тому, что можно было бы ожидать, исходя из электронодонорного характера алкильных групп (табл. 11). Последовательное алкилирование приводит к уменьшению основности ди-, три- и тетразамещенных гидразина. Алкилирование моноалкилгидразинов происходит у того же самого атома азота, поскольку он является более основным. При наличии в моноалкилгидразинах заместителей более основным будет β -атом азота [129].

При определении основности гидразинов очень важен учет гидратации гидразинов посредством водородных связей на обоих атомах азота. Согласно предположению Кондона и соавторов [171], замещение водорода у любого атома азота алкильной группой приведет к ослаблению основности, несмотря на повышающий основность индуктивный эффект алкильной группы. Протонирование гидразинов сопровождается дегидратацией:



С этой точки зрения замещение водорода у любого атома азота на алкильную группу должно способствовать гидратации (как реакции, конкурирующей с протонированием и приводящей к снижению основности); прямое влияние индуктивного эффекта заместителей на основность аннулируется. Если считать, что несимметричные алкилзамещенные гидразины протонируются по азоту, имеющему большее число алкильных групп, то величины pK_a коррелируются с σ^* -постоянными Тафта заместителей [144]. Однако исследование основности фторзамещенных моноалкилзамещенных моноалкилгидразинов и других гидразинов с электроотрицательными

Константы основности замещенных гидразина в воде при 25° С

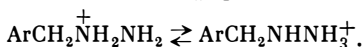
RNHNH ₂ [170,171]		R ₁ R ₂ NNR ₃ R ₄ [170]		RC ₆ H ₄ NHNH ₂ [127]			
R	pK _a	R	pK _a	R	pK _a **	R	pK _a **
H	8,11	(CH ₃) ₂ NNH ₂	7,56	<i>n</i> -C ₂ H ₅ O	5,59	<i>n</i> -COOH	4,13
HOCH ₂ CH ₂	7,12	CH ₃ NHNHCH ₃	7,52 *	<i>m</i> -C ₂ H ₅ O	5,14	<i>m</i> -COOH	3,54
C ₆ H ₅ CH ₂	6,83	(CH ₃) ₂ NNCH ₃	6,56 *	<i>o</i> -C ₂ H ₅ O	5,36	<i>o</i> -COOH	3,45
C ₆ H ₅ O(CH ₂) ₂	6,80	(CH ₃) ₂ NN(CH ₃) ₂	6,30 *	<i>n</i> -CH ₃ O	5,71	<i>n</i> -CN	4,25
C ₂ H ₅ OCOCH ₂	5,97	(C ₂ H ₅) ₂ NNH ₂	7,71 *	<i>m</i> -CH ₃ O	5,30	<i>n</i> -CN	3,98***
NC(CH ₂) ₂	5,91	C ₂ H ₅ NHNHC ₂ H ₅	7,78 *	<i>o</i> -CH ₃ O	5,53	<i>m</i> -CN	4,47
CHF ₂ CF ₂ CH(CH ₃)	5,59	—	—	<i>n</i> -CH ₃	5,49	<i>n</i> -NO ₂	3,94
HC=CCH ₂	5,46	—	—	<i>m</i> -CH ₃	5,43	<i>m</i> -NO ₂	4,39
CF ₃ CH ₂	5,38	—	—	<i>o</i> -CH ₃	5,32	<i>o</i> -NO ₂	3,50
CHF ₂ (CF ₃) ₂ CH ₂	5,34	—	—	<i>n</i> -Cl	5,10	<i>n</i> -SO ₃ H	2,61
C ₆ H ₅ CH(CF ₃)	4,88	—	—	<i>m</i> -Cl	4,92	<i>m</i> -SO ₃ H	2,43
CH ₃	7,98	—	—	<i>o</i> -Cl	4,65	<i>o</i> -SO ₃ H	2,33
C ₂ H ₅	8,10	—	—	<i>n</i> -Br	5,05	<i>m</i> -I	4,77***
				<i>m</i> -Br	4,84		
				<i>o</i> -Br	4,54	<i>n</i> -I	4,90***
				<i>n</i> -COOC ₂ H ₅	4,65	<i>n</i> -C ₆ H ₅	5,24***
				<i>m</i> -COOC ₂ H ₅	4,81	<i>n</i> -C ₆ H ₅	5,36***
				<i>o</i> -COOC ₂ H ₅	4,66	—	—
				H	5,27	—	—

* Вода. 30° С.

** Значения pK_a пересчитаны по формуле pK_a = 14,00 - pK_a [16].

*** Вода — диоксан.

заместителями показало [129], что лучшая корреляция получается в предположении протонирования незамещенного атома азота. Анализ ИК- и ПМР-спектров солянокислых бензилгидразинов в сопоставлении с некоторыми литературными данными показывает, что нельзя сделать однозначного вывода о том, по какому из двух атомов азота происходит протонирование в бензилгидразах, и о структуре иона бензилгидразиния [172]. Возможно таутомерное равновесие между двумя ионными формами бензилгидразиния [172]:

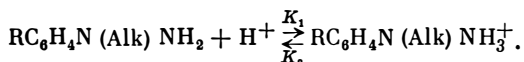


Таким образом, проблема основности алкилгидразинов окончательно не выяснена.

Арилгидразины. Введение фенильной группы в молекулу гидразина приводит к заметному снижению основности гидразина [127], что объясняется электроотрицательным характером арильного радикала. Введение в ядро фенилгидразина электронодонорных заместителей увеличивает основность, а электроноакцепторных, наоборот, уменьшает ее (см. табл. 11).

При сравнении величин основности фенилгидразина, гидразина и аммиака Фишер с сотрудниками [127] пришел к выводу, что гидразин обладает аномальной основностью, поскольку замена атома водорода на аминогруппу со значительным отрицательным *I*-эффектом, должна была бы понизить основность гидразина в большей степени, чем наблюдается в действительности. Возможно, компенсирующий эффект, усиливающий основность, связан с электростатическим отталкиванием двух заполненных *p*-орбиталей атомов азота. Компенсирующий эффект заметно ослабляется при введении в молекулу гидразина заместителей, способных взаимодействовать с неподеленной парой электронов по механизму сопряжения, в результате чего основность таких соединений (фенилгидразина, семикарбазида) резко падает. Алифатические заместители в алкилгидразах не способны к взаимодействию по механизму сопряжения, поэтому они оказывают незначительное влияние на величину основности (см. табл. 11).

1-Алкил-1-арилгидразины. 1-Алкил-1-арилгидразины типа $\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Alk})\text{NH}_2$ обладают выраженными основными свойствами:



Замещение атома водорода аминогруппы на алкильный радикал в арилгидразах благодаря положительному *I*-эффекту приводит к увеличению электронной плотности на атоме азота, способствуя тем самым увеличению нуклеофильной реакционной способности 1-алкил-1-арилгидразинов. В то же время введение алкильного радикала может стерически затруднять протекание реакции.

Константы основности 1-алкил-1-фенилгидразинов уменьшаются с увеличением объема алифатического радикала. Наблюдаемое понижение основности в 1-алкил-1-фенилгидразах про-

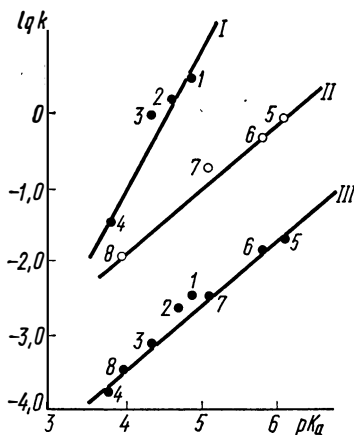


Рис. 14. Зависимость $\lg k$ от pK_a для реакций 1-арил-1-этилгидразинов и 1-фенил-1-алкилгидразинов с фенилхлорформиаом (I, II) и пикрилхлоридом (III) в бензоле при температуре 25°C :

1 — CH_3 ; 2 — $n\text{-C}_2\text{H}_5$; 3 — $n\text{-C}_4\text{H}_9$;
4 — C_6H_5 ; 5 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 6 — $n\text{-CH}_3$;
7 — H ; 8 — $n\text{-Cl}$.

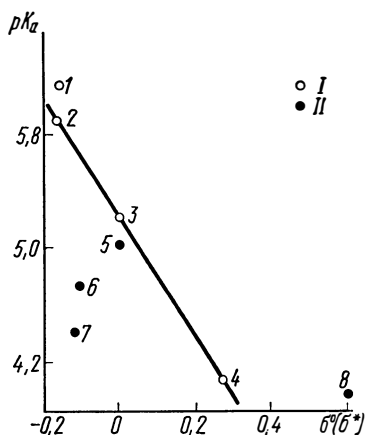


Рис. 15. Зависимость pK_a от σ^0 (σ^*)-постоянных Гаммета — Тафта для 1-арил-1-этилгидразинов (I) и 1-фенил-1-алкилгидразинов (II):

1 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 2 — $n\text{-CH}_3$; 3 — H ;
4 — $n\text{-Cl}$; 5 — CH_3 ; 6 — $n\text{-C}_2\text{H}_5$;
7 — $n\text{-C}_4\text{H}_9$; 8 — C_6H_5 .

типоволожно изменению основности в ряду алкиламинов. Различный характер влияния α -алкильного заместителя на основность и нуклеофильность 1-алкил-1-фенилгидразинов виден из рис. 14. В реакциях с фенилхлорформиаом зависимость между $\lg k$ и pK_a характеризуется отдельной корреляцией для 1-алкил-1-фенилгидразинов (прямая I) и 1-этил-1-арилгидразинов (прямая II).

Изучение влияния заместителей ароматического ряда на изменение основности арилгидразинов [127] и 1-метил-1-арилгидразинов [173] показало, что электронодонорные заместители усиливают, а электроноакцепторные понижают их основность (рис. 15). Уравнение прямой имеет вид

$$pK_a = 5,37 - 4,61\sigma^0 \quad (r = 0,993).$$

Константы основности 1-алкил-1-фенилгидразинов уменьшаются с увеличением объема алифатического радикала (табл. 12). Это противоположно тому, что можно было ожидать, исходя из основности алкиламинов. Влияние алифатических заместителей на основность исследованных 1-алкил-1-фенилгидразинов характеризуется значительным разбросом точек (см. рис. 15). Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что в корреляциях типа $pK_a - \sigma^*$ следовало бы применять σ^* -постоянные, характеризующие индукционное влияние группы $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (Alk) как заместителя в целом [102]. Замена атома водорода иминогруппы в арилгидразинах метильным или этильным радикалом повышает чувствительность

Константы основности 1-алкил-1-арилгидразинов $RC_6H_4N(Alk)NH_2$ в воде при 25°C [173]

R	Alk	pK_a^*	R	Alk	pK_a^*
<i>n</i> -CH ₃ O	CH ₃	5,60	<i>o</i> -COOC ₂ H ₅	CH ₃	4,91
<i>m</i> -CH ₃ O	CH ₃	4,90	<i>n</i> -COOH	CH ₃	3,41
<i>o</i> -CH ₃ O	CH ₃	5,42	<i>m</i> -COOH	CH ₃	2,90
<i>n</i> -C ₂ H ₅ O	CH ₃	5,53	<i>o</i> -COOH	CH ₃	2,63
<i>m</i> -C ₂ H ₅ O	CH ₃	4,72	<i>n</i> -NO ₂	CH ₃	2,65
<i>o</i> -C ₂ H ₅ O	CH ₃	5,20	<i>o</i> -NO ₂	CH ₃	4,32
<i>n</i> -CH ₃	CH ₃	5,30	<i>n</i> -SO ₃ H	CH ₃	2,03
<i>m</i> -CH ₃	CH ₃	5,03	<i>n</i> -CH ₃ O	C ₆ H ₅	6,15
<i>o</i> -CH ₃	CH ₃	5,29	<i>n</i> -CH ₃	C ₂ H ₅	5,90
H	CH ₃	4,99	H	C ₆ H ₅	5,20
<i>n</i> -Cl	CH ₃	4,64	<i>n</i> -Cl	C ₂ H ₅	4,07
<i>m</i> -Cl	CH ₃	4,43	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	4,72
<i>o</i> -Cl	CH ₃	4,78	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	4,38
<i>n</i> -Br	CH ₃	4,62	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3,82
<i>m</i> -Br	CH ₃	4,30	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3,80 **
<i>o</i> -Br	CH ₃	4,68	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	3,90 **
<i>n</i> -COOC ₂ H ₅	CH ₃	4,15	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	4,48 **
<i>m</i> -COOC ₂ H ₅	CH ₃	4,45			

* Значения pK_a пересчитаны по формуле $pK_a = 14,00 - pK_b$ [16].

** Вода — диоксан.

нуклеофильного центра к влиянию заместителей ароматического ядра 1-этил-1-арилгидразинов ($\rho^\circ = -4,61$) [102] и 1-метил-1-арилгидразинов ($\rho = -1,86$) [173]. В арилгидразах величина ρ° составляет всего $-1,17$ [127].

Гидразиды карбоновых кислот. Благодаря электроноакцепторным свойствам карбонильной группы основность гидразидов карбоновых кислот намного ниже основности алкил- и арилгидразинов. Гидразиды карбоновых кислот содержат функциональные группы кислотного и основного характера. Аминогруппа проявляет основные свойства, тогда как смежный с СО-группой атом водорода иминогруппы придает гидразиду свойства кислоты:

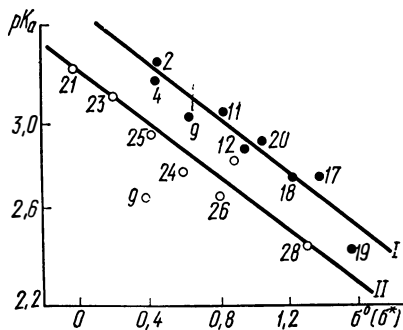
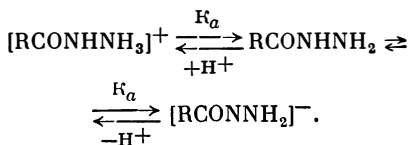
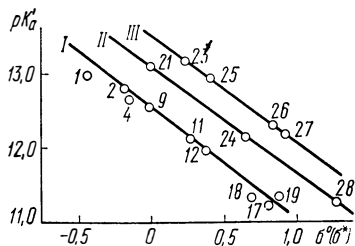


Рис. 16. Зависимость pK_a от σ^* (σ*)-постоянных Гаммета — Тафта для арил- (I) и алкилгидразидов (II). (Номера точек соответствуют номеру соединения в табл. 13.)

Рис. 17. Зависимость pK'_a от σ^0 -постоянных Гаммета — Тафта для арилгидразидов (I) и σ^* -постоянными Тафта для алкилгидразидов (II, III). (Номера точек соответствуют номеру соединения в табл. 13).



Основность гидразидов карбоновых кислот изменяется в зависимости от природы радикалов, связанных с гидразидной группой. Увеличение электронодонорной способности радикала в молекуле гидразида приводит к повышению электронной плотности на аминогруппе, поэтому ацетгидразид имеет большую величину pK_a по сравнению с бензгидразидом. Введение электронодонорных заместителей в ароматическое ядро бензгидразида повышает основность; электроноакцепторные заместители в бензгидразиде и ацетгидразиде вызывают уменьшение электронной плотности на атоме азота аминогруппы и обуславливают уменьшение величин pK_a (табл. 13). Однако интервал изменения величин констант основности гидразидов карбоновых кислот (например, при переходе R от H к n -NO₂ в бензгидразиде) составляет около 0,36 единиц pK_a [98]. В ряду арилгидразинов аналогичный переход сопровождается изменением величин pK_a на 1,5 [127], а в ариламилах — на 3,60 единиц pK_a [176].

Сравнение величин $\rho^0 = -0,52$ для арилгидразидов (уравнение (II.1)) и $\rho^* = -0,61$ для алкилгидразидов (уравнение (II.2)) (рис. 16) [98]

$$pK_a = 3,41 - 0,52\sigma^0 \quad (r = 0,980), \quad (II.1)$$



$$pK_a = 3,21 - 0,61\sigma^* \quad (r = 0,989) \quad (II.2)$$

с соответствующими константами чувствительности для арил- и алкиламинов ($\rho^0 = -2,77$ [126] и $\rho^* = -3,14$ [98]) указывает на невысокую чувствительность основности гидразидов карбоновых кислот к структурным изменениям. Последнее связано с наличием мостиковой группы CONH, которая по сравнению с аминами существенно уменьшает передачу электронных влияний заместителей на аминогруппу.

Константы кислотности (pK_a) гидразидов карбоновых кислот более восприимчивы к структурным изменениям; влияние заместителей на кислотность имеет противоположное направление по сравнению с воздействием этих же заместителей на основность. Например, усиление электроноакцепторных свойств заместителя в ароматическом ядре при переходе от n -метоксибензгидразида к n -нитробензгидразиду приводит к повышению константы кислотности на 1,57 единицы pK_a [174], тогда как основность понижается на 0,56 единиц pK_a [98]. Зависимость величин pK_a от σ^0 для арилгидразидов (рис. 17, прямая I) описывается уравнением

$$pK_a = 12,49 - 1,52\sigma^0 \quad (r = 0,995). \quad (II.3)$$

Константы основной (pK_a) и кислотной (pK'_a) диссоциации замещенных гидра

№ п/п	R	$RC_6H_4CONHNH_2$ [98, 174]		$RC_6H_4CH_2NHNH_2$ [130]	$(RC_6H_4O)_2PONHNH_2$ [27]	
		pK'_a	pK'_a	pK_a	pK'_a	pK'_a
1	$n-(CH_3)_2N$	—	13,03	—	—	—
2	$n-CH_3O$	3,25	12,83	7,18	—	—
3	$o-CH_3O$	3,09	12,98	—	—	—
4	$n-CH_3$	3,15	12,75	7,18	2,63	12,94
5	$m-CH_3$	—	—	—	2,64	12,89
6	$o-CH_3$	2,84	12,71	—	—	—
7	$n-OH$	3,84	8,32	—	—	—
8	$o-OH$	3,02	7,98	—	—	—
9	H	3,05	12,52	7,08	2,62	12,86
10	$m-NH_2$	2,57	12,45	—	—	—
11	$n-Cl$	3,02	12,09	—	2,52	12,71
12	$m-Cl$	2,89	11,95	—	2,48	12,65
13	$o-Cl$	2,62	12,10	—	—	—
14	$n-Br$	—	—	6,89	—	—
15	$m-Br$	—	—	—	—	—
16	$o-Br$	2,56	11,91	—	—	—
17	$n-NO_2$	2,69	11,26	6,46	—	—
18	$m-NO_2$	2,73	11,36	6,54	—	—
19	$o-NO_2$	2,48	11,34	—	—	—
20	$n-C_2H_5COO$	2,89	12,38	—	—	—
21	CH_3	3,24	13,04	—	—	—
22	H	2,66	—	—	—	—
23	$C_6H_5CH_2$	3,09	13,00	—	—	—
24	CH_3OCH_2	2,76	12,14	—	—	—
25	$(C_6H_5)_2CH$	2,98	13,00	—	—	—
26	$C_6H_5OCH_2$	2,65	12,23	—	—	—
27	$n-ClC_6H_4OCH_2$	2,81	12,19	—	—	—
28	$CNCH_2$	2,47	11,04	—	—	—
29	C_6H_5O	2,92	—	—	—	—
30	H_2N	3,86	—	—	—	—
31		1,86	11,47	—	—	—
32		1,55	10,17	—	—	—
33	$3,5-(NO_2)_2$	—	10,20	—	—	—

* 50%-ный раствор этанол — вода.

** 60%-ный раствор диоксан — вода.

Величина ρ^0 в нем значительно выше, чем при протонизации ароматических амидов. Различие величин ρ^0 обусловлено, по-видимому, тем, что при протонизации амидов неподеленная пара электронов атома азота выводится из сопряжения, тогда как при кислотной диссоциации гидразидов карбоновых кислот отрыв протона не нарушает сопряжения аминогруппы с карбонильной и π -системой ароматического ядра. Это способствует стабилизации анионной формы гидразидов и вследствие этого росту величин ρ^0 .

Зависимости pK_a от σ^* для алифатических и жирно-ароматических заместителей в молекулах гидразидов карбоновых кислот (см. рис. 17, прямые *II* и *III*) описываются корреляционными уравнениями

$$pK_a = 13,05 - 1,42\sigma^* \quad (r = 0,999), \quad (II.4)$$

$$pK'_a = 13,55 - 1,52\sigma^* \quad (r = 0,995). \quad (II.5)$$

Величины ρ^* в них практически совпадают, что свидетельствует о подобии механизмов влияния обоих типов заместителей. Раздельная корреляция алифатических и жирно-ароматических заместителей обусловлена, возможно, стерическими препятствиями объемистых заместителей [174].

Орто-замещенные бензгидразида характеризуются более низкими значениями констант основной и более высокими значениями констант кислотной диссоциации по сравнению с соответствующими величинами для пара-заместителей в арилгидразидах (см. табл. 13). Следует отметить небольшой интервал изменения величин pK_a и pK'_a для орто-замещенных бензгидразида по сравнению с арилгидразидами. Величины pK_a и pK'_a для орто-замещенных бензгидразидов находятся в линейной зависимости от постоянных Гаммета σ_0^* для орто-заместителей [41].

Показана симбатность изменения величин pK_a и частот валентных колебаний $\nu_{NH_2}^{as}$ [98]:

$$\nu_{NH_2}^{as} = 3402 + 15,7pK_a \quad (r = 0,99).$$

Зависимость $pK_a - \nu_{NH_2}^s$ антибатна, что находит отражение в знаках величин констант чувствительности рассматриваемых корреляций:

$$\nu_{NH_2}^s = 3325 - 8,6pK_a \quad (r = 0,90).$$

Величины pK_a гидразидов линейно зависят от частот валентных колебаний карбонильной группы, однако точки для ароматических и алифатических радикалов ложатся на две различные прямые. Точки для арилгидразидов укладываются на прямую, описываемую уравнением

$$\nu_{C=O} = 1624 - 18,3pK_a \quad (r = 0,97).$$

Гидразиды алифатических карбоновых кислот характеризуются значительным разбросом точек [98].

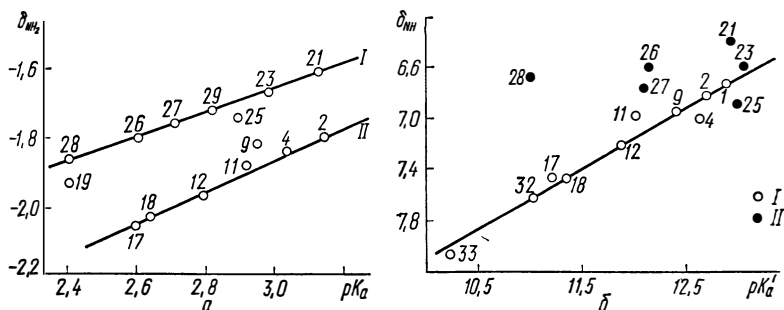


Рис. 18. Зависимость химических сдвигов протонов аминогруппы (δ_{NH_2}) от констант основности (а) и иминогруппы от констант кислотности (б) алкилгидразидов (I) и арилгидразидов (II). (Номера точек соответствуют номеру соединения в табл. 13.)

Метод корреляционного анализа использован для оценки изменений химических сдвигов протонов амина- и иминогрупп арил- и алкилгидразидов карбоновых кислот в зависимости от констант кислотно-основной диссоциации [177]. Прямые I и II (рис. 18) (для арил- и алкилгидразидов соответственно) подчиняются уравнениям

$$\delta_{\text{NH}_2} = 0,35pK_a - 2,67 \quad (r = 0,99), \quad (\text{II.6})$$

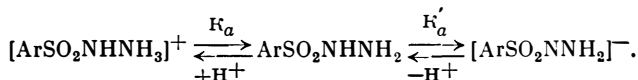
$$\delta_{\text{NH}_2} = 0,54pK_a - 3,51 \quad (r = 0,98). \quad (\text{II.7})$$

Из корреляций на рис. 18 значительно выпадает точка для *o*-нитробензгидразида. Это связано, по-видимому, с тем, что орто-эффект по-разному влияет на основность и химический сдвиг. Наблюдаемая раздельная корреляция pK_a и δ_{NH_2} для гидразидов с алифатическими и ароматическими заместителями может быть обусловлена увеличением локального магнитного поля у протонов аминогрупп, что вызвано наличием индуцированных π -электронных токов ароматического ядра [177]. Для арилгидразидов отмечена линейная корреляция между pK'_a и величинами химических сдвигов протонов иминогруппы (см. рис. 18, б):

$$\delta_{\text{NH}} = 0,44pK'_a - 12,50 \quad (r = 0,99).$$

Однако для алкилгидразидов линейная зависимость между δ_{NH} и pK'_a не соблюдается, что, вероятно, обусловлено, во-первых, влиянием пространственных факторов объемистых заместителей у α -углеродного атома на локальное экранирование протонов иминогруппы и, во-вторых, наличием магнитной анизотропии у жирно-ароматических заместителей [177].

Гидразиды сульфокислот. В водных растворах гидразидов сульфокислот возможны следующие равновесные превращения:



Величины констант кислотно-основной диссоциации гидразидов арилсульфокислот возрастают с введением электронодонорных заместителей. Об этом же свидетельствуют линейные корреляции между величинами pK_a (pK'_a) и σ^0 -постоянными Гаммета—Тафта:

$$pK_a = 1,24 - 1,22\sigma^0 \quad (r = 0,999), \quad (II.8)$$

$$pK'_a = 11,20 - 0,88\sigma^0 \quad (r = 0,940). \quad (II.9)$$

Величины pK_a арилсульфогидразидов (II.8) более чувствительны к структурным изменениям по сравнению с арилгидразидами ($\rho^0 = -0,52$) [98]. Закономерность изменения величин pK'_a для рассматриваемых соединений имеет обратный порядок: $\rho^0 = -0,88$ — в арилсульфогидразидах (II.9) и $\rho^0 = -1,52$ — в арилгидразидах (II.5) [174].

Гидразиды кислот фосфора. Водные растворы гидразидов кислот фосфора характеризуются такими же кислотно-основными равновесиями, как и гидразиды карбоновых и сульфокислот [10, 27, 28]. Константы основной и кислотной диссоциации гидразидов диарилфосфиновых кислот хорошо коррелируют с $\Sigma\sigma^\Phi$ -постоянными кислот фосфора [10]:

$$pK_a = 2,57 - 0,37\Sigma\sigma^\Phi \quad (r = 0,992), \quad (II.10)$$

$$pK'_a = 12,78 - 0,54\Sigma\sigma^\Phi \quad (r = 0,999). \quad (II.11)$$

Иминогруппа гидразидов диарилфосфиновых кислот более восприимчива к структурным изменениям ($\rho = -0,54$) (II.10) по сравнению с аминогруппой ($\rho = -0,37$) (II.11). Гидразиды кислот фосфора [10, 27—29] так же, как и аренсульфогидразиды щавелевой кислоты [175], характеризуются небольшим диапазоном изменения величин pK_a и pK'_a (см. табл. 13).

Термодинамические функции

Данные по исследованию термодинамических функций гидразина и его производных до недавнего времени ограничивались монографией Одрита и Огга [178], в которой были обобщены сведения по термодинамике гидразина и предложены расчетные уравнения термодинамических функций гидразина в широком диапазоне температур (табл. 14). Для большинства функций предлагаемые уравнения учитывают различные фазовые состояния: газообразное (Г), жидкое (Ж) и твердое (Тв). В табл. 15 [178] помещены сведения по теплоемкости твердого гидразина в диапазоне температур 12—275 К.

А. А. Введенский и Т. Н. Масалитинова [179] представили расчеты по термодинамике метил-, 1,1- и 1,2-диметил- и триметилгидразина в диапазоне температур 298,15—1500 К. На основании молекулярных и спектроскопических данных они вычислили значения величин теплоемкости, энтропии, приведенной энтальпии и приведенного изобарно-изотермического потенциала гидразина и

Уравнения для расчета термодинамических функций гидразина при различных температурах

Термодинамическая функция	Фазовое состояние	Значение функции при 298,16 К	Вид уравнения для расчета
Теплоемкость (C_p), кал/моль·град	Г	—	Для 1000 К и ниже $C_{p(г)} = -3,6 + 87,25 \cdot 10^{-3}T - 144,58 \times 10^{-6}T^2 + 1,25 \cdot 10^{-7}T^3 - 41,66 \cdot 10^{-12}T^4$
	Ж	—	Для 1000 К и выше $C_{p(г)} = 8,25 + 0,019T - 5 \cdot 10^{-6}T^2$
	Тв	—	$C_{p(ж)} = 24,696 - 0,0218T + 0,000061T^2$
			Для 25 К и ниже $C_{p(тв)} = 4,28 \cdot 10^{-5}T^3$
			От 25 до 60 К $C_{p(тв)} = 0,374 - 0,0674T + 0,00393T^2 - 2,888 \cdot 10^{-6}T^3$
			Между 20 и 60 К данные по теплоемкости более точно могут быть выражены уравнением $C_{p(тв)} = 0,355 - 0,0674T + 0,00393T^2 - 3 \cdot 10^{-6}T^3 + 0,0322 \exp[-0,0113(T - 37,5)^2]$
			От 60 до 100 К $C_{p(тв)} = -3,194 + 0,1506T - 0,00045T^2$
			От 100 до 170 К $C_{p(тв)} = -1,98 + 0,1326T - 0,000475T^2 + 8,333 \cdot 10^{-7}T^3$
			От 170 К и выше $C_{p(тв)} = 3,883 + 0,0418T$
Энтальпия (H), кал/моль	Ж	5920	$H_{ж} = H_{тв}(0) - 1016 + 24,696T - 0,0109T^2 + 0,00002033T^3$
	Г	16 620	При 100 К и ниже $H_{г} = H_{тв}(0) + 14862 - 3,6T + 0,43625T^2 - 481 \cdot 10^{-7}T^3 + 31,25 \cdot 10^{-9}T^4 - 83,33 \times 10^{-13}T^5$
	Тв	28 160	Для 1000 К и выше $H_{г} = H_{тв}(0) + 13527 + 8,25T + 0,0095T^2 - 16,67 \cdot 10^{-7}T^3$
	Ж	29,01	$S_{ж} = -107,907 + 24,696 \ln T - 0,0218T + 0,0000305T^2$
Энтропия (S), кал/моль·град	Г	57,01 56,97	Для 1000 К и ниже $S_{г} = 56,916 - 3,6 \ln T + 0,08725T - 72,292 \cdot 10^{-6}T^2 + 41,667 \cdot 10^{-9}T^3 - 10,41 \cdot 10^{-12}T^4$
			Для 1000 К и выше $S_{г} = 4,767 + 8,25 \ln T + 0,019T - 25 \times 10^{-7}T^2$

Термодинамическая функция	Фазовое состояние	Значение функции при 298,16 К	Вид уравнения для расчета
Энтропия образования (ΔS), кал/моль \times \times град	Ж	-79,18	$\Delta S_{\text{ж}} = -99,844 + 4,353 \ln T - 0,02283T + 0,00003006T^2$
	Г	-51,18	Для 1000 К и ниже $\Delta S_{\text{г}} = 64,979 - 23,943 \ln T + 0,8622T - 72,732 \cdot 10^{-6}T^2 + 41,667 \cdot 10^{-9}T^3 - 10,417 \cdot 10^{-12}T^4$ Для 1000 К и выше $\Delta S_{\text{г}} = 12,83 - 12,093 \ln T + 0,01797T - 294,045 \cdot 10^{-8}T^2$
Свободная энергия (F), ккал/моль	Ж	—	$F_{\text{ж}} = H_{\text{тв}}(0) - 1016 + 132,613 T - 24,696T \ln T + 0,0109T^2 - 10,17 \cdot 10^{-6}T^3$
	Г	—	Для 1000 К и ниже $F_{\text{г}} = H_{\text{тв}}(0) + 14,862 - 60,516T + 3,6 T \times \ln T - 0,043625T^2 + 24,097 \cdot 10^{-6}T^3 - 10,417 \cdot 10^{-9}T^4 + 20,83 \cdot 10^{-13}T^5$ Для 1000 К и выше $F_{\text{г}} = H_{\text{тв}}(0) + 13,527 + 3,483T - 8,25T \times \ln T + 0,095T^2 + 8,33 \cdot 10^{-7}T^3$
Свободная энергия образования (ΔF), кал/моль	Ж	35 610	$\Delta F_{\text{ж}} = 11 186 + 104,197T - 4,353T \ln T + 0,011415T^2 - 10,02 \cdot 10^{-6}T^3$
	Г	37 960	Для 1000 К и ниже $\Delta F_{\text{г}} = 27 065 - 88,922T + 23,943T \times \ln T - 0,04311T^2 + 24,244 \cdot 10^{-6}T^3 - 10,417 \cdot 10^{-9}T^4 + 20,83 \cdot 10^{-13}T^5$ Для 1000 К и выше $\Delta F_{\text{г}} = 25 729 + 24,923T + 12,093 \ln T - 0,008985T^2 + 9,8 \cdot 10^{-7}T^3$
Теплота образования (ΔH), кал/моль	Ж	12 040	$\Delta H_{\text{ж}} = 11,186 + 4,353T - 0,011415T^2 + 0,00002004T^3$
	Г	22 700	Для 1000 К и ниже $\Delta H_{\text{ж}} = 27 065 - 23,943T + 0,04311T^2 - 48,488 \cdot 10^{-6}T^3 + 31,25 \cdot 10^{-9}T^4 - 83,33 \cdot 10^{-13}T^5$ Для 1000 К и выше $\Delta H_{\text{г}} = 25 729 - 12,093T + 0,008985T^2 - 19,603 \cdot 10^{-7}T^3$
Теплота образования $N_2H_4 \cdot H_2O(\Delta H)$, ккал/моль	Ж	10,30	—
Теплота образования $N_2H_4 \cdot nH_2O(\Delta H)$, ккал/моль	Ж	8,10	—
Теплота растворения, ккал/моль	Ж	-1,80	—

Термодинамическая функция	Фазовое состояние	Значение функции при 298,16 К	Вид уравнения для расчета
Теплота разбавления $N_2H_4 \cdot H_2O$, ккал/моль	Ж	-2,10	—
Теплота плавления (ΔH_f), кал/моль		3200	$\Delta H_f = -732 + 20,863T - 0,0318T^2 + 20,33 \cdot 10^{-6}T^3$
Теплота испарения (ΔH_v), кал/моль		10 700	$\Delta H_v = 15 879 - 28,296T + 0,054525T^2 - 68,528 \cdot 10^{-6}T^3 + 31,25 \cdot 10^{-9}T^4 - 80,33 \cdot 10^{-13}T^5$

его метилзамещенных (табл. 16), а из экспериментальных значений теплот сгорания нашли приведенные значения энтальпии образования (табл. 17). Используя величины теплоемкости (см. табл. 15) и приведенной энтальпии замещенных гидразина (см. табл. 16), а также значения теплоемкостей для графита, водорода и азота, авторы [179] рассчитали величины энтальпии образования, свободной энергии образования и логарифм константы равновесия реакций образования исследованных замещенных гидразина из азота, водорода и графита (см. табл. 16).

Выведены уравнения температурной зависимости средней (\bar{C}_p) и истинной (C_p) удельной теплоемкости для гидразинсульфата в интервале температур от 25 до 130° С [180]:

$$\bar{C}_p = 0,2611 + 0,000292t, \quad (\text{II.12})$$

$$C_p = 0,2538 + 0,000584t. \quad (\text{II.13})$$

Рассчитаны термодинамические константы гидразина в наименее изученной области сжатого газа [181]. Ввиду полного отсутствия P , T -данных для гидразина применена теоретически обоснованная вириальная форма уравнения состояния. Для определения второго вириального коэффициента использовано условие фазового равновесия жидкость — пар. Вычисленные значения второго вириального коэффициента экстраполированы в область высоких температур с использованием потенциала Штокмайера.

Упругость пара (мм рт. ст.) гидразина в интервале от 0° С до температуры плавления выражается уравнением [178]

$$P = 7,80687 - \frac{1680,745}{t + 227,74}.$$

При температуре, превышающей температуру плавления, упругость пара определяется соотношением

$$P = 9,40 - \frac{2814,9}{T} - 0,006931T + 0,000003746T^2.$$

Теплоемкость твердого гидразина

Т, К	$C_p(\text{тв})$, кал/моль · град	Т, К	$C_p(\text{тв})$, кал/моль · град	Т, К	$C_p(\text{тв})$, кал/моль · град
12	0,07	55	3,74	150	10,045
13	0,095	60	4,23	160	10,60
14	0,115	65	4,70	170	10,935
15	0,14	70	5,145	180	11,36
16	0,165	75	5,56	190	11,775
17	0,205	80	5,965	200	12,195
18	0,25	85	6,355	210	12,61*
19	0,30	90	6,72	220	13,03*
20	0,35	95	7,06	230	13,445*
25	0,68	100	7,375	240	13,865*
30	1,105	110	7,98	250	14,28*
35	1,605	120	8,54	260	14,70*
40	2,13	130	9,07	270	15,12*
45	2,675	140	9,57	274,69	15,31*
50	3,215			—	—

* Получено экстраполированием.

Коэффициенты вязкости гидразина можно вычислить из уравнения

$$\lg \eta = \frac{536}{T} - 3,844.$$

Значения величин вязкости для безводного жидкого гидразина в интервале 0—110° С сильно отличаются от производных гидразина (табл. 18) [182]. Плотность жидкого гидразина в интервале температур от -20 до +35° С можно рассчитать по уравнению

$$d = 1,02492 - 0,000865t. \quad (\text{II.14})$$

Для более высоких температур уравнение (II.14) имеет такой же вид [183]. Плотности жидкого метил- и 1,1-диметилгидразина при различных температурах определяются из уравнений [183]

$$d = 0,89338 - 0,000943t, \quad (\text{II.15})$$

$$d = 0,80980 - 0,001030t. \quad (\text{II.16})$$

Смесь 50% гидразина, 50% 1,1-диметилгидразина (так называемый Аэрозин-50) применяется в качестве высокоэффективного топлива для ракет типа «Титан-II».

Термодинамические функции гидразина и его метилзамещенных

T, K	N ₂ H ₄	CH ₃ NHNH ₂	(CH ₃) ₂ NNH ₂	CH ₃ NHNHCH ₃	(CH ₃) ₂ NNHCH ₃
Теплоемкость ($C_{p(T)}$), кал/град·моль					
298,15	11,85	17,0	22,824	22,039	27,305
400	14,07	21,0	28,757	27,673	34,691
500	15,93	24,3	33,615	32,389	40,947
600	17,47	27,1	37,522	36,282	46,083
700	18,80	29,3	40,676	39,554	50,312
800	19,85	31,3	43,347	42,368	53,933
900	20,99	33,1	45,621	44,824	57,013
1000	21,92	34,6	47,624	46,973	59,703
1100	22,80	—	49,381	48,836	62,027
1200	23,54	37,1	50,916	50,499	64,049
1300	24,20	—	52,280	51,916	65,829
1400	24,82	—	53,467	53,159	67,372
1500	25,33	39,8	54,500	54,233	68,733
Энтродия (S^0), кал/град·моль					
298,15	56,97	66,61	72,53	74,36	79,91
400	60,76	72,20	80,09	81,64	88,99
500	64,12	77,29	87,04	88,34	97,42
600	67,15	81,93	93,53	94,60	105,35
700	69,95	86,30	99,57	100,45	112,79
800	72,54	90,33	105,18	105,92	119,76
900	74,95	94,02	110,42	111,05	126,30
1000	77,21	97,63	115,34	115,89	132,45
1100	79,34	—	119,96	120,45	138,25
1200	81,36	104,18	124,33	124,78	143,74
1300	83,28	—	128,46	128,88	148,94
1400	85,10	—	132,38	132,77	153,86
1500	86,83	112,90	136,11	136,48	158,56
Приведенная энтальпия ($H^0 - H^0_0/T$), кал/град·моль					
298,15	9,20	11,53	14,50	14,24	16,90
400	10,16	13,46	17,38	16,99	20,49
500	11,13	15,32	20,14	19,61	23,95
600	12,06	17,05	22,71	22,21	27,21
700	12,93	18,63	25,05	24,31	30,21
800	13,73	20,10	27,17	26,37	32,95
900	14,49	21,44	29,09	28,28	35,45
1000	15,18	22,64	30,85	30,08	37,74
1100	—	—	32,45	31,68	39,84
1200	—	24,86	33,93	33,18	41,78
1300	—	—	35,29	34,56	43,56
1400	—	—	36,54	35,85	45,20
1500	—	27,62	37,70	37,05	46,73

T, K	N ₂ H ₄	CH ₃ NHNH ₂	(CH ₃) ₂ NNH ₂	CH ₃ NHNHCH ₃	(CH ₃) ₂ NNHCH ₃
------	-------------------------------	-----------------------------------	--	-------------------------------------	--

Приведенный изобарно-изотермический потенциал ($Z^0 - H_0^0/T$), кал/град·моль

298,15	47,77	55,08	56,65	58,74	61,63
400	50,60	58,74	61,33	63,27	67,12
500	52,99	61,97	65,52	67,35	72,09
600	55,09	64,88	69,44	71,01	76,76
700	57,02	67,67	73,14	74,76	81,20
800	58,81	70,23	76,63	78,17	85,43
900	60,46	72,58	79,95	81,39	89,47
1000	62,03	74,99	83,11	84,43	93,33
1100	—	—	86,13	87,39	97,03
1200	—	79,32	89,02	90,22	100,58
1300	—	—	91,79	92,94	104,0
1400	—	—	94,46	95,54	107,28
1500	—	85,28	97,03	98,05	110,45

Энтальпия образования ($\Delta H_{\text{обр}}$), ккал/моль

298,15	22,74	22,36	20,07	21,47	19,0
400	21,94	21,22	18,66	19,94	18,16
500	21,34	20,37	17,65	18,84	16,80
600	20,88	19,75	16,94	18,01	15,81
700	20,54	19,31	16,50	17,41	15,12
800	20,28	19,02	16,19	17,03	14,69
900	20,10	18,86	16,06	16,81	14,46
1000	19,98	18,81	16,06	16,74	14,41
1100	19,97	18,85	16,18	16,80	14,52
1200	20,02	18,96	16,38	16,95	14,74
1300	20,10	19,12	16,65	17,18	15,05
1400	20,22	19,33	16,97	17,47	15,42
1500	20,37	19,57	17,33	17,80	15,85

Свободная энергия образования (ΔZ^0), ккал/моль

298,15	38,02	44,47	50,13	50,98	57,57
400	43,37	52,20	60,63	61,30	70,69
500	48,78	60,02	71,24	71,77	83,99
600	54,30	68,04	82,02	82,33	97,52
700	59,87	76,10	92,90	93,21	110,48
800	65,46	84,24	103,83	104,06	124,92
900	71,07	92,50	114,79	114,96	138,72
1000	76,69	100,65	125,66	125,87	152,53
1100	82,35	108,88	136,72	136,78	166,33
1200	87,95	116,98	147,65	147,66	180,10
1300	93,66	125,27	158,58	158,54	193,87
1400	99,31	133,33	169,49	169,40	207,64
1500	104,96	141,22	180,37	180,25	221,35

T, K	N ₂ H ₄	CH ₃ NHNH ₂	(CH ₃) ₂ NNH ₂	CH ₃ NHNHCH ₃	(CH ₃) ₂ NNHCH ₃
Логарифмы констант равновесия (lg K)					
298,15	27,89	32,62	36,77	37,39	42,23
400	23,71	28,54	33,15	33,51	38,65
500	21,34	26,25	31,16	31,39	36,74
600	19,79	24,80	29,89	30,01	35,54
700	18,70	23,78	29,02	29,12	34,52
800	17,89	23,03	28,38	28,44	34,15
900	17,27	22,48	27,89	27,93	33,71
1000	16,77	22,01	27,48	27,53	33,36
1100	16,37	21,65	27,18	27,19	33,07
1200	16,03	21,32	26,91	26,91	32,82
1300	15,76	21,07	26,68	26,67	32,61
1400	15,51	20,83	26,47	26,46	32,43
1500	15,30	20,59	26,30	26,28	32,27

Упругость пара (мм рт. ст.) гидразингидрата в интервале температур 295—350 К рассчитывается из соотношения [184]

$$\lg P = -\frac{2450}{T} + 9,17,$$

а упругость пара триметилгидразина — из уравнения [178]

$$\lg P = \frac{2614,506}{T} - 6,873235 \lg T + 28,06810.$$

Растворимость инертных газов (He, Ne, Ar) в жидком гидразине, 1-метил- и 1,1-диметилгидразине подчиняется закону Генри в интервале температур 253—308 К и давлении от 0,9 до 2,3 атм.

Таблица 17

Теплоты сгорания и образования гидразина и некоторых метилзамещенных гидразина (ккал/моль) [179]

Соединение	$\Delta H_{\text{сгор}}(\text{ж})$	$\Delta H_{\text{обр}}(\text{ж})$	$\Delta H_{\text{исп}}$	$\Delta H_{\text{обр}}(\text{г})$
Гидразин	-148,664	12,04	10,70	22,74
Метилгидразин	-311,711	12,71	9,65	22,36
1,2-Диметилгидразин	-473,454	12,07	9,40	21,47
1,1-Диметилгидразин	-472,648	11,27	8,37	19,64
	-473,280	11,90	—	20,27
	-473,100	11,70	—	20,07
Триметилгидразин*	-481,020 **	—	—	19,00

* Теплота сгорания триметилгидразина оценена теоретически из величины энтальпии образования.

** В газообразном состоянии.

Температура зависимости некоторых свойств гидразина и его замещенных

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Коэффициент вязкости, мПа·с	Удельная теп- лоемкость, град	Давление пара, мм рт. ст. (кПа)
Гидразин				
0*	1,025	1,312	23,29	2,67 (0,36)
5	1,021	1,211	23,35	3,85 (0,51)
10	1,017	1,119	23,44	5,46 (0,73)
15	1,013	1,038	23,47	7,64 (1,01)
20	1,008	0,964	23,55	10,53 (1,40)
25	1,004	0,900	23,62	14,35 (1,91)
30	1,000	0,840	23,69	19,31 (2,57)
35	0,996	0,785	23,77	25,70 (3,43)
40	0,991	0,738	23,86	33,83 (4,51)
50	0,983	0,653	24,02	56,93 (7,59)
60	0,974	0,582	24,20	92,40 (12,32)
70	0,965	0,522	24,40	145,2 (19,36)
80	0,957	0,472	24,61	221,5 (29,53)
90	0,948	0,429	24,82	329,0 (43,86)
100	0,940	0,391	25,06	477,1 (63,60)
110	0,931	0,359	25,30	676,8 (90,22)
1,1-Диметилгидразин				
-57,2	0,87	5,7	36,37	—
-50	0,86	3,8	36,62	0,7 (0,09)
-40	0,85	2,4	36,96	2 (0,26)
-30	0,84	1,7	37,31	5 (0,67)
-20	0,83	1,3	37,66	11 (1,46)
-10	0,82	1,0	38,00	23 (3,06)
0	0,81	0,78	38,35	41 (5,46)
10	0,80	0,64	38,70	70 (9,33)
20	0,79	0,54	39,04	110 (14,66)
25	0,786	0,51	39,20	130 (17,33)
30	0,78	0,48	—	190 (25,33)
40	0,77	0,41	—	300 (39,99)
50	0,76	0,36	—	450 (59,98)
60	0,75	0,31	—	670 (89,31)
70	0,74	0,28	—	1000 (133,30)
Аэровин-50				
-10	0,930	1,78	0,680	26 (3,46)
0	0,921	1,41	0,684	46 (6,13)
10	0,912	1,15	0,689	69 (9,20)
20	0,903	0,97	0,693	104 (13,86)
25	0,899	0,89	0,695	131 (17,46)
30	0,894	0,83	0,698	166 (22,13)
40	0,885	0,74	0,702	259 (34,52)
50	0,875	0,65	0,707	378 (50,38)
60	0,866	0,58	0,711	541 (72,11)
70	0,857	0,53	0,716	745 (99,31)

* Приведены экстраполированные значения.

[183]. Выведены уравнения зависимости изменений свободной энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры. Для изученных гидразинов изменения растворимости инертных газов связаны с различиями в дипольных моментах гидразинов. Закон Генри сохраняется при растворении газообразного аммиака в жидком гидразине, 1-метил- и 1,1-диметилгидразине до 0,15 мольных долей [185]. Растворимость окиси углерода в 1,1-диметилгидразине и SF_6 в диметилгидразине подчиняется закону Генри при любых концентрациях. Изменение свободной энергии Гиббса при растворении аммиака в гидразине, 1-метил- и 1,1-диметилгидразине выражается уравнениями [185]

$$\Delta G^0 = -5204 + 22,537T, \quad (II.17)$$

$$\Delta G^0 = -5196 + 21,937T, \quad (II.18)$$

$$\Delta G^0 = -4986 + 21,407T. \quad (II.19)$$

Многокомпонентные системы

Двойные системы. Гидразин в воде является ассоциированной жидкостью, поэтому взаимодействие двух компонентов протекает при любых соотношениях с образованием ионов гидразина и водородных связей между молекулами гидразина и воды. При этом свойства системы гидразин — вода зависят от их соотношений. Гидразин (58,5%) и вода (41,5%) дают постоянно кипящую при температуре 120,5° С (771 мм рт. ст.) смесь, свидетельствующую о том, что упругость пара системы гидразин — вода характеризуется отрицательным отклонением от закона Рауля (табл. 19).

Двойная система $N_2H_4 - H_2O$ по своему поведению значительно отличается от идеальной [178]. Максимальные плотности соответствуют смеси, приближающейся по составу к моногидрату $N_2H_4 \cdot H_2O$ (табл. 20). Измерение поверхностного натяжения смесей гидразин — вода при температуре 25° С указывает на существование максимума при концентрации в интервале 30—35 мол. % гидразина. Это единственное исключение из общих наблюдений, по которым физические свойства бинарной системы гидразин — вода характеризуются максимальными или минимальными значениями при концентрации 50 мол. %, соответствующей соединению $N_2H_4 \cdot H_2O$.

Наиболее заметные отклонения от идеального поведения смесей гидразина с водой наблюдаются в случае вязкости, максимальные значения которой характерны для определенной температуры. Показатель преломления смеси гидразин — вода монотонно возрастает с увеличением содержания гидразина (табл. 21) [186].

Температуры замерзания системы гидразин — вода указывают на существование моногидрата в виде твердой фазы (т. пл. — 57° С), двух эвтектик состава $N_2H_4 - N_2H_4 \cdot H_2O$ и $H_2O - N_2H_4 \cdot H_2O$. Координаты эвтектики в системе гидразин — вода определены

Таблица 19

Температура кипения системы гидразин—вода при различных давлениях

P, мм рт. ст. (кПа)	t, °C	Содержание гидразина, мол.%	
		Жидкость	Пар
—	102,20	9,4	0,18
755,5 (100,71)	104,60	14,2	—
755,5 (100,71)	105,90	—	1,60
755,5 (100,71)	107,45	19,5	2,70
755,5 (100,71)	109,15	—	3,90
755,5 (100,71)	111,00	—	6,20
755,5 (100,71)	114,95	34,0	13,80
755,5 (100,71)	117,95	41,7	25,00
768,0 (102,37)	118,60	42,9	30,30
768,0 (102,37)	119,20	45,2	34,90
768,0 (102,37)	119,80	50,3	41,70
770,8 (102,64)	120,20	51,8	44,60
770,8 (102,64)	120,35	53,3	48,75
770,8 (102,64)	120,45	54,8	52,80
770,8 (102,64)	120,50	56,0	53,00
—	120,50	58,5	58,50
771,1 (102,78)	120,45	62,5	—
771,1 (102,78)	120,25	65,8	72,00
771,1 (102,78)	119,90	68,3	75,50
771,1 (102,78)	119,50	72,7	81,00
771,1 (102,78)	119,25	73,6	83,70
771,1 (102,78)	118,80	76,0	—

Таблица 20

Некоторые физические характеристики гидразина и его водного раствора

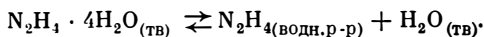
Содержание гидразина, мол.%	d_{4}^{25} , г/см ³	Поверхностное натяжение, мН/м	Парахор раствора	Парахор гидразина
0	0,9971	71,96	52,6	—
6,7	1,0046	73,11	55,1	91,1
10,5	1,0087	73,68	56,6	90,5
20,5	1,0184	75,10	60,3	90,4
26,5	1,0228	75,41	62,5	90,4
28,7	1,0241	75,47	63,3	90,0
33,9	1,0274	75,47	65,3	90,2
40,1	1,0294	75,28	67,7	90,3
48,8	1,0317	74,18	70,6	89,5
49,1	1,0318	74,24	70,8	90,2
63,6	1,0298	72,38	76,3	90,0
69,7	1,0267	71,88	78,8	90,3
83,1	1,0161	69,97	84,5	91,0
84,9	1,0146	69,81	85,3	91,3
96,9	1,0051	67,57	90,2	91,4
100,0	1,0024	66,67	91,5	91,5

Показатели преломления (n_D^{20}) водных растворов гидразина

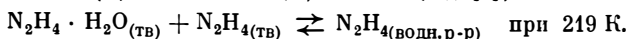
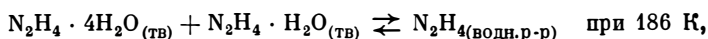
Содержание гидразина, мас. %	n_D^{20}	Содержание гидразина, мас. %	n_D^{20}	Содержание гидразина, мас. %	n_D^{20}
10	1,3487	50	1,4116	80	1,4510
20	1,3647	60	1,4261	90	1,4613
30	1,3804	70	1,4400	100	1,4700
40	1,3963				

методом дифференциального термического анализа (рис. 19). Состав эвтектики 27 ± 1 мол. % N_2H_4 , т. пл. $193 \pm 0,5$ К [187].

В системе гидразин — вода кроме ранее известного моногидрата, плавящегося конгруэнтно при 222 К, образуется тетрагидрат $N_2H_4 \cdot 4H_2O$ (рис. 20), разлагающийся перитектически при 193 К [188, 189]:



Установлены эвтектические реакции



Фазовые превращения в переохлажденных водных растворах гидразина характеризуются двумя областями диаграммы, каждая из которых имеет постоянную температуру стеклования, не зависящую от состава. Для составов, богатых гидразином, температура стеклования равна 145 К, а для смесей, обогащенных водой, 133 К. В обоих случаях температура стеклования составляет 2/3 соответствующей температуры солидуса [188]. Следовательно, при добавлении воды понижается температура кристаллизации гидразина, что используется в ракетной технике для приготовления гидразинового горючего с улучшенными низкотемпературными свойствами. Например, введение 67 мол. % воды снижает температуру кристаллизации гидразина до -76°C (табл. 22) [178]. Низкотемпературные свойства заметно улучшаются при введении воды в 1-метил- и 1,1-диметилгидразин (рис. 21) [163].

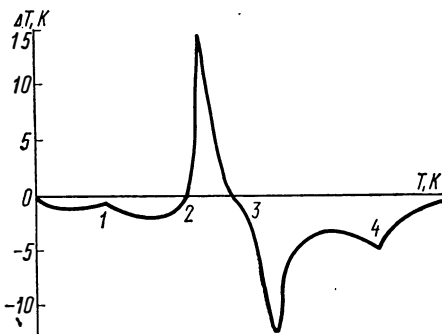


Рис. 19. Диаграмма дифференциального термического анализа 15,6 мол. % -го гидразина в воде:

1 — стеклообразное состояние, 133 К; 2 — спонтанная кристаллизация гидразина, 170 К; 3 — точка солидуса эвтектики гидразин — вода, 193 К; 4 — точка ликвидуса, 240 К.

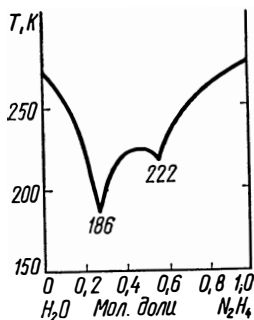


Рис. 20. Диаграмма плавкости системы гидразин — вода [162, 163].

Гидразин смешивается с аммиаком в любых соотношениях без образования каких-либо соединений. Температуры кипения обоих компонентов значительно разнятся между собой. Испарением жидкого аммиака можно количественно отделить гидразин; этот способ используется для приготовления безводного гидразина [178].

В системе вода — 1,1-диметилгидразин в интервале температур 208—273 К образуются аддукт 1 : 1 (т. пл. 242,5 К) и эвтектика (12,5 мол. % H₂O, т. пл. 208,5 К) [191]. Область с концентрацией 1,1-диметилгидразина 20—40 мол. % является метастабильной. Смеси, лежащие внутри этого диапазона, способны к глубокому переохлаждению. При более низких температурах имеет место стеклование смеси: экспериментально определенные температуры стеклования и вязкости растворов имеют максимумы, наличие которых свидетельствует о возможности образования тетрагидрата 1,1-диметилгидразина.

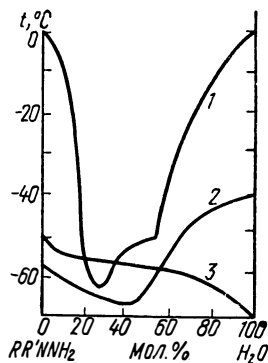
В связи с недостаточной химической стабильностью гидразина при хранении в металлических топливных баках ракет проведены

Таблица 22

Температура замерзания системы гидразин — вода

Содержание гидразина		Температура замерзания, °С	Содержание гидразина		Температура замерзания, °С	Содержание гидразина		Температура замерзания, °С
мас. %	мол. %		мас. %	мол. %		мас. %	мол. %	
5,40	3,11	—3,80	24,8	15,6	—33,3	67,6	54,0	—52,6
6,40	3,71	—4,30	26,0	16,5	—37,3	69,2	55,8	—50,3
7,60	3,43	—5,30	26,2	16,6	—34,9	69,6	56,2	—52,8
7,70	4,49	—5,40	27,5	17,6	—41,6	70,3	57,1	—46,8
8,70	5,10	—6,40	28,4	18,2	—44,3	70,4	57,1	—46,2
11,9	7,06	—9,80	29,6	19,2	—46,3	70,7	57,6	—44,2
12,6	7,51	—10,3	35,6	23,7	—65,9	72,0	59,1	—40,2
13,9	8,32	—12,8	45,0	31,4	—75,8	72,6	59,8	—40,2
14,3	8,58	—12,7	49,3	35,4	—61,7	74,8	62,5	—34,1
18,4	11,2	—19,1	57,4	43,0	—53,7	75,0	62,8	—32,7
19,0	11,6	—20,4	51,8	43,9	—53,4	81,0	70,5	—20,4
19,7	12,1	—22,0	59,9	45,8	—52,6	84,1	74,9	—15,6
19,9	12,2	—22,2	60,6	46,5	—52,2	85,1	76,2	—14,8
20,3	12,5	—22,3	63,1	49,1	—51,7	90,1	83,6	—8,7
21,4	13,3	—24,7	64,2	50,2	—51,7	97,9	96,4	—0,10
22,2	13,8	—25,3	64,7	50,8	—52,0	98,4	97,1	0,20
23,4	14,7	—30,3	66,5	52,8	—52,2	99,0	98,2	0,90
24,1	15,2	—30,8	66,6	52,9	—52,7	99,6	99,3	1,60

Рис. 21. Диаграммы плавкости систем гидразин — вода ($R = R' = H$) (1), метилгидразин — вода ($R = CH_3, R' = H$) (2) и 1,1-диметилгидразин — вода ($R = R' = CH_3$) (3).



испытания гидразинового горючего с добавками этилового спирта. Оптимальными эксплуатационными параметрами обладает топливо, содержащее 70—80% гидразина [192].

Проведено исследование системы гидразин — этиловый спирт показавшее, что смешанное топливо такого типа незначительно отличается по плотности и вязкости от чистого гидразина, обладая высоким поверхностным натяжением. Эта система отличается высокой химической стабильностью в условиях длительного хранения (более года) и характеризуется большим периодом задержки воспламенения по сравнению с гидразином (около 30 с).

Изотермы вязкости, плотности, удельной электропроводности и поверхностного натяжения в системе гидразин — уксусная кислота указывают на существование соединения $N_2H_4 \cdot CH_3COOH$ [193]. В пользу его образования свидетельствуют максимумы в величинах плотности и вязкости, резкие изменения значений удельной электропроводности (табл. 23).

В системе гидразин — фенол в твердой фазе имеется соединение $N_2H_4 \cdot 2C_6H_5OH$, характеризующееся более высокой температурой плавления по сравнению с индивидуальными веществами. Первая эвтектическая точка соответствует содержанию 12 мол.% C_6H_5OH с т. пл. $-18^\circ C$, вторая — 90 мол.% C_6H_5OH с т. пл. $28^\circ C$ (рис. 22). Из изотерм плотности, поверхностного натяжения и вязкости видно, что соединение $N_2H_4 \cdot 2C_6H_5OH$ существует и в

Таблица 23

Физические свойства двойных смесей при температуре $75^\circ C$

Система гидразин — уксусная кислота [193]					Система гидразин — фенол [194]				
CH_3COOH , мол.%	d	σ	η	κ	Фенол, мол.%	d	σ	η	κ
10	1,040	56,2	0,934	0,150	10	1,005	44,93	0,583	0,0192
20	1,078	54,9	1,652	0,115	20	1,016	43,21	0,752	0,0163
30	1,107	53,1	2,182	0,090	30	1,027	42,24	1,126	0,0114
40	1,138	50,9	5,001	0,052	40	1,039	41,30	1,441	0,0068
50	—	—	8,642	0,027	50	1,044	40,62	1,832	0,0032
60	1,138	36,8	—	—	60	1,046	39,60	2,036	0,0012
70	1,118	33,2	4,200	0,018	70	1,046	38,10	2,078	0,004
80	1,091	29,0	—	0,013	80	1,044	36,98	1,823	0,001
90	1,060	—	1,220	0,007	90	1,040	35,88	1,540	0,0001

Примечание. d — плотность, г/см³; σ — поверхностное натяжение, мН/м; η — вязкость, мПа·с; κ — удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹.

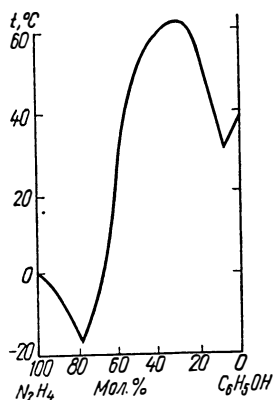


Рис. 22. Диаграмма плавкости системы гидразин — фенол.

расплавленной гомогенной среде [194]. Изотермы плотности и вязкости имеют максимумы. С повышением температуры от 65 до 85° С наблюдается значительное сглаживание максимума на изотермах вязкости, связанное с разложением соединения. О существовании соединения $N_2H_4 \cdot 2C_6H_5OH$ свидетельствуют также S-образная форма изотерм поверхностного натяжения и резкое изменение величин удельной электропроводности (см. табл. 23). Измерением величин плотности, вязкости,

поверхностного натяжения и удельной электропроводности во всем интервале составов при 45; 50 и 55° С для системы гидразингидрат — фенол показано, что гидразингидрат взаимодействует с фенолом аналогично безводному гидразину [195]. Экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют об образовании в жидкой фазе соединения состава $N_2H_4 \cdot H_2O \cdot 2C_6H_5OH$.

Из диаграмм плавкости систем $N_2H_4 - N_2H_5NO_3$ и $N_2H_4 - N_2H_5Cl$ (рис. 23) видно, что в обоих случаях образуется комплексная соль $N_2H_5NO_3 \cdot N_2H_4$ (т. пл. $\sim 3^\circ C$) и $N_2H_5Cl \cdot N_2H_4$ (т. пл. $-36^\circ C$). Оба соединения плавятся конгруэнтно, однако максимумы температуры, соответствующие образованию этих соединений, выражены слабо, что свидетельствует о значительной диссоциации комплексов уже вблизи точки плавления [196]. Очевидно, температуры плавления характеризуют не индивидуальные соединения, а смеси комплексных солей с продуктами их диссоциации. Обе диаграммы состояния указывают на практически одинаковый состав эвтектик между гидразином и солью гидразина (17,5—18 мол. % N_2H_4). Различие диаграмм состояния $N_2H_4 - N_2H_5Cl$ и $N_2H_4 - N_2H_5NO_3$ связано в основном с более высокой температурой плавления системы $N_2H_4 - N_2H_5Cl$. Необходимо отметить, что затвердевание системы $N_2H_4 - N_2H_5NO_3$ часто сопровождается кристаллизацией неустойчивой β -формы $N_2H_5NO_3$. При этом температура плавления данной системы понижается на 8—10°.

Термогравиметрическим методом исследованы двойные системы типа $N_2H_4 - M(ClO_4)_2$, где $M = Mg, Ca, Sr$ [197]. Показано образование кристаллических соединений $M(ClO_4)_2 \cdot 2N_2H_4$, где $M = Mg, Ca, Sr, Ba$, а также $M(ClO_4)_2 \cdot N_2H_4$, где $M = Ca, Sr, Ba$.

Для системы $NaBH_4 - N_2H_4$ харак-

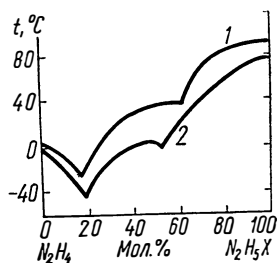


Рис. 23. Диаграмма плавкости систем гидразин — хлорид гидразина ($X = Cl$) (1) и гидразин — нитрат гидразиния ($X = NO_3$) (2).

Растворимость некоторых солей в безводном гидразине, 25° С (г/100 г N₂H₄)

Соединение	Раствори- мость	Соединение	Раствори- мость	Соединение	Раствори- мость
LiNO ₃	61,20	Sr (NO ₃) ₂	61,20	CrCl ₃	12,96
LiClO ₄	54,40	Ba (ClO ₄) ₂	109,30	CuCl ₂	4,99
NaNO ₃	117,80	Ba (NO ₃) ₂	88,50	FeS	8,97
NaClO ₄	85,10	K ₂ SO ₄	4,98	PbF ₂	5,98
KNO ₃	28,00	NaBr	36,91	Pb (NO ₃) ₂	51,87
KClO ₄	30,90	NaI	63,84	LiCl	15,96
PbNO ₃	35,80	ZnCl ₂	7,98	MnCl ₂	12,96
PbClO ₄	20,50	NH ₄ Br	109,73	HgI ₂	68,83
CsNO ₃	23,10	NH ₄ Cl	74,82	NiCl ₂	7,98
Mg (NO ₃) ₂	39,80	NH ₄ NO ₃	77,81	KBr	5,98
CsClO ₄	32,40	BaCl ₂	30,90	KCl	8,97
Mg (ClO ₄) ₂	69,00	CdBr ₂	39,90	KI	174,58
Ca (NO ₃) ₂	40,00	CdI ₂	83,79	NaCl	7,98
Ca (ClO ₄) ₂	86,00	CaCl ₂	15,96	SrCl ₂	7,98
Sr (ClO ₄) ₂	88,00				

терно образование четырех соединений: NaBH₄ · 2 N₂H₄, 2 NaBH₄ · N₂H₄, NaBH₄ · N₂H₄ и NaBH₄ · 6N₂H₄ [198]. Соединение NaBH₄ · 2N₂H₄ плавится конгруэнтно при температуре 53° С. Эвтектика NaBH₄ · 2N₂H₄—N₂H₄ содержит 15 мас. % NaBH₄ с т. пл.—22° С, эвтектика NaBH₄ · 2N₂H₄—NaBH₄ · N₂H₄ содержит 46 мас. % NaBH₄, т. пл. 44° С. Соединение 2NaBH₄ · N₂H₄ кристаллизуется из растворов, содержащих 46—54 мас. % NaBH₄. При температуре 56° С оно распадается на несольватированный NaBH₄ и раствор, содержащий 54 мас. % NaBH₄.

Изучение растворимости некоторых солей в безводном гидразине при температуре 25° С указывает на образование устойчивых сольваток комплексов [199, 200]. Приведенные в табл. 24 данные по растворимости перхлоратов и нитратов металлов в безводном гидразине, а также анализ их кристаллов показали, что в равновесии с насыщенным раствором находятся в несольватированном состоянии перхлораты и нитраты цезия, рубидия и калия, а также нитрат натрия. Остальные соли образуют с гидразином сольваты, устойчивые при комнатной температуре в контакте с насыщенным раствором. Стабильность гидразинатов нитратов лития, магния и щелочноземельных металлов и количество молекул гидразина в сольватах ниже, чем у соответствующих перхлоратов. Перхлораты щелочных металлов обладают высокой растворимостью в гидразине (K < Li < Na). Кристаллизация солей происходит с образованием сольватов LiClO₄ · 2N₂H₄, NaClO₄ · N₂H₄; KClO₄ сольвата не дает [200]. Все перхлораты при растворении в гидразине образуют эвтектики с т. пл. —19, —26 и —5° С для лития, натрия и калия соответственно. Точки начала кристаллизации гидразина во всех трех двойных системах ложатся на одну кривую. Следо-

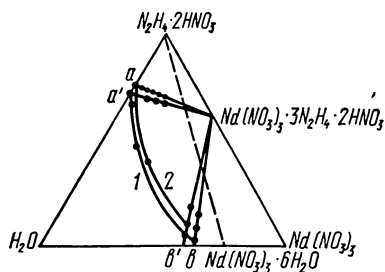


Рис. 24. Изотермы растворимости тройной системы нитрат неодима — вода — динитрат гидразина при температурах 20 (1) и 40°С (2).

вательно, молярное понижение температуры плавления гидразина не зависит от природы растворенного в нем перхлората щелочного металла.

Тройные системы. Изучение фазового равновесия в тройных системах $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (при 45—65°С) и $\text{D}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (при 15—65°С) показало, что гетерогенная область в системе с D_2O несколько больше, чем с H_2O , при практически одинаковой растворимости $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ в обеих фазах [201]. Водная фаза обогащена солью (коэффициент распределения меняется от 2 до 15). Положение критической точки в водной системе с увеличением содержания воды заметно смещается в сторону больших концентраций этанола. В системе с D_2O смещение выражено менее резко. При температуре ниже 10,2°С $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ выпадает в виде твердой фазы.

Система $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4-\text{NH}_3$ имеет две изотермы при низких температурах (интервал от -40 до -90°С) [202]. Изотерма при температуре -40°С состоит из двух ветвей, ограничивающих область существования кристаллов воды и безводного кристаллического гидразина. Изотермой при температуре -52°С ограничивается область существования кристаллической воды, безводного гидразина и гидразингидратов $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Изотермы при -83 и -91°С имеют аналогичное строение.

Методом растворимости исследовано взаимодействие компонентов тройной системы $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ при 20 и 40°С [203]. Установлено, что в указанной системе осуществляется взаимодействие солевых компонентов. Изотермы растворимости состоят из трех самостоятельных ветвей, отвечающих насыщенным растворам по безводному динитрату гидразина, кристаллогидрату нитрата неодима и по образующейся в системе новой твердой фазе состава $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ (рис. 24), которая обладает высокой стабильностью. С изменением температуры поле кристаллизации соединения мало деформируется. Составы эвтоник

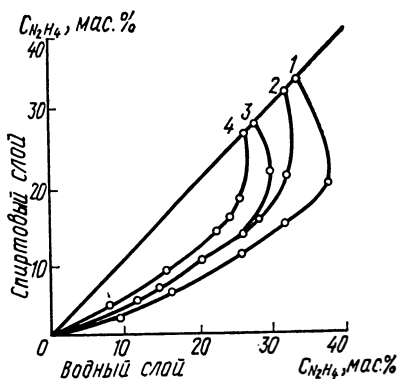


Рис. 25. Кривые распределения гидразина между спиртовой и водно-щелочной фазами (мас. %):

1 — изопропанол, 25°С; 2 — изопропанол, 60°С; 3 — *n*-пропанол, 25°С; 4 — *n*-пропанол, 60°С.

обогащены: одна — безводным динитратом гидразина, другая — кристаллогидратом нитрата неодима.

Фазовое состояние тройной системы $\text{LaCl}_3\text{—H}_2\text{O—N}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{HCl}$ при температурах 20 и 40° С характеризуется изотермами простого эвтонического типа. Эвтонические растворы имеют равновесные твердые фазы $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ и $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [204]. Изотермы растворимости состоят из двух ветвей кристаллизации, которым соответствуют обе твердые фазы. Высаливающего эффекта LaCl_3 не обнаружено.

Диаграммы растворимости $\text{CeCl}_3\text{—N}_2\text{H}_5\text{Cl—H}_2\text{O}$ при 25 и 50° С соответствуют изотермам обычного эвтонического типа. Равновесными твердыми фазами насыщенных растворов являются $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Солевые компоненты системы между собой продуктов присоединения не образуют [205].

Система гидразин — вода — щелочь может образовать две жидкие фазы (табл. 25) [178]. Верхняя фаза, богатая гидразином, легко отделяется от нижней, содержащей большую часть воды и щелочи, что используется для концентрирования гидразина. Использование других возможных высаливателей (K_2CO_3 , KOH , N_2CO_3 , Na_3PO_4 и Na_2SO_4) в интервале температур от 25 до 100° С не приводит к эффективному разделению водного гидразина на две жидкие фазы [178].

В тройных системах гидразин — вода — фенолы [206—208] гидразин концентрируется в основном в водной фазе. Во всех системах между гидразином и фенолами образуются молекулярные соединения, подверженные гидратации. Наличие электронодонорных заместителей (CH_3O , CH_3) в фенолах значительно снижает

Таблица 25

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, и равновесные составы сопряженных жидких фаз системы гидразин — вода — щелочь

t, °С	Фаза	Состав, мас. %		
		N_2H_4	NaOH	H_2O
100	Верхняя	92,7	2,4	5,6
90	»	92,2	2,0	6,0
70	»	90,9	3,2	6,0
60	»	77,5	9,3	13,0
100	Нижняя	5,7	70,3	24,0
90	»	5,9	69,3	25,0
70	»	6,7	67,6	25,5
60	»	19,0	51,4	29,5
100	Критическая точка	45,9	27,9	26,0
90	То же	45,6	28,2	26,0
70	» »	45,4	28,5	26,0
60	» »	45,5	29,6	25,0

Таблица 26

Составы сосуществующих фаз и коэффициенты распределения гидразина (K_p) в системах гидразин — вода — спирт (мас.%)

Спиртовый слой		Водный слой		K_p	Спиртовый слой		Водный слой		K_p
N_2H_4	H_2O	N_2H_4	H_2O		N_2H_4	H_2O	N_2H_4	H_2O	
<i>n</i> -Бутиловый спирт, 25° С					<i>n</i> -Амиловый спирт, 25° С				
0,6	18,9	6,4	87,4	0,093	0,9	9,1	5,7	91,8	0,157
1,2	17,8	19,2	75,8	0,062	1,7	8,3	17,3	79,9	0,098
4,0	14,0	29,0	66,3	0,137	2,8	7,4	29,4	67,6	0,095
9,5	9,0	42,0	54,0	0,226	3,2	7,1	35,2	61,8	0,090
11,2	8,1	51,0	45,2	0,219	4,5	6,0	50,5	46,0	0,089
<i>n</i> -Бутиловый спирт, 60° С					<i>n</i> -Амиловый спирт, 60° С				
0,5	20,5	11,0	83,0	0,042	1,0	11,2	10,7	87,1	0,093
3,8	15,9	20,4	74,0	0,186	2,8	9,2	20,4	78,0	0,137
6,4	14,6	29,4	65,1	0,217	4,7	6,6	30,5	68,1	0,154
10,5	12,0	39,3	55,0	0,267	6,5	5,5	41,1	57,4	0,158
16,5	9,5	47,8	46,9	0,352	7,3	4,7	51,0	47,6	0,142
Изобутиловый спирт, 25° С					Изоамиловый спирт, 25° С				
1,6	14,9	10,2	82,3	0,156	0,9	8,1	4,5	93,0	0,200
3,8	12,7	21,1	71,9	0,180	2,0	6,7	16,0	81,6	0,125
5,8	10,2	33,2	60,8	0,174	2,9	5,9	28,2	69,4	0,102
9,0	7,7	49,3	45,7	0,183	3,2	5,5	35,2	62,8	0,090
Изобутиловый спирт, 60° С					Изоамиловый спирт, 60° С				
1,6	17,2	10,0	82,0	0,160	1,3	9,7	10,2	87,8	0,127
3,1	15,7	20,0	73,0	0,155	3,2	7,8	19,8	78,5	0,161
5,0	14,0	29,8	63,5	0,167	3,9	7,2	30,7	67,5	0,127
8,5	11,5	38,4	54,5	0,222	5,8	5,7	40,9	57,3	0,141
11,0	10,6	48,0	43,8	0,230	6,8	4,7	51,3	46,8	0,152

гидратацию молекулярного соединения по сравнению с незамещенным фенолом [207, 208]. Исследование равновесия жидких фаз в тройных системах гидразин — вода — хлорфенолы (*n*-, *m*- и *o*-) указывает на наличие процессов комплексообразования и обменного вытеснения. В рассмотренной тройной системе образуются два молекулярных соединения: гидразин — хлорфенол состава 1 : 2 и 2 : 1. Наиболее сильно с гидразином взаимодействует *o*-хлорфенол [208].

В экстракционных системах гидразин — вода — спирты (*n*-бутиловый, изобутиловый, *n*-амиловый и изоамиловый) при температурах 25 и 60° С [209] наибольший коэффициент распределения гидразина наблюдается в системе с *n*-бутиловым спиртом при 60° С (табл. 26). С увеличением числа углеродных атомов в спирте уменьшается коэффициент распределения гидразина меж-

Таблица 27

Составы сосуществующих фаз (мас.%) и коэффициенты распределения гидразина (K_p) в системах гидразин — вода — спирт — NaOH

Спиртовый слой			Водный слой			K_p
N_2H_4	H_2O	Спирт	N_2H_4	H_2O	Спирт	
Изопропиловый спирт, 25° С						
3,0	4,0	92,3	9,5	71,0	3,1	0,310
6,5	6,1	86,8	18,0	64,5	4,0	0,360
10,3	8,3	80,8	25,8	58,3	5,0	0,400
15,7	12,0	71,5	33,3	47,9	6,5	0,471
20,1	16,2	62,5	37,8	46,0	10,0	0,559
Изопропиловый спирт, 60° С						
2,1	3,1	94,3	4,5	75,6	1,5	0,465
5,2	4,4	90,0	12,7	69,7	2,0	0,409
10,2	7,0	82,5	20,8	63,3	3,0	0,490
15,1	10,0	74,5	28,8	55,8	5,5	0,525
24,5	13,7	64,2	32,6	50,2	9,3	0,640
<i>n</i> -Пропиловый спирт, 25° С						
3,0	5,6	90,3	7,3	72,8	2,7	0,413
6,4	7,6	85,0	14,3	68,2	2,5	0,447
9,9	8,8	80,5	20,5	63,1	3,5	0,482
14,0	12,0	73,0	26,2	58,0	5,0	0,534
24,8	22,6	53,0	30,7	52,5	8,0	0,710
<i>n</i> -Пропиловый спирт, 60° С						
2,4	3,1	94,0	5,0	74,9	2,1	0,480
4,2	4,7	90,5	8,0	72,7	2,2	0,525
8,3	6,3	85,0	16,3	67,5	2,5	0,540
11,8	7,9	80,0	21,4	62,5	3,5	0,551
14,7	9,1	76,0	23,7	60,9	3,5	0,620
16,0	10,2	73,5	25,2	57,9	6,0	0,646
18,3	11,4	70,0	26,5	53,4	10,5	0,690
<i>трет</i> -Бутиловый спирт, 25° С						
8,0	27,0	—	20,0	56,0	—	0,400
10,0	18,0	—	26,0	57,0	—	0,385
11,0	16,0	—	35,0	53,0	—	0,312
13,0	10,5	—	42,0	48,0	—	0,310
14,0	9,0	—	53,0	40,0	—	0,265
<i>трет</i> -Бутиловый спирт, 60° С						
9,1	21,4	—	24,3	59,7	—	0,378
9,8	16,2	—	32,0	55,5	—	0,307
10,9	12,6	—	36,8	51,4	—	0,296
12,2	10,8	—	44,2	44,7	—	0,276
13,1	9,4	—	50,4	38,6	—	0,261

ду спиртовой и водной фазами. Коэффициенты распределения в системах с бутиловыми спиртами выше, чем с амиловыми. Последнее связано с тем, что с ростом длины алифатической цепи возрастает роль неполярного фрагмента. Гидрофобные углеводородные группы противодействуют взаимному растворению спирта и воды, что вызывает уменьшение взаимной растворимости спирта и гидразина. Коэффициенты распределения гидразина в системах со спиртами нормального строения ниже, чем у спиртов изостроения. Исключение составляет *n*-бутиловый спирт. Коэффициент распределения в этой системе наиболее высокий.

Четырехкомпонентные системы. В тройной системе гидразин—вода — *трет*-бутиловый спирт при температурах 25 и 60° С гидразин выступает в роли высаливателя спирта из его водных растворов. Введением NaOH (20 мас.%) на диаграмме тройной системы при 25° С появляется разрыв растворимости [210]. Равновесие в жидких четырехкомпонентных системах гидразин — вода — спирт — NaOH при 25 и 60° С изучено с помощью построения диаграмм псевдотройных систем (табл. 27) [210, 211]. При повышении температуры от 25 до 60° С коэффициент распределения гидразина увеличивается (рис. 25). Оптимальным коэффициентом распределения гидразина ($K_p \sim 0,65$) обладает четырехкомпонентная система с *n*-пропиловым спиртом при 60° С.

В данной главе изложены результаты изучения структуры и некоторых свойств замещенных гидразина с помощью физических методов исследования. Преимущественное внимание уделено новым работам, в которых приводятся данные по химическому строению гидразина и его простейших замещенных.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры алкилгидразинов. Установлению пространственных структур алкилгидразинов, а также отнесению частот различных групп в ИК-спектрах посвящено небольшое количество работ [212—215]. Изучено ИК-поглощение 1-метил-, 1,1- и 1,2-диметилгидразина, а также их дейтерированных аналогов в диапазоне 500—4000 см^{-1} . Основное внимание уделялось валентным колебаниям N—N гидразинового фрагмента NHNH_2 .

В ИК-спектрах 1,1- и 1,2-дизамещенных гидразина, их дейтерированных аналогов валентным колебаниям NH- и NH_2 -групп приписывают две полосы (A и B), расположенные в области 3000—3400 см^{-1} (табл. 28) [215]. Большая разница частот полос A и B в 1,1- и 1,2-дигидразинах вызывает различие силовых констант двух N—N связей. Понижение одной из силовых констант N—N обусловлено взаимодействием этой связи с неподеленной парой электронов другого атома азота. Наблюдается сдвиг полосы B к высшим частотам в 1,1- и 1,2- дифенилгидразинах (см. табл. 28). Аналогичный эффект вызывают растворители, взаимодействующие с неподеленной электронной парой (например, CCl_4 , CHCl_3). В 1,1-дифенилгидразине полоса A близка по частоте к полосе B, но меньше по интенсивности. 1,1-Диэтилгидразин занимает промежуточное положение между 1,1-диалкил- и 1,1-диарилгидразинами. Симметричные гидразины также имеют две отдельные полосы, причем

Частоты валентных колебаний некоторых замещенных гидразина

Соединение	Агрегатное состояние	Полоса А			Полоса В		
		NH ₂	ND ₂	NH (D)	NH ₂	ND ₂	NH (D)
(CH ₃) ₂ NNH ₂	Газ	3371	2492	3362	3190	2340 2355 2365	3197
	Раствор *	3353	—	—	3142 3202	2335 2360	— —
(C ₂ H ₅) ₂ NNH ₂	Газ	3373	2502	—	3391	2355	3195
	Раствор	3362	2502	3351	3149 3190	2355 2360	— —
(CH ₂) ₅ NNH ₂	Газ	3371	2490	3358	3169	2330	3198
	Раствор	3348	2500	—	3202 3139	2351 2387	— —
(C ₄ H ₉) ₂ NNH ₂	»	3362	2500	3352	3139 3194	2330 2375	3191 —
C ₆ H ₅ N (CH ₃) NH ₂	»	3359	2502	3347	3237	2390	3246
(C ₆ H ₅) ₂ NNH ₂	»	3359	2507	3345	3251	2400	3263
CH ₃ NHNHCH ₃	Газ	3360	—	—	3243	—	—
C ₆ H ₅ NHNHC ₆ H ₅	Раствор	3389	—	—	3323	—	—

* В четыреххлористом углеводе.

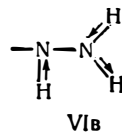
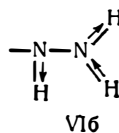
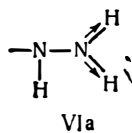
разница для полос А и В в 1,2-диметилгидразине больше, чем в 1,2-дифенилгидразине. Расщепление низкочастотной полосы В, имеющее место и для полностью дейтерированных образцов, не проявляется при полудейтерировании. Понижение частот валентных колебаний N—H в ИК-спектрах 1,1- и 1,2-дизамещенных гидразина объясняется влиянием α-атома азота на распределение электронной плотности в аминогруппе. Соседство α-атома азота приводит к неэквивалентности двух осцилляторов аминогруппы [215].

Отнесение частот валентных колебаний N—H в гидразидах карбоновых кислот. Исходя из особенностей структуры гидразинной группировки NHNH₂, в ИК-спектрах гидразидов следовало бы ожидать три отдельные или перекрывающиеся полосы, соответствующие валентным колебаниям аминогруппы (антисимметричным $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$, симметричным $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$) и валентным колебаниям иминогруппы ν_{NH} . Однако при изучении ИК-спектров разбавленных растворов гидразидов карбоновых кислот наблюдалось только две полосы валентных колебаний N—H в области 3450 и 3330 см⁻¹ (табл. 29) [216]. В ИК-спектрах арилгидразинов и арилгидразидов с различными заместителями в ароматическом ядре можно было бы ожидать расщепление полосы 3450 см⁻¹ вследствие неодинакового влияния заместителей на колебания N—H имино- и аминогрупп [98, 99, 217], чего не происходило в действительности.

Частоты валентных колебаний ν_{N-H} и $\nu_{C=O}$ в ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот $RCONHNH_2$

R	ν_{N-H}		$\nu_{C=O}$	
	Твердое состояние	Раствор	Твердое состояние	Раствор
H	— —	3448 3344	1670 —	1686 —
CH ₃	3310 3225 3048	3448 3330 —	1658 — —	1676 — —
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	3300 3194 3040	3448 3322 —	1620 — —	1666 — —
C ₁₀ H ₂₁	3322 3300 3174	3448 3330 —	1633 — —	1666 — —
C ₆ H ₅	3310 3205 3015 2870	3448 3330 — —	1612 — — —	1666 — — —
NC ₆ H ₄	3310 3200 3100 2860	3448 3344 — —	1665 — — —	1675 — — —
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₅	3330 3205	3448 3330	1612 —	1670 —

Для выявления причин своеобразного поведения колебаний N—H фрагмента $NHNH_2$ и отсутствия третьей полосы в области валентных колебаний N—H рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний [218], а также интенсивности полос N—H [219, 220]. Показано, что для колебательного спектра рассматриваемого фрагмента характерно кинематическое взаимодействие валентных колебаний N—H иминогруппы и антисимметричного колебания N—H аминогруппы, т. е. полоса 3330 см^{-1} в ИК-спектрах арилгидразидов обусловлена симметричными валентными колебаниями N—H группы NH_2 (VIa). Полоса 3450 см^{-1} является результирующей двух взаимодействующих колебаний: валентных колебаний иминогруппы и антисимметричных колебаний N—H аминогруппы (VIб, VIв):



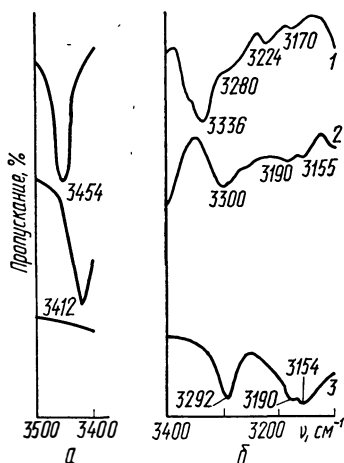
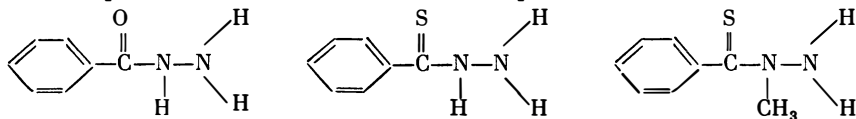


Рис. 26. ИК-спектры растворов гидразидов бензойной (1), тиобензойной (2), 1-метил-1-тиобензойной кислот (3) в четыреххлористом углеводе:

$a - C = 0,001$ моль/л, $d = 10$ см; $b - C = 0,001$ моль/л, $d = 5$ см.

О взаимодействии этих колебаний свидетельствует характер влияния растворителей и дейтерирования на полосы N—H. Протоноакцепторные растворители вызывают низкочастотное смещение результирующего колебания $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$, не расщепляя его на компоненты. Растворители, способные образовывать водородные связи с атомами водорода аминогрупп гидразидов, практически не смещают полосу симметричных валентных колебаний N—H аминогруппы в сторону низких частот, хотя именно на этой полосе должно сказаться, в первую очередь, влияние растворителей. Кроме того, интенсивность $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ изменяется под влиянием заместителей гораздо меньше, чем можно было бы ожидать [99]. При дейтерировании не наблюдаются новые полосы в области между $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$ и $\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$, появление которых связывают обычно с NH-колебаниями аминогруппы.

С целью проверки различных предположений по отнесению полос валентных колебаний N—H в гидразидах кислот интересно проследить за изменениями, происходящими в ИК-спектрах при замещении атома водорода аминогруппы бензгидразида, тиобензгидразида и 1-метил-1-тиобензгидразида:



Сравнивая между собой ИК-спектры валентных колебаний N—H тиобензгидразида и 1-метил-1-тиобензгидразида (рис. 26), можно сделать вывод, что, по-видимому, полоса 3412 см^{-1} не является наложением двух колебаний, а обусловлена N—H колебанием CSNH-группы в тиобензгидразиде, поскольку в ИК-спектре 1-метил-1-тиобензгидразида она исчезает полностью. Полосу 3454 см^{-1} в ИК-спектре бензгидразида предложено относить к валентным колебаниям N—H аминогруппы. Тогда полоса 3336 см^{-1} характеризует высокочастотное колебание аминогруппы, за низкочастотное должно отвечать поглощение в области $3150\text{—}3300 \text{ см}^{-1}$. Предполагается, что с низкочастотными колебаниями аминогруппы связана полоса 3224 см^{-1} , что подтверждено ИК-спектром частично дейтерированных образцов бензгидразида [221]. Полоса 3224 см^{-1}

по интенсивности значительно слабее, чем колебание 3336 см^{-1} . Малая интенсивность низкочастотного поглощения послужила, вероятно, одной из возможных причин того, что область спектра $3100\text{—}3300\text{ см}^{-1}$ в работах [98, 99, 216] не рассматривалась. Кажущееся исчезновение третьей полосы валентных колебаний N—H [98, 99] обусловлено, по-видимому, малой интенсивностью и сдвигом в низкочастотную область спектра.

Расчет частот и форм колебаний группы NHNH_2 показал [218], что при определенном выборе силовых коэффициентов появляются три полосы ν_{NH} , из которых высокочастотные почти совпадают (3412 и 3419 см^{-1}), причем эти два колебания оказываются смешанными по форме. Такой результат подтверждает отнесение полос, указываемое в работах [98, 99, 221]. Тем не менее результаты расчетов [218] не могут рассматриваться как доказательство окончательного отнесения полос, хотя и не противоречат интерпретации спектра, если иметь в виду только качественные выводы [222].

Расчет нормальных колебаний N—H в молекулах диимина, гидразина и его протонированных производных с помощью модифицированного валентного силового поля указывает, что диагональные силовые коэффициенты колебаний N—H и величины угла Θ (HNN) монотонно уменьшаются в ряду N_2H_2 , N_2H_4 и $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$. Распределение потенциальной энергии не обнаруживает существенного смещения форм колебаний в молекулах N_2H_2 , N_2D_2 [223].

ИК-спектры гидразидов карбоновых кислот. Сложное поведение спектроскопических характеристик валентных колебаний N—H гидразидов карбоновых кислот RCONHNH_2 ($\text{R} = \text{Alk}$ или Ar) обусловлено наличием имино- и аминогрупп, находящихся на различном удалении от заместителя R и взаимодействующих между собой. Влияние заместителя R на валентные колебания N—H иминогруппы является доминирующим и передается лучше, благодаря значительной двоевязанности связи C—N. Влияние заместителя на аминогруппу передается через более протяженную молекулярную систему, включающую звено N—N, где передача электронного влияния осуществляется только посредством I-эффекта. Как видно из табл. 30 [98, 99], с ростом электроноакцепторности заместителя ядра в гидразидах величина $\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$ уменьшается, а $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$, наоборот, растет. Изменение спектроскопических характеристик полосы $\nu_{\text{NH}}^{\text{as}}$ в гидразидах карбоновых кислот и первичных амидах присуще sp^2 -гибридному состоянию орбиталей атома азота, а $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$ — sp^3 -гибридным орбиталям и орбиталям промежуточного типа гибридизации [224]. Интегральные интенсивности и частоты полос валентных колебаний N—H гидразидов алифатических карбоновых кислот аналогично зависят от электроноакцепторности заместителей (см. табл. 30). Однако по абсолютной величине интенсивности полос валентных колебаний C=O и N—H гидразидов алифатических карбоновых кислот выше, чем аромати-

Частоты и интегральные интенсивности полос $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{N-H}}$, кажущиеся валентные углы HNH (θ) и силовые постоянные связей (K) N—H гидразидов карбоновых кислот RCONHNH_2

R	$\nu_{\text{C=O}}$, CM^{-1}	ν_{NH} , CM^{-1}	$\nu_{\text{NH}}^{\text{AS}}$, CM^{-1}	$\text{AC=O} \cdot 10^{-4}$, МОЛЬ $^{-1}$ · Л · CM^{-2}	$\text{A}_{\text{NH}} \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ $^{-1}$ · Л · CM^{-2}	$\text{A}_{\text{NH}}^{\text{AS}} \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ $^{-1}$ · Л · CM^{-2}	θ , HNH	K · 10 ⁶ , ДИН · CM $^{-1}$
<i>n</i> -(CH ₂) ₂ NC ₆ H ₄	1665	3328	3452	2,6 ± 0,3	1,6 ± 0,3	5,2 ± 0,2	123,20	6,394
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	1672	3331	3451	2,4 ± 0,3	2,4 ± 0,2	6,4 ± 0,3	122,21	6,383
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	1674	3333	3452	2,6 ± 0,2	2,8 ± 0,3	7,3 ± 0,5	121,44	6,382
C ₆ H ₅	1675	3331	3449	2,3 ± 0,2	2,2 ± 0,2	6,8 ± 0,3	121,30	6,381
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	1677	3333	3448	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,3	6,5 ± 0,3	120,34	6,383
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	1675	3333	3448	2,6 ± 0,2	2,8 ± 0,3	7,5 ± 0,5	120,35	6,374
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	1679	3334	3447	1,9 ± 0,2	2,4 ± 0,2	8,1 ± 0,4	120,08	6,381
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1688	—	—	—	—	—	—	—
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1682	3336	3445	3,0 ± 0,2	2,3 ± 0,3	7,9 ± 0,4	118,49	6,379
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1686	3339	3434	—	—	—	114,00	6,359
CH ₃	1688	3334	3448	3,2 ± 0,3	3,6 ± 0,3	9,1 ± 0,4	120,16	6,376
C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) CH	1682	3333	3447	2,6 ± 0,3	—	7,8 ± 0,3	118,24	6,361
C ₆ H ₅ CH ₂	1679	3334	3439	3,3 ± 0,4	4,3 ± 0,3	11,0 ± 0,4	118,00	6,357
(C ₆ H ₅) ₂ CH	1687	—	—	—	—	—	—	—
	1679	3334	3439	—	3,4 ± 0,2	11,9 ± 0,5	117,42	6,359
CH ₃ OCH ₂	1686	3334	3442	4,2 ± 0,4	—	12,7 ± 0,4	118,33	6,365
C ₆ H ₅ OCH ₂	1688	3335	3447	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,3	12,8 ± 0,5	119,24	6,376
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ OCH ₂	1686	3336	3447	3,4 ± 0,4	4,2 ± 0,2	12,5 ± 0,5	119,24	6,378
C ₆ H ₅ O	1754	3353	3453	—	—	—	—	—
H	1702	3342	3444	—	—	—	—	—
CH ₃ (CH ₂) ₅	1685	3334	3448	—	—	—	—	—

ческих, что свидетельствует о большей полярности карбонильной группы вследствие отсутствия сопряжения с бензольным ядром.

В арилгидразидах электроноакцепторные заместители смещают электронную плотность с атома кислорода карбонильной группы на связь C=O и тем самым увеличивают ее порядок. Связь при этом становится прочнее, а частота $\nu_{\text{C=O}}$ увеличивается. Вместе с тем уменьшение отрицательного заряда на атоме кислорода ведет к снижению полярности связи C=O, в результате чего падает интегральная интенсивность $\text{A}_{\text{C=O}}$, однако полярность карбонильной связи понижается незначительно ($\rho = -0,28$) [99]. Для алкилгидразидов величина этого эффекта несколько меньше, так как влияние заместителей передается через молекулярную систему только по индукционному механизму, влияние которого может искажаться полевым и стерическим воздействием объемных заместителей, находящихся в α -положении [98].

Для установления зависимости частот валентных колебаний от влияния электронной природы заместителей R в гидразидах карбоновых кислот RCONHNH_2 использован метод корреляционного анализа. При этом валентные колебания N—H и C=O удовлетво-

рительно коррелируются с σ^0 -постоянными Гаммета—Тафта (для арилгидразидов) (III.1, III.2, III.5) и с σ^* -постоянными Тафта (для алкилгидразидов) (III.3, III.4, III.6):

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3449 - 9\sigma^0 \quad (r = 0,92), \quad (\text{III.1})$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3331 + 7\sigma^0 \quad (r = 0,91), \quad (\text{III.2})$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}} = 3444 - 2\sigma^* \quad (r = 0,90), \quad (\text{III.3})$$

$$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}} = 3334 + 3\sigma^* \quad (r = 0,91), \quad (\text{III.4})$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1675 + 14\sigma^0 \quad (r = 0,97), \quad (\text{III.5})$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1685 + 6\sigma^* \quad (r = 0,90). \quad (\text{III.6})$$

Аналогичные зависимости отмечены и для величин интенсивности указанных полос [99].

Корреляционные уравнения, характеризующие валентные колебания N—H в арилгидразидах (III.1), (III.2), показывают инверсию знака постоянной ρ , не наблюдавшуюся в ариламилах [131] и алифатических амидах [224]. Причиной инверсии является влияние карбонильной группы на валентные колебания N—H аминогруппы (довольно значительное по величине в амидах) и ослабленное мостиковой иминогруппой в гидразидах карбоновых кислот. Включение мостика CONH в три — пять раз ослабляет электронное влияние заместителей на частоты валентных колебаний N—H гидразидов.

Вычисленные из частот валентных колебаний N—H арилгидразидов величины валентных углов (Θ) велики и в ряде случаев превышают 120° (рис. 27). Возрастание σ^0 -постоянной на единицу ведет к падению угла Θ примерно на 4° и незначительному уменьшению силовой постоянной [99]. Эти изменения структурных характеристик аминогруппы не укладываются в рамки представлений о переменной гибридизации и объясняются наличием в молекуле гидразида внутримолекулярной водородной связи между одним из водородов аминогруппы и неподеленной парой атома кислорода. Отмеченное постоянство величин $\nu_{\text{NH}}^{\text{s}}$ обусловлено тем, что на этом колебании уже сказались образование водородной связи, которая и при-

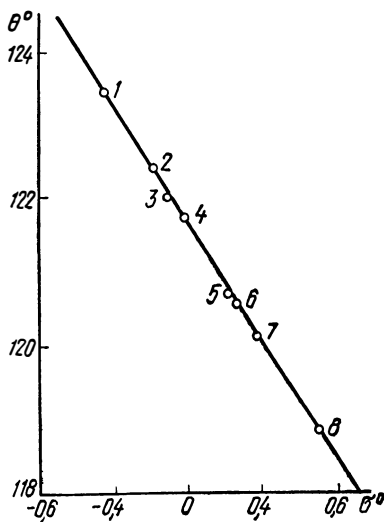


Рис. 27. Зависимость кажущегося валентного угла Θ HNH арилгидразидов от σ^0 -постоянных Гаммета — Тафта: 1 — $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$; 2 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 3 — $n\text{-CH}_3$; 4 — H; 5 — $n\text{-Cl}$; 6 — $n\text{-Br}$; 7 — $m\text{-Cl}$; 8 — $m\text{-NO}_2$.

Частоты валентных колебаний N—H и SO₂ гидразидов арилсульфокислот RC₆H₄SO₂NHNH₂

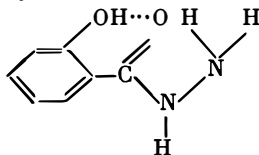
R	ν _{N—H} , см ⁻¹			ν ^s _{SO₂} , см ⁻¹	ν ^{as} _{SO₂} , см ⁻¹
<i>n</i> -CH ₃ O	3260	3325	3390	1163	1308
<i>n</i> -CH ₃	3261	3320	3395	1159	1310
<i>n</i> -CH ₃ *	3257	3311	3390	1157	1309
H	3258	3320	3395	1162	1315
<i>n</i> -Cl	3215	3295	3359	1160	1336
			3398		
<i>m</i> -NO ₂	3200	3272	3362	1175	1345

* По данным работы [229].

водит к увеличению валентного угла Θ . Уменьшение электроотрицательного заряда на атоме кислорода под влиянием электроноакцепторных заместителей должно привести к ослаблению прочности связи O...N—H и, следовательно, к падению угла Θ , что и наблюдается на опыте (см. рис. 27).

ИК-спектры орто-замещенных бензгидразидов. На основании отнесения частот валентных колебаний N—H в гидразидах карбоновых кислот предполагалось, что полоса 3447 см⁻¹ в орто-замещенных бензгидразидах характеризуют валентные колебания иминогруппы, тогда как две другие полосы (~ 3336 и ~ 3224 см⁻¹) относятся к валентным высоко- и низкочастотным колебаниям аминогруппы [41].

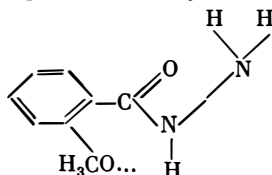
В отличие от колебаний N—H частоты валентных колебаний карбонильной группы подвержены влиянию заместителей ароматического ядра более заметно. Электронодонорные заместители (CH₃O, CH₃, OH) понижают, а электроноакцепторные (Cl, Br, NO₂), наоборот, повышают валентные колебания C=O. ИК-спектры валентных колебаний карбонильной группы для *o*-хлор- и *o*-бромбензгидразидов характеризуются двумя полосами с незначительной разницей частот между ними, что объясняется существованием конформационных изомеров, соответствующих двум возможным относительным положениям карбонильной группы. Внутримолекулярная водородная связь между атомом водорода фенольного гидроксильного и карбонильным кислородом в гидразиде салициловой кислоты уменьшает частоту валентных колебаний



карбонильной группы ($\nu_{C=O}$ 1655 см⁻¹) (табл. 31), одновременно понижая частоты валентного колебания фенольного гидроксильного

($\nu_{\text{OH}} 3175 \text{ см}^{-1}$) [41]. Аналогичное уменьшение частот валентных колебаний карбонильной и гидроксильной групп, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей, отмечено для оксикарбоновых кислот и их эфиров [225—228].

В *o*-метоксибензгидразиде о существовании внутримолеку-



лярной водородной связи свидетельствует заниженная частота валентных колебаний N—H иминогруппы ($\nu_{\text{N—H}} 3435 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с соответствующими частотами других орто-замещенных бензгидразидов [41] и *n*-метоксибензгидразидом ($\nu_{\text{N—H}} 3451 \text{ см}^{-1}$), в котором внутримолекулярная водородная связь не обнаружена [98, 99].

ИК-спектры арилсульфогидразидов. Частоты валентных колебаний N—H арилсульфогидразидов в твердом состоянии находятся в пределах $3200\text{—}3400 \text{ см}^{-1}$, а SO_2 — в области $1150\text{—}1350 \text{ см}^{-1}$ [21]. Частоты валентных колебаний N—H характеризуются тремя полосами. Исключение составляет *n*-хлорбензолсульфогидразид, имеющий четыре полосы (см. табл. 31). Частоты валентных колебаний SO_2 представлены двумя полосами — симметричным (*s*) и антисимметричным (*as*) колебаниями. При введении различных заместителей в ядро бензолсульфогидразида частоты валентных колебаний N—H и SO_2 изменяются незначительно.

Линейные корреляции частот валентных колебаний SO_2 и σ^0 -постоянных Гаммета—Тафта в кристаллических образцах арилсульфогидразидов описываются уравнениями

$$\nu_{\text{SO}_2}^{\text{as}} = 1316 + 45\sigma^0 \quad (r = 0,98),$$

$$\nu_{\text{SO}_2}^{\text{s}} = 1161 + 16\sigma^0 \quad (r = 0,83).$$

Провести однозначное отнесение полос валентных колебаний N—H в арилсульфогидразидах очень трудно из-за дополнительных полос, вызванных ассоциатами молекул арилсульфогидразидов за счет межмолекулярных водородных связей [229].

Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс гидразина и его алкилзамещенных. Измерено время (T_1) спин-решеточной релаксации ядерного магнитного резонанса (ЯМР) твердого гидразина в интервале температур $240\text{—}273 \text{ К}$ [230]. Несовпадение величин T_1 жидкого и твердого гидразина дает основание предполагать отличие механизмов спин-решеточной релаксации. Однако близость величин энергий актива-

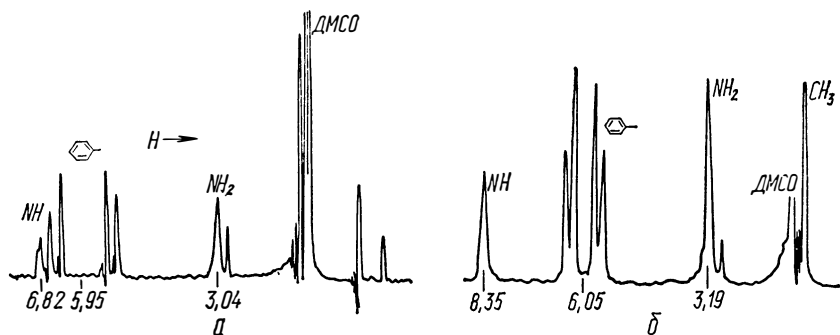


Рис. 28. Спектры ЯМР арилзамещенных гидразина в диметилсульфоксиде: а — *p*-нитрофенилгидразин, $C = 6,72$ мол.%, $25^\circ C$; б — *p*-метилбензгидразид, $C = 19,88$ мол.%, $18^\circ C$.

ции молекулярного движения, обуславливающего протонную и квадрупольную релаксации ядер N при 200—260 К, указывает на подобные молекулярных движений. Для поликристаллического гидразинсульфата время спин-решеточной релаксации протонов измерено во вращающейся системе координат в интервале температур 137—495 К; при 297—501 К записан спектр ЯМР²H монокристалла гидразинсульфата [231]. Спектр ЯМР гидразинсульфата состоит из двух линий и сохраняется неизменным вплоть до 483 К. При температуре 483 К наблюдается слияние линий и появление синглетного сигнала при 488 К. Анализ спектров ЯМР²H и сопоставление величин времен спин-решеточной релаксации свидетельствуют о существовании трех типов молекулярного движения: одновременной реориентации групп NH₃ вокруг связи N—N, реориентации иона N₂H₆⁺ на 180° около оси, перпендикулярной направлению связи N—N, а также быстрой трансляционной диффузии ионов N₂H₆⁺.

С целью изучения влияния замещения атомов водорода метильными и этильными радикалами в цепи C—N—N—C 1,2-дизамещенных гидразинов на химические сдвиги C—H протонов сняты и проанализированы спектры ЯМР метил- и этилзамещенных гидразинов [232]. В большинстве случаев (в соответствии с электронодонорным характером алкильных групп) наблюдается увеличение экранирования. Деэранирующее действие (эфф. эффект связи C—C) обнаруживается, если метильная группа замещает водород у атома углерода.

Интерпретация ЯМР спектров замещенных гидразина. Спектры ЯМР замещенных гидразина можно разделить на два типа. К первому относятся спектры с четко разделенными сигналами протонов имино- и аминогрупп; сигнал аминогруппы находится в более сильном поле по сравнению с сигналом иминогруппы (рис. 28). Спин-спиновое взаимодействие между этими сигналами не проявляется. Химические сдвиги протонов иминогруппы арилгидразинов

Химические сдвиги и скорости протонного обмена в замещенных гидразинах $RNHNH_2$

R	Химический сдвиг *, м. д.		τ_{NH}^{-1} **, с ⁻¹	lg τ_{NH}^{-1}
	-NH ₂	>NH		
CH ₃	1,90		Очень быстрый обмен	
C ₆ H ₅	2,45	5,40	8,0	0,903
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	2,52	—	4,0	0,602
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	2,81	6,24	8,9	0,949
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	3,02	6,82	3,7	0,568
HCO	Быстрый обмен		620,0	2,792
CH ₃ CO	2,70	7,50	23,4	1,379
CH ₃ OCH ₂ CO	Быстрый обмен		260,0	2,415
C ₆ H ₁₃ CO	2,65	7,40	—	—
CNCH ₂ CO	2,98	7,80	—	—
C ₆ H ₅ CH ₂ CO	2,78	7,71	7,3	0,863
(C ₆ H ₅) ₂ CHCO	2,88	8,02	6,0	0,778
C ₆ H ₅ OCH ₂ CO	2,92	7,74	—	—
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ OCH ₂ CO	2,88	7,90	—	—
C ₆ H ₅ OCO	2,82	7,35	—	—
C ₆ H ₅ CO	2,97	8,02	8,6	0,934
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CO	2,95	8,12	5,5	0,740
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	2,91	7,95	3,5	0,544
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ CO	3,00	8,14	14,5	1,162
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CO	3,11	8,34	24,0	1,380
<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CO	3,20	8,60	57,0	1,755
<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CO	3,17	8,59	36,5	1,556
<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CO	3,06	8,25	—	—
3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ CO	3,36	9,19	—	—
4-NC ₅ H ₄ CO *	3,30	8,75	48,7	1,487
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ CO *	2,86	7,84	4,2	0,624

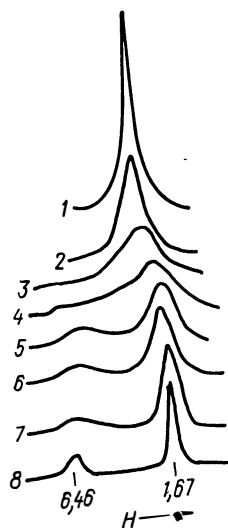
* Химические сдвиги измерены относительно диметилсульфида и для всех соединений, кроме первых пяти, переведены в шкалу циклогексана.

** Скорости обмена измерены в 10 мол.% растворах диметилсульфида.

занимают область более сильного поля по сравнению с гидразидами карбоновых кислот (табл. 32) [236]. Такая же закономерность характеризует химические сдвиги протонов аминогруппы, а интервал химических сдвигов аминогруппы ариламинов занимает промежуточное значение [233, 234]. Ширина сигнала протонов имино- и аминогрупп в значительной мере обусловлена характером электронного влияния заместителя и существенно зависит от концентрации и температуры. Так, в спектре ацетгидразида повышение температуры приводит к постепенному уширению ранее разделенных сигналов, сближению их по частоте и слиянию при температуре 90° С (рис. 29). Дальнейшее повышение температуры приводит к сужению синглетного сигнала. Спектр воспроизводится при снижении температуры и разбавлении раствора [235]. Аналогичная зависимость ширины сигналов имино- и аминогрупп от концентрации и температуры показана и для фенилгидразида; слияние

Рис. 29. Влияние температуры и разбавления диметилсульфоксида на форму сигналов ЯМР групп NH и NH₂ ацетгидразида:

1 — 1 моль/л, 140° С; 2 — 1 моль/л, 118° С; 3 — 1 моль/л, 100° С; 4 — 1 моль/л, 86° С; 5 — 1 моль/л, 72° С; 6 — 0,62 моль/л, 72° С; 7 — 0,38 моль/л, 65° С; 8 — 0,28 моль/л, 24° С.



сигналов происходит при температуре примерно 70° С [236].

Второй тип спектров ЯМР замещенных гидразина характеризуется одним общим (в большинстве случаев) уширенным сигналом, принадлежащим быстрообменивающимся протонам фрагмента NHNH_2 (рис. 30). Понижение температуры или использование сильных протонноакцепторных растворителей в изученном ряду соединений не приводит к разделению сигналов протонов двух групп [236, 237]. Не обнаружено разделение сигналов протонов и в спектрах ЯМР алкилгидразинов $\text{RNHNR}'\text{R}''$ (табл. 33) [238].

Выведены корреляционные уравнения зависимости химических сдвигов δ и σ -постоянных Гаммета для спектров ЯМР арилгидразидов

$$\delta_{\text{NH}_2} = 4,44 + 0,25\sigma \quad (r = 0,98), \quad (\text{III.7})$$

$$\delta_{\text{NH}} = 9,60 + 0,60\sigma \quad (r = 0,96) \quad (\text{III.8})$$

и алкилгидразидов

$$\delta_{\text{NH}_2} = 4,16 + 0,23\sigma^* \quad (r = 0,97). \quad (\text{III.9})$$

Зависимость между δ_{NH} и σ^* -постоянными в ряду алкилгидразидов не соблюдается, поскольку константа экранирования протонов определяется не только изменением электронной плотности на атоме азота, но и магнитно-анизотропными вкладами других групп ядер в молекулу [239]. В структуре гидразидов бензойных кислот ароматическое ядро не меняет своей ориентации по отношению к гидразидной группе, поэтому его анизотропный вклад в константу экранирования протонов аминогрупп остается постоянным, не искажая корреляций типа $\delta_{\text{NH}} - \sigma$. Вместе с тем при переходе от ацетгидразида к его моно- и дифенилзамещенным анизотропная составляющая в химическом сдвиге протонов NH-группы существенно увеличивается в ряду $\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$. Рост химических сдвигов в гидразидах фенилуксусных кислот обусловлен, по-видимому, анизотропным вкладом ароматических ядер при неизменной электронной структуре группы NH [239].

Полуширина сигналов протонов фрагмента NHNH_2 замещенных гидразина зависит от их концентрации в протонноакцепторных растворителях, что подтверждает межмолекулярный характер обмена. Диметилсульфоксид и диоксан, являясь сильными протонно-

* Химические сдвиги измерены относительно сигналов метильных групп диметилсульфоксида и переведены в шкалу тетраметилсилана [239].

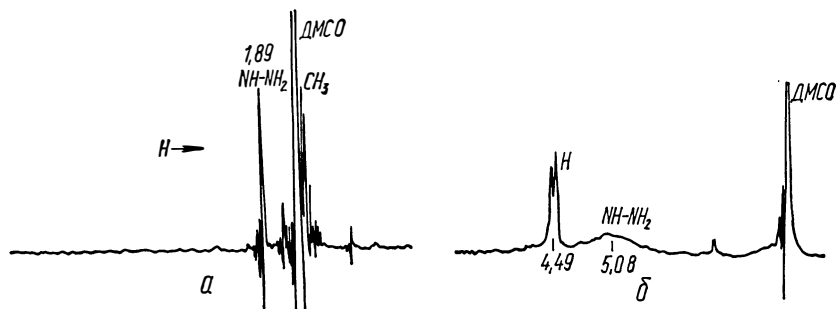


Рис. 30. Спектры ЯМР алкилзамещенных гидразина в диметилсульфоксиде: а — метилгидразин, $C = 22,37$ моль.%, 28°C ; б — формилгидразин, $C = 35,21$ мол.%, 54°C .

акцепторными растворителями, способны образовывать водородные связи с имино- и аминогруппами замещенных гидразина. Одновременно в растворах диметилсульфоксида имеет место и самоассоциация гидразиновых молекул [236]. Переход молекул гидразинов из одной системы водородных связей в другую происходит достаточно быстро по сравнению с временем, необходимым для регистрации каждого из ассоциированных состояний. Чем быстрее

Таблица 33

Химические сдвиги протонов групп $\text{HN}-\text{N}$ в спектрах ЯМР алифатических гидразинов $\text{RNHN}R''$

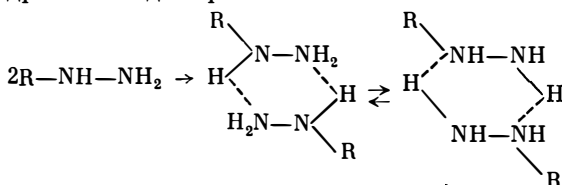
R	R'	R''	τ , м.д.	δ , м.д.
H	H	H	(6,29)	1,07
H	H	CH_3	(6,44)	1,22
H	H	C_2H_5	6,53	(1,31)
H	H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	6,53	1,30
H	H	<i>изо</i> - C_3H_7	6,64	1,38
H	H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	6,61	1,39
H	H	$\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$	(6,22)	1,00
H	CH_3	CH_3	(6,75)	1,53
H	C_2H_5	C_2H_5	6,88	1,65
H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	(7,12)	1,90
H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	7,21	(1,99)
H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	7,05	(1,73)
H	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$	6,73	(1,51)
H	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$	(6,17)	0,95
<i>изо</i> - C_3H_7	H	<i>изо</i> - C_3H_7	(7,10)	1,88
<i>втор</i> - C_4H_9	H	<i>втор</i> - C_4H_9	(7,11)	1,89
CH_3	CH_3	CH_3	(7,84)	2,62
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	7,43	(2,21)
<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	$\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$	7,40	(2,18)

Примечание. Здесь и далее в скобках указаны химические сдвиги, вычисленные по формулам: $\tau = \delta + 5,22$ и $\delta = \tau - 5,22$. Химические сдвиги пересчитаны по тетраметилсилану и воде.

происходит переход, тем более узок сигнал от протонов, участвующих в образовании водородной связи $\text{NH}\dots\text{O}$. Магнитное влияние квадрупольного момента атома азота при этом усредняется. В работе [240] указывается на образование ассоциатов для 1,1- и 1,2-диметилгидразинов в циклогексане:

n (мономер) \rightleftharpoons циклический олигомер
 ($n = 3$ для 1,1-диметилгидразина; $n = 3$ или 4 для 1,2-диметилгидразина).

Протонный обмен. На основании изучения спектров ЯМР замещенных гидразина сделан вывод о наличии протонного обмена во фрагменте NHNH_2 [235—238]. Механизм протонного обмена имеет межмолекулярный характер. Первой его стадией, вероятно, является связывание водородными мостиками двух молекул замещенных гидразина в димер:



Далее, обмен протекает по молекулярному механизму путем синхронного переноса протона по водородным связям шестичленного цикла [235, 237]. Различная форма сигналов (сигнал иминогруппы NH примерно вдвое шире сигнала аминогруппы NH_2), а также удовлетворительное соответствие между наблюдаемым химическим сдвигом синглета, появляющегося от ранее разделенных сигналов при увеличении скорости обмена, с его вычисленным значением позволяет предположить вдвое большую вероятность пребывания протона при группе NH_2 по сравнению с группой NH в процессе обмена [236].

С ростом концентрации гидразинов происходит преимущественное образование автоассоциатов, что способствует обмену протонами между молекулами гидразинов. Следовательно, рост концентрации гидразинов (при прочих равных условиях) должен вести к уширению сигналов протонов имино- и аминогрупп, что и наблюдается на опыте. Указанное уширение объясняется, во-первых, участием в обмене протонов обеих групп и, во-вторых, ростом влияния квадрупольного момента азота при образовании водородной связи $\text{NH}\dots\text{H}$. Однако в любом случае уширение сигнала протонов свидетельствует о росте числа автоассоциатов и об уменьшении ассоциатов гидразиновых молекул с диметилсульфоксидом. При бесконечном разбавлении все протоны имино- и аминогрупп будут блокированы водородной связью с диметилсульфоксидом, вследствие чего скорость протонного обмена будет иметь минимальное значение для замещенных гидразина [236].

Сравнение концентрационного хода скоростей протонного обмена арилгидразидов указывает на образование более прочных ав-

Рис. 31. Зависимость скорости протонного обмена арилгидразидов от концентрации диметилсульфоксида:

1 — *n*-NO₂; 2 — *m*-NO₂; 3 — *m*-Cl; 4 — *n*-(CH₃)₂N.

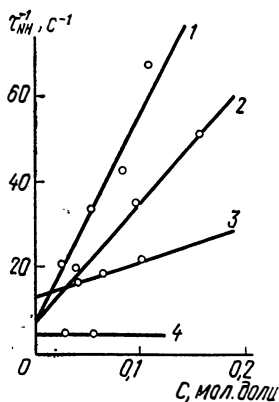
тоассоциатов с увеличением электрофильности заместителя ядра (что в свою очередь приводит к большей протонизации атома водорода иминогруппы) (рис. 31). Поскольку влияние заместителя передается на аминогруппу в два раза слабее по сравнению с иминогруппой, то с ростом электроноакцепторности заместителя кислотные свойства последней растут быстрее, чем уменьшается основность азота аминогруппы [151]. Эти выводы согласуются с результатами расчета электронной плотности в фрагменте NHHN₂ арилгидразидов по методу МО Хюккеля [241]. Все сказанное подтверждает вывод об увеличении прочности автоассоциатов с ростом электроноакцепторных свойств заместителя, сделанном на основании анализа результатов по протонному обмену.

На скорость протонного обмена существенно влияют и другие факторы. При одних и тех же значениях pK_a скорость протонного обмена для алкилгидразидов, не содержащих бензольных колец в заместителе, значительно выше, чем для арилгидразидов (см. табл. 33). Введение заместителей с бензольными кольцами в алкилгидразиды резко снижает скорость протонного обмена, делая ее сравнимой со скоростью, наблюдаемой для арилгидразидов. Причину уменьшения скорости протонного обмена следует искать, вероятно, в стерических препятствиях, создаваемых бензольными ядрами [235, 236]. Заметное снижение скорости протонного обмена обнаружено при переходе от алкил- к арилгидразидам (см. табл. 32).

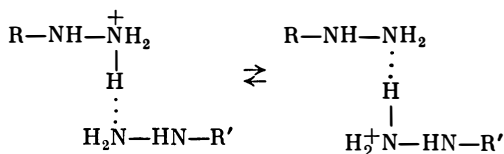
Сопоставление скоростей протонного обмена с константами кислотной ионизации гидразидов карбоновых кислот указывает на уменьшение скорости протонного обмена с понижением кислотности иминогруппы. Для арилгидразидов, pK_a которых около 13 единиц, протонный обмен полностью прекращается. Корреляция величин констант скоростей протонного обмена с константами кислотной ионизации гидразидов свидетельствует о родстве процессов протонного обмена и кислотной ионизации [235].

Добавки кислот и оснований оказывают существенное влияние на скорость протонного обмена в фрагменте NHHN₂ арилгидразидов. Добавки кислот (уксусной, трифторуксусной, газообразного хлористого водорода) резко увеличивают скорость обмена, тогда как добавки оснований (например, диэтиламина) ее уменьшают [236, 237].

Электронные эффекты заместителей в молекулах арилгидразидов, изменяющие электронную плотность на атоме азота имино-

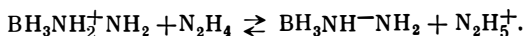


группы, существенно влияют на скорость катализируемого уксусной кислотой протонного обмена. С ростом электроноакцепторности заместителей ядра фенилгидразина заселенность орбитали неподеленной пары электронов атома азота иминогруппы уменьшается, что затрудняет ее протонный обмен с аминогруппой [237]. При заместителе, σ -постоянная которого больше 0,4, уксусная кислота не катализирует протонный обмен между имино- и аминогруппами. В этом случае происходит обмен только между аминогруппами



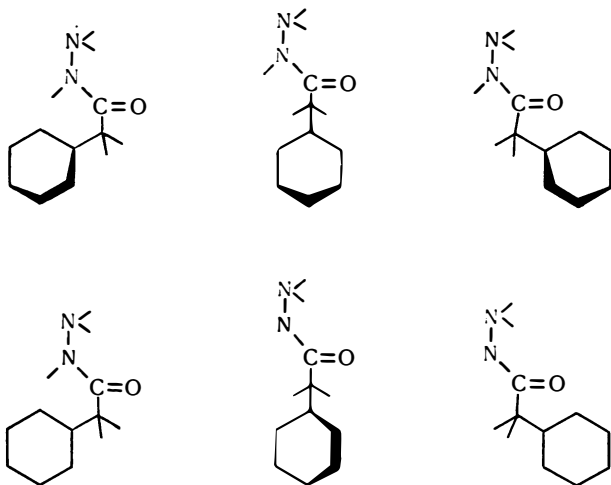
и в спектрах ЯМР следует ожидать смещение сигнала аминогруппы в более слабое поле. Применение более сильных кислот (например, трифторуксусной) приводит к увеличению концентрации сольватированных протонов и вследствие этого к росту константы скорости обмена. Значительные добавки трифторуксусной кислоты (0,35 моль/л) к *n*-нитрофенилгидразину позволили установить для этого соединения наличие протонного обмена между группами NH и NH₂ [237].

При изучении спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) растворов гидразинборана в гидразине при температурах от -50 до $+100^\circ\text{C}$ показано [242], что наблюдаемая форма спектра и изменение ее с температурой определяются в основном следующими процессами: квадрупольной релаксацией ядер ^{11}B и ^{14}N , обменом между протонами группы BNH_2 гидразинборана и NNH_2 -протонами системы, водородными связями с участием протонов группы BNH_2 . Скорость протонного обмена возрастает с увеличением температуры и при разбавлении гидразинборана гидразином. Кислотные добавки (гидразиниевые соли, гидразиды) при температурах от 0 до 50°C не влияют на скорость протонного обмена. Обмен ускоряется введением воды (от 0,01 до 5,33%) и H_3BO_3 (от 0,08 до 0,97%). Увеличение скорости протонного обмена с разбавлением гидразинборана гидразином позволяет сделать вывод о преобладающей роли реакции



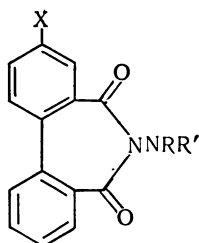
Ускоряющая роль добавок H_2O и H_3BO_3 обусловлена взаимодействием с анионом добавки и изменением структуры раствора; последнее отражается на величине константы скорости отрыва протона от группы BNH_2 в гидразинборане [243].

Структурные изомеры. Конформационные равновесия. Из сравнения экспериментально наблюдаемых и рассчитанных величин анизотропных вкладов для возможных структур гидразида фенил-



сделан вывод о том, что ароматическое ядро ориентировано преимущественно в *цис*-положение относительно карбонильной группы. Аналогичные расчеты, выполненные для гидразида дифенилуксусной кислоты, дают основание считать, что его структура подобна гидразидам фенилуксусных кислот, но с различным расположением фенильных колец относительно карбонильной группы. Высокое содержание *цис*-формы для гидразидов моно- и дифенилуксусной кислот подтверждается также ИК-спектрами.

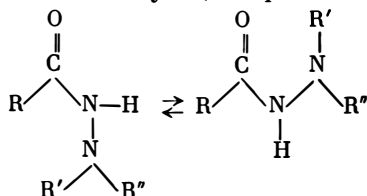
Спектры ЯМР указывают на высокие по величине барьеры к вращению около связи N—N, что объясняется конформационными эффектами [93, 244, 245]. Основной конформацией является «скрученная», в которой энергия отталкивания заместителей при атомах азота сведена к минимуму. В циклических гидразидах (производных дифеновой кислоты)



где $X = \text{H}, \text{NO}_2$; $R, R' = \text{H}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, также возможно существование поворотных изомеров относительно связи N—N, что доказано спектрами ЯМР растворов в CDCl_3 и $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ при температуре $30\text{--}140^\circ\text{C}$ [246].

Высокие барьеры к вращению отмечены для гидразидов $\text{RCONHNR}'\text{R}''$ (R, R' и R'' — алифатические радикалы). Затруд-

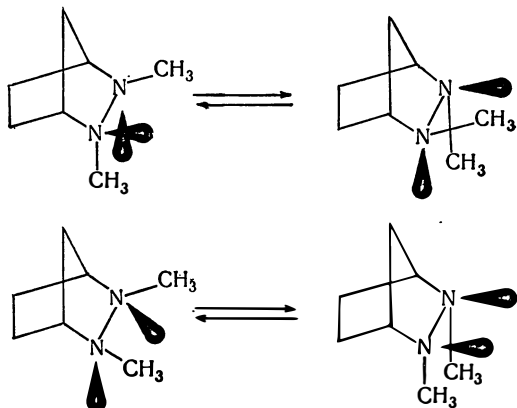
ненное вращение около связи C—N обуславливает существование равновесных форм соответствующих транс- и цис-изомеров [247, 248]



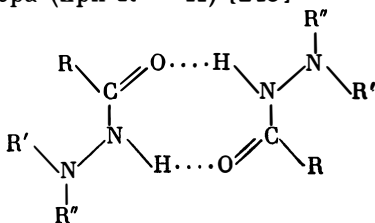
Методом ЯМР ^1H и ^{13}C показано, что 1-ацил-1-алкилгидразины существуют как равновесные смеси цис- и транс-изомеров, а в 1-ацил-2-алкилгидразинах преобладает цис-форма [248]. Для гидразидов $\text{RCONHR}'\text{R}''$ в CS_2 , CDCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 предпочтительна цис-форма, а для амидов — транс-форма молекул. Двойная инверсия при обоих атомах азота циклических и бициклических гидразидов



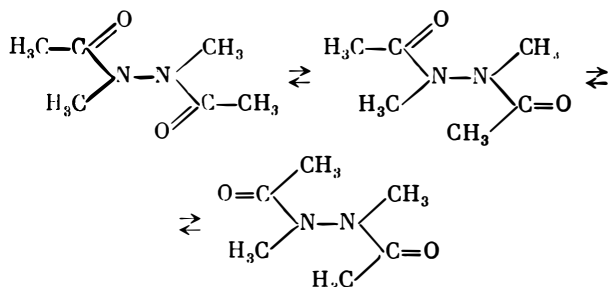
при температуре -40 до 76°C происходит более предпочтительнее по типу транс-транс, чем цис-цис [249]:



На конформацию гидразидов влияет природа растворителя. Полярные растворители могут обуславливать существование циклического димера (при $\text{R} = \text{H}$) [248]



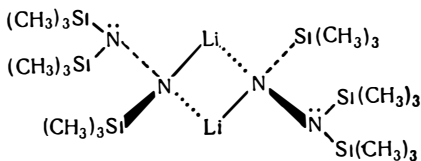
1,2-Диацетил-1,2-диметилгидразин при температуре 40° С представляет собой смесь конформеров в соотношении 0,20 : 1,00 : 0,82 [250]:



Анализ спектров ПМР 1,2-диацетил-1,2-диметилгидразина позволяет сделать вывод о том, что основой механизма стереоизомеризации является возможность поворота одной из ацетильной групп вокруг связи N—C.

В бисфосфенилгидразине $F_2PN(CH_3)N(CH_3)PF_2$ с помощью спектров ЯМР ^{19}F показано заторможенное вращение вокруг связей P—N и N—N в интервале температур от -145 до $+160$ ° С в различных растворителях [251]. С данными ЯМР сопоставлены возможные равновесия конформеров с учетом планарной связи P—N—N—P.

Мономер-димерное равновесие эфирных растворов литий-бис-(органосилил) метилгидразинов вызвано различными скоростями внутримолекулярной миграции органосилильной группы. Структура димера включает в себя четырехчленный цикл с мостиковыми атомами лития [252]



Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) отличается от обычных спектроскопических методов тем, что после облучения вещества квантами света регистрируется не поглощение их, а кинетическая энергия выбиваемых при этом фотоэлектронов. Разница кинетической энергии фотоэлектрона и кванта падающего света равна энергии ионизации и соответствует значению энергии связи электрона в системе. Увеличивая энергию кванта падающего света, можно выбивать фотоэлектроны из более глубоких электронных оболочек начиная с валентной и вплоть до $1s$ -уровня внутренней K -оболочки и тем самым экспериментально установить все

возможные одноэлектронные состояния в системе. Поскольку величины потенциалов ионизации являются характеристическими для образующих атомов и молекул, то ФЭС дает возможность идентифицировать соединения и получать данные, представляющие значительный интерес для теоретической химии. ФЭС позволяет исследовать электронное строение соединений в двух основных направлениях: нахождение величин одноэлектронных уровней энергии в системе (по положению пиков фотоэлектронов); определение параметров распределения электронного облака данного состояния по относительному сдвигу соответствующего ему фотоэлектронного пика [253—255].

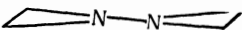
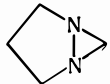
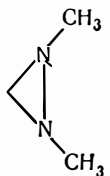
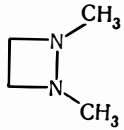
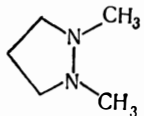
Методом ФЭС исследованы гидразины, алкилгидразины, циклические и ациклические гидразины (табл. 34). Анализ ФЭС гидразинов на основе расчетов МО ЛКАО в приближении МЧПДП/2 и ППДП/2 указывает, что наиболее устойчивой является конформация с $\Theta \cong 95 - 107^\circ$, что согласуется с экспериментом ($\Theta \cong 90 - 95^\circ$) [265].

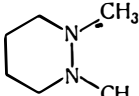
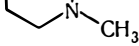
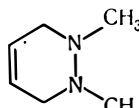
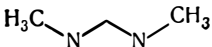
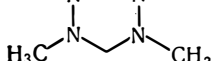
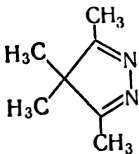
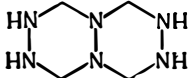

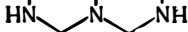
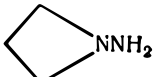

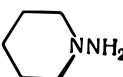





Первые и более высокие потенциалы ионизации гидразинов позволяют оценить взаимодействие и степень локализации неподеленных электронных пар в молекулах. Значение потенциалов ионизации алкилгидразинов, как правило, больше на 0,3—0,7 эВ величин, определенных методом поверхностной ионизации с помощью масс-спектрометра [266]. Это может быть связано с тем, что методами поверхностной ионизации определяется адиабатический потенциал ионизации, в то время как при ударной ионизации — вертикальный. Как известно из теоремы Купманса [253—255], если пренебречь реорганизацией орбиталей при ионизации и различием в корреляционной энергии молекулы и иона, то значение вертикального потенциала ионизации с обратным знаком соответствует величине энергии молекулярной орбитали. В этом приближении два первых вертикальных потенциала ионизации в гидразинах дают энергии орбиталей неподеленных электронных пар. В зависимости от степени перекрывания атомных орбиталей гидразинов их энергии будут отличаться на большую или меньшую величину.

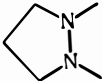
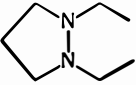
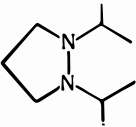
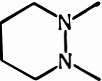
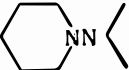
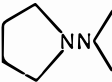
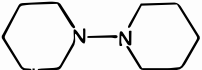
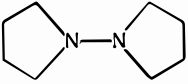
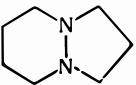
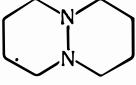
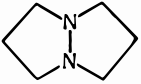
Разность значений двух вертикальных потенциалов ионизации отражает расщепление уровней энергии неподеленных пар в гидразинах. Величина расщепления $\Delta\epsilon$ для гидразина, равная примерно 0,70 эВ, указывает на заметное перекрывание орбиталей. Предполагалось [258], что с увеличением индуктивного эффекта алифатических заместителей в алкилгидразинах значение $\Delta\epsilon$ должно возрастать. Однако фотоэлектронные спектры указывают, что эти величины ($\Delta\epsilon \cong 0,90$ эВ) для всех моноалкилгидразинов практически одинаковы. В случае 1,1-дизамещенных гидразинов она несколько выше и составляет около 1,20 эВ. Последнее позволяет заключить, что эффекты индукционный и сверхсопряжения в равной мере действуют на обе орбитали, т. е. электронная плотность межмолекулярных орбиталей распределена приблизи-

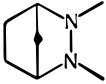
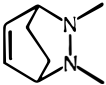
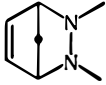
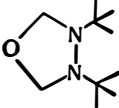
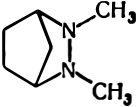
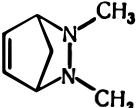
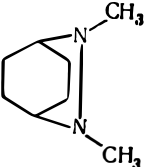
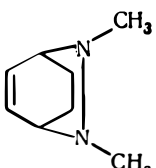
Фотоэлектронные спектры * гидразина и его замещенных

Гидразин	ПИ ₁	ПИ ₂	Δε	ϑ	Литература
NH ₂ NH ₂	10,68	9,98	-0,70	90	[256]
	—	—	0,73	95	[257]
	9,93	10,70	0,77	—	[258]
	9,90	10,75	0,85	—	[259]
CH ₃ NHNH ₂	9,34	10,24	0,90	—	[256]
	—	—	0,92	90	[257]
	9,30	10,24	0,94	—	[258]
	9,32	10,24	0,93	—	[259]
C ₂ H ₅ NHNH ₂	9,15	10,08	0,93	—	[258]
	9,20	10,14	0,94	—	[259]
CH ₃ NHNHCH ₃	9,00	9,73	0,73	—	[259, 260]
	9,65	9,02	-0,63	103	[256]
	8,80	10,04	1,24	—	[258]
C ₂ H ₅ NHNHC ₂ H ₅	8,10	8,50	0,40	90 **	[261]
	9,40	8,81	-0,59	102	[256]
(CH ₃) ₂ NN(CH ₃) ₂	8,43	8,83	0,40	10 **	[261]
	8,27	8,83	0,56	—	[259]
	8,77	8,38	-0,39	96	[256]
(CH ₃) ₂ NNH ₂	8,82	10,05	—	—	[256]
	—	—	1,22	90	[257]
	8,88	10,31	—	—	[260]
	8,88	10,13	1,25	—	[259]
	8,80	10,04	1,24	—	[258]
(CH ₃) ₂ NNHCH ₃	8,74	9,27	0,53	—	[256]
	8,67	9,34	0,67	—	[259]
	—	9,30 *	—	—	[262]
(C ₂ H ₅) ₂ NN(C ₂ H ₅) ₂	8,45	7,94	-0,51	99	[256]
(C ₂ H ₅) ₂ NNH ₂	8,60	9,82	1,22	—	[258]
<i>n</i> -C ₃ H ₇ —NHNH— <i>n</i> -C ₃ H ₇	9,25	8,62	-0,63	103	[256]
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ —NHNH— <i>изо</i> -C ₃ H ₇	9,14	8,45	-0,69	104	[256]
	8,59	9,36	0,77	—	[259]
(CH ₃) ₂ CHNHNH ₂	9,07	9,98	0,91	—	[258]
<i>n</i> -C ₄ H ₉ N(CH ₃)NH ₂	8,62	9,86	1,24	—	[258]
(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ NNH ₂	8,45	9,66	1,21	—	[258]
(<i>изо</i> -C ₄ H ₉) ₂ NNH ₂	8,38	9,58	1,20	—	[258]
<i>n</i> -C ₄ H ₉ NHNH(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	9,28	8,65	-0,63	103	[256]
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ NHNH(<i>изо</i> -C ₄ H ₉)	9,25	8,70	-0,55	100	[256]
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ (CH ₃)NN(CH ₃)(<i>трет</i> -C ₄ H ₉)	8,17	7,67	-0,50	99	[256]
	7,67	8,17	0,50	—	[259]

Гидразин	ПИ ₁	ПИ ₂	Δε	ϑ	Литература
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHNH}_2$	9,07	10,10	1,03	—	[259]
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NHNH}_2$	9,05	10,00	0,95	—	[259]
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NHNH}_2$	9,04	9,98	0,94	—	[259]
$\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{NHNH}_2$	8,92	9,95	1,03	—	[259]
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NNH}_2$	8,51	9,77	1,26	—	[259]
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$	8,52	9,15	0,63	—	[259]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	7,94	8,45	0,51	—	[259]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$	8,10	8,63	0,53	—	[259]
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	7,87	8,39	0,52	—	[259]
$(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$	8,18	8,72	0,54	—	[259]
$(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_3\text{H}_7)$	8,12	8,65	0,53	—	[259]
$(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)(\text{изо-C}_3\text{H}_7)$	8,09	8,63	0,54	—	[259]
$(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2\text{NN}(\text{CH}_3)(\text{изо-C}_3\text{H}_7)$	7,59	8,20	0,61	—	[259]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	7,74	9,12	—	—	[262]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	7,43	8,97	—	—	[262]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$	8,64	8,91	—	—	[262]
	11,16	8,59	-2,57	180	[256, 263]
	9,02	10,42	1,40	45	[263]
	9,42	10,01	-0,59	102	[263]
	7,95	10,07	-2,12	154	[263]
	7,90 9,05	10,12 8,35	-2,22 0,70	160 67	[263] [263]

Гидразин	π ₁	π ₂	Δε	ϑ	Литература
	7,78	10,10	-2,32	170	[263]
	8,87	8,10	0,77	65	[263]
	8,89	8,13	0,76	65	[263]
	7,90	10,37	-2,47	180	[263]
	9,00	8,45	0,55	71	[263]
	9,57	11,85	-2,28	0	[256]
	11,05	8,65	-2,40	180	[256]
	9,65	10,75	1,10	55	[263]
	11,05	8,65	-2,40	180	[260]
	8,83	9,87	1,04	—	[260]
	8,68	9,81	1,13	—	[260]
	8,63	9,81	1,18	—	[260]
	10,10	8,65	-1,45	126	[263]
	9,18	9,62	0,44	74	[263]
	9,16	9,78	0,62	—	[260]
	8,64	9,49	0,85	—	[260]
	8,75	9,45	0,70	—	[263]

Гидразин	ПИ ₁	ПИ ₂	Δв	ϑ	Лите- ратура
	7,78	10,08	0,30	163	[260]
	8,06	8,93	0,87	107	[260]
	7,81 7,89	8,80 8,77	0,99 0,88	111 ~100	[260] [261]
	7,81	10,13	2,32	164	[260]
	8,09	8,63	0,54	98	[260]
	7,97	8,56	0,59	99	[260]
	7,89 8,35	8,41 8,05	0,52 -0,30	97 94	[260] [263]
	8,55 9,93 7,89	8,05 7,87 8,59	-0,50 -2,06 0,70	99 150 102	[263] [263] [260]
	9,92 7,63	7,61 9,95	-2,31 2,32	169 164	[263] [260]
	7,59 7,61 9,95	10,04 9,91 7,60	2,45 2,30 -2,35	180 163 180	[261] [260] [264]
	7,91 7,90	9,43 9,47	1,52 1,57	10 ÷ 30 38	[261] [256, 264]

Гидразин	П _{И1}	П _{И2}	Δε	ϑ	Литература
	7,58	9,39	1,81	120	[261]
	7,59	9,29	1,71	120	[261]
	7,74	9,29	1,55	120	[261]
	8,15	8,99	0,84	100 **	[261]
	7,43	9,30	-1,82	139	[263]
	7,63	9,55	-1,92	143	[263]
	7,45	9,18	-1,73	136	[263]
	7,51	9,52	-2,01	148	[263]

* П_{И1}, П_{И2} — вертикальные ионизационные потенциалы, эВ; Δε — разница орбитальных уравнений энергии, эВ; ϑ — торсионный угол.

** Вычислено.

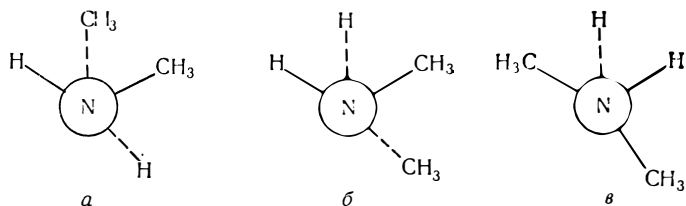


Рис. 32. Гош-конформеры 1,2-диметилгидразина:
 а — внутренне-внешний, б — внешне-внутренний, в — внешне-внешний.

тельно поровну между двумя атомами азота, а увеличение величины $\Delta\epsilon$ от 0,70 в гидразине до 1,22 эВ в 1,1-диалкилгидразинах связано с изменением геометрии молекул (точнее, с изменением величины угла Θ).

На основании данных ФЭС 1-алкил-, 1,1- и 1,2-диалкилгидразинов и расчетов по методу МЧПДП/2 показана линейная зависимость $\Delta\epsilon$ и Θ [256]. Разность вертикальных ионизационных потенциалов для изученных соединений изменяется от $-0,39$ до $-0,69$ эВ, что соответствует изменениям торзионного угла Θ в пределах $96-104^\circ$. Полученные результаты указывают на существование исследованных моно- и диалкилгидразинов в виде гош-конформеров. Методом ФЭС доказано [267], что для 1,2-диметилгидразина наиболее выгодной является гош-конформация, соответствующая максимальному сближению как метильных групп друг с другом, так и водородных атомов групп N—H. Гош-конформер 1,2-диметилгидразина может представлять собой смесь трех геометрически независимых форм внутренних и внешних изомеров (рис. 32).

Исследование фотоэлектронных спектров метил- и 1,1-диметилгидразинов также указывает на наличие гош-конформеров. Для этих изомеров теоретические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными [257].

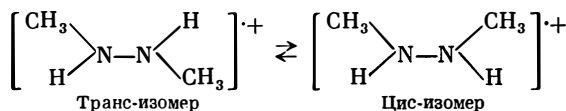
Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП вычислена разность потенциалов ионизации неподеленных пар тетраметилгидразина как функция угла поворота вокруг связи N—N. Полученная зависимость использована для согласования с экспериментальными фотоэлектронными спектрами циклических и бициклических гидразинов [260].

Гидразилы — стабильные радикалы. Электронный парамагнитный резонанс

Алкилгидразилы. Первые сообщения об открытии и исследовании гидразильных радикалов относятся к периоду 1920—1929 гг., когда были получены некоторые ароматические замещенные гидразина, растворы которых обладали парамагнитными свойствами. В настоящее время известно большое количество гидразильных радикалов, стабильных как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. В отличие от ароматических гидразильных радикалов алкилгид-

разилы чрезвычайно реакционноспособны, поэтому их можно наблюдать только при пониженных температурах или в виде продуктов фотолиза (радиолиза) в матрицах из цеолита или адамантана (табл. 35). Время жизни таких радикалов весьма ограничено. Введение атомов кремния в алифатическую цепочку алкилгидразина значительно увеличивает стабильность радикала. Так, *трис*-(органосилил)-, *трис*-(триметилсилил)- и *трис*-(*mpet*-бугилдиметилсилил) гидразилы получены и исследованы при комнатной температуре; указанные гидразилы намного стабильнее алкилгидразилов [278].

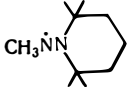
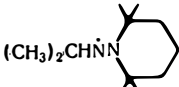
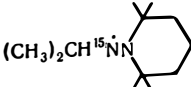
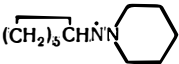
Гидразин и его моно- и диметилзамещенные в смеси с водными растворами Ti^{2+} , перекисью водорода и разбавленной серной кислотой, помещенные в ячейку резонатора радиоспектрометра при $25^\circ C$, способны образовывать однозарядные катион-радикалы [272]. Катион-радикал гидразина $[NH_2NH_2]^+$ дает спектр ЭПР с квинтетом (1 : 2 : 3 : 2 : 1) квинтетов (1 : 4 : 6 : 4 : 1). Спектр ЭПР катион-радикала метилгидразина $[CH_3NHNH_2]^+$ указывает на взаимодействие трех неэквивалентных протонов, двух неэквивалентных ядер азота и трех эквивалентных протонов. Вероятно, катион-радикалы $[NH_2NH_2]^+$, $[CH_3NHNH_2]^+$ и $[(CH_3)_2NNH_2]^+$ имеют планарную структуру. Катион-радикал 1,2-диметилгидразина существует в виде *цис*-*транс*-изомеров

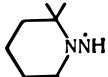
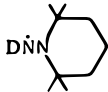
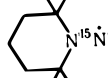
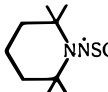


В пользу этого свидетельствует также равенство величин g -факторов (см. табл. 35). На основании теоретических предпосылок более стабильным должен быть *транс*-изомер. Действительно, судя по высоте пиков спектров ЭПР двух изомеров, содержание *цис*-изомера составляет только 15 мол.%. Катион-радикалы некоторых 1,2-диалкил-1,2-диарилгидразинов получены окислением соответствующих гидразинов тетраацетатом свинца в смесях ацетона или хлористого метилена с трифторуксусной кислотой [279]. Предложены вероятные структуры катион-радикалов; результаты согласуются с предположением о плоской или близкой к плоской структуре гидразина в арилзамещенных катион-радикалах.

В катион-радикалах тетраметил- и тетраэтил-*сим*-гексагидротетразинов неспаренный электрон локализуется в одном из гидразиновых фрагментов молекулы, а внутримолекулярный перенос электрона в другую часть молекулы через CH_2 -мостик происходит медленно [280]. По-видимому, малая скорость внутримолекулярного переноса неспаренного электрона (~ 410 мГц) обусловлена стерическими и электростатическими факторами. Стерические факторы включают необходимость значительных конформационных изменений при переходе от нейтральной молекулы (угол Θ между

Константы СТВ и g -факторы некоторых алкилгидразильных радикалов * и катион-радикалов

Радикал	a_{α}^N	a_{β}^N	g -Фактор	$t, ^\circ\text{C}$	Литература
$\text{H}_2\dot{\text{N}}\text{NH}^{**}$	8,8	11,7	2,00369	0	[268]
$\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{NH}_2$	7,9	14,0	2,00378	0	[269]
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}\text{NH}$	9,6	9,9	2,00381	23	[270]
	9,5	11,5	—	-34	[271]
$[\text{NH}_2\text{NH}_2]^{\dagger+}$	11,54	11,54	2,0034	25	[272]
$[\text{CH}_3\text{NHNH}_2]^{\dagger+}$	10,36	13,20	2,0034	25	[272]
$[(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2]^{\dagger+}$	9,56	15,85	2,0035	25	[272]
$[\text{транс-CH}_3\text{NHNHCH}_3]^{\dagger+}$	13,03	13,03	2,0032	25	[272]
$[\text{цис-CH}_3\text{NHNHCH}_3]^{\dagger+}$	14,7	14,7	2,0032	25	[272]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\dot{\text{N}}\text{NH}$	9,58	11,14	—	23	[270]
	9,86	11,63	—	25	[271]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^{15}\dot{\text{N}}\text{H}$	11,63	13,80	—	25	[271]
$(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2\dot{\text{N}}\text{NH}$	9,95	11,66	2,00384	23	[270]
$(\text{изо-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\dot{\text{N}}\text{D}$	9,91	11,14	2,00384	23	[270]
$\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	10,5	11,7	—	25	[273]
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{N}}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	10,1	11,8	—	25	[273]
	10,0	12,0	—	25	[273]
	9,4	12,65	—	25	[273]
	9,3	17,8	—	25	[273]
	9,4	12,6	—	25	[273]
$\text{CF}_3\dot{\text{N}}\text{N}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$	8,9	12,3	2,0037	25	[273]
$\text{CF}_3\dot{\text{N}}\text{N}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	8,9	12,4	2,0037	25	[273]
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{N}}\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	9,1	12,7	—	—	[273]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\dot{\text{N}}\text{NH}$	—	11,60	—	0	[271]
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\dot{\text{N}}\text{NH}_2$	13,5	7,9	2,00378	25	[269]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{ND}_2$	13,5	7,9	—	25	[269]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{15}\dot{\text{N}}\text{H}_2$	13,5	11,1	—	25	[269]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}\dot{\text{N}}\text{NH}_2$	7,8	10,2	2,00385	0	[269]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}\dot{\text{N}}\text{NH}_2$	8,0	9,8	—	30	[269]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}\dot{\text{N}}\text{ND}_2$	7,8	10,2	2,00385	0	[269]

Радикал	a_{α}^N	a_{β}^N	g -Фактор	t , °C	Литература
$(\text{CH}_2)_6\dot{\text{N}}\text{NH}^{***}$	10,6	9,9	—	25	[274]
$(\text{CH}_2)_4\dot{\text{N}}\text{NH}^{***}$	10,6	10,6	—	60	[274]
	12,45	10,01	2,00383	23	[270]
	12,04	9,84	2,00384	23	[270]
	12,10	14,40	2,00384	23	[270]
	11,3	13,6	2,0034	25	[275]
	11,4	13,9	2,0036	25	[275]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{C}(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	8,4	18,3	2,0030	10	[276]
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)$	9,4	18,8	2,0036	-50	[276]
$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{C}(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	9,6	11,0	2,0030	70	[276]
$(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)-\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{C}(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	10,5	10,5	2,0032	20	[276]
$(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)-\dot{\text{N}}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7)$	5,2	10,0	2,0037	-60	[276]
$\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)$	4,4	12,0	2,0037	-10	[276]
$(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)\dot{\text{N}}\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)$	6,1	11,2	2,0036	-20	[276]
$(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)\dot{\text{N}}\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)$	5,2	11,3	—	-50	[276]
$\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{N}=\text{C}(\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9)_2$	11,2	11,5	—	-70	[276]
$\text{CH}_3\text{OCON}=\dot{\text{N}}$	1,78	8,56	—	25	[277]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCON}=\dot{\text{N}}$	1,85	8,50	2,0063	-60	[277]
$\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCON}=\dot{\text{N}}$	1,75	8,56	—	-60	[277]
$[(\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{NNSi}(\text{CH}_3)_2\text{R}]$ (где $\text{R}=\text{CH}_3$,	11,1	4,2	—	30	[278]
$\text{mpem}-\text{C}_4\text{H}_9$)	11,2	4,3	—	30	[278]

*Фотолиз гидразина или его соответствующих замещенных в растворах ди-т. е. л. утиль-перекиси.

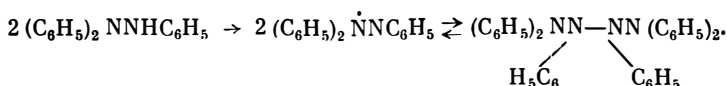
**Облучение рентгеновскими лучами в матрице цеолита.

***Облучение рентгеновскими лучами в матрице алмаданта.

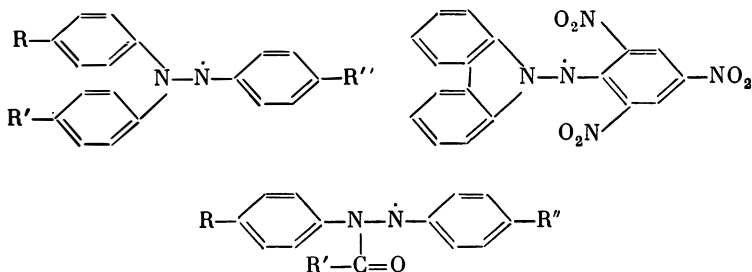
неподеленными парами электронов составляет 90° к катион-радикалу, имеющему форму «ванны» ($\Theta \simeq 0^\circ$). Электростатические эффекты определяются высокой степенью локализации заряда (за исключением эффектов сверхсопряжения) на двух атомах азота.

Триарилгидразилы. Обработкой трифенилгидразина двуокисью свинца в диметилловом эфире получен голубой раствор, быстро меняющий окраску до зеленой, а затем — до устойчивой красно-

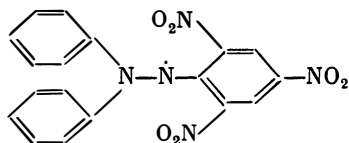
коричневой:



Лабильным голубым интермедиатом является трифенилгидразил, а конечным продуктом — гексафенилтетразен (так называемый димер трифенилгидразида). Равновесие между радикалом и димером подтверждается зависимостью голубой окраски раствора от температуры и полярности растворителя [281, 282]. Синтезированы и другие триарил- и ацилдиарильные гидразильные радикалы [283]:



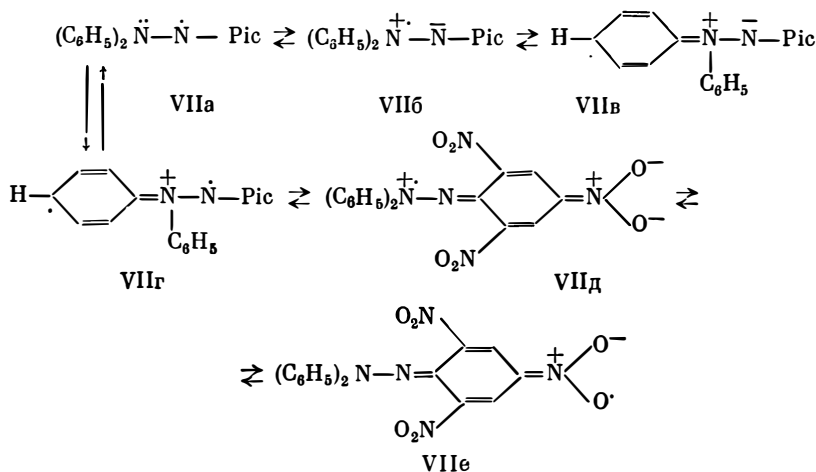
Несмотря на различия в химической структуре, они мало отличаются между собой по стабильности. Чрезвычайно стабилен α , α -дифенил- β -пикрилгидразил (ДФПГ)



который получают в виде фиолетовых призм с температурой плавления 128—129° С (из смеси растворителей бензол — петролейный эфир) либо 137° С (из смеси хлороформ — диэтиловый эфир). Различные температуры плавления ДФПГ приписывают образованию комплексов с растворителем. Растворители сольватируют стабильный радикал, ослабляя обменные взаимодействия и расширяя таким образом линию сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Комплекс ДФПГ — растворитель легко разрушить промывкой серным эфиром на дезактивированной окиси алюминия; при этом образуются фиолетовые кристаллы с температурой плавления 106° С. Описанные три формы ДФПГ с различными температурами плавления (106, 128—129 и 137° С) являются полиморфными, имеют одинаковые молекулярную массу и g -фактор ($2,003 \pm 0,0002$), но различаются шириной линий ЭПР и рентгенограммами порошков [281]. ДФПГ не димеризуется в твердом состоянии или в растворах даже при низких температурах и используется в качестве стандарта спиновых концентраций,

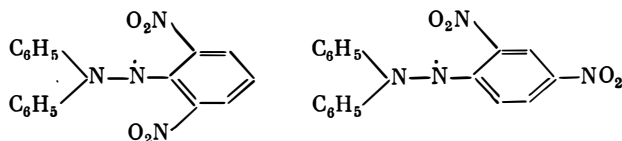
метки поля при исследовании веществ методом ЭПР, а также как ингибитор радикальной полимеризации. Сверхтонкая структура ЭПР спектра ДФПГ обусловлена расщеплением неспаренного электрона на атомах азота. Спектр разбавленного бензольного раствора ДФПГ состоит из пяти почти одинаково расположенных линий (1 : 2 : 3 : 2 : 1), что указывает на неэквивалентность двух атомов азота.

ДФПГ можно представить несколькими равновесными каноническими формами с различным вкладом неспаренного электрона атомов азота в гибридную структуру [281—284]:



Спиновая плотность неспаренного электрона при β -атоме азота дает 62% вклада в гибридные структуры VIIа, VIIг. Структуры VIIб—VIIе обусловлены 26%-ным вкладом неспаренного электрона при α -атоме азота. Существование подобных структур доказано различиями дипольных моментов ДФПГ [281]. Относительно небольшой вклад структур с неспаренным электроном ядра или нитрогруппы (например, VIIв—VIIе) подтверждается дифракцией рентгеновских лучей на монокристалле ДФПГ, который показал непланарность пикрильного или одного из фенильных колец относительно гидразильной группы [285].

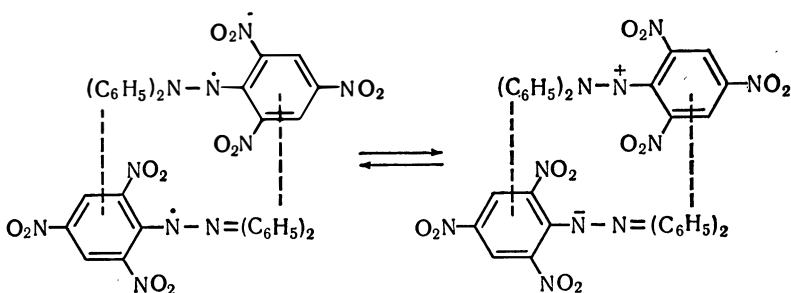
Таким образом, высокая стабильность ДФПГ обеспечивается в основном стерическими эффектами нитрогрупп, экранирующих неспаренный электрон, локализованный преимущественно на связи N—N. Подтверждением правильности такого вывода является сравнение стабильности гидразильных радикалов



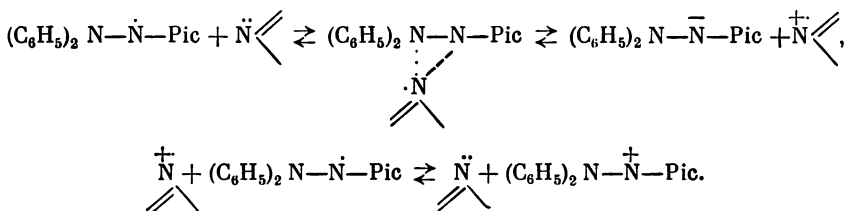
отличающихся лишь взаимным расположением двух нитрогрупп. Разбавленные бензольные растворы этих радикалов обладают одинаковыми парамагнитными свойствами, что указывает на сходство их электронной конфигурации. В силу этого стабильность радикалов определяется различными стерическими эффектами нитрогрупп.

Радикал, в котором обе нитрогруппы расположены в орто-положении по отношению к β -атому азота, не уступает по стабильности ДФПГ, и его можно легко выделить в свободном состоянии в мономерной форме. Другой радикал, наоборот, неустойчив (полупериод его жизни при температуре 25° С составляет 90 ч) [283].

В молекулярном спектре ДФПГ в диапазоне 220—700 нм имеются два максимума поглощения в области 330 и 525 нм, что обусловлено существованием двух форм ДФПГ в растворах. Радикальной форме соответствует максимум поглощения 330 нм. Второй максимум 525 нм обусловлен ионной формой ДФПГ



возникающей из радикальной за счет бимолекулярного взаимодействия [283], а также вследствие переноса электрона через растворитель (в данном случае пиридин):



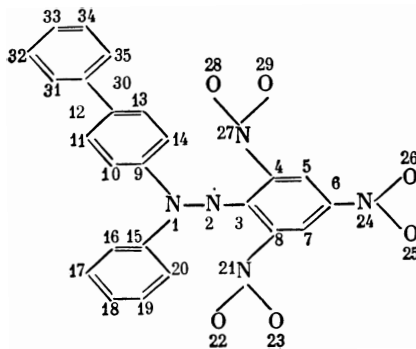
Из констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядрами ^{14}N в ДФПГ, измеренными в различных растворителях, следует (табл. 36) [286], что доля s -состояния в волновой функции неспаренного электрона на азоте не превышает 3%. Последнее подтверждает вывод, что гидразиды являются π -электронными радикалами, т. е. основной вклад в константу изотропного СТВ с азотом вносит локальная π -электронная спиновая плотность [281, 282].

Константы СТВ α, α -дифенил- β -пикрилгидразила в различных растворителях

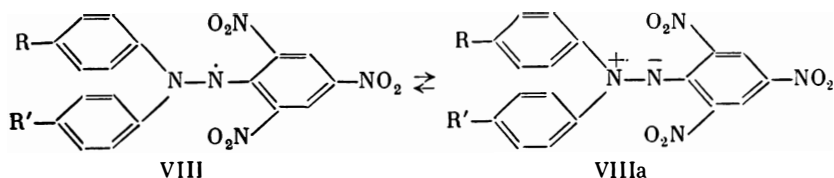
Растворитель	a_{α}^N	a_{β}^N	a_{α}^N/a_{β}^N
Гептан	7,62	9,51	0,80
Четыреххлористый углерод	7,92	9,61	0,82
Бензол	7,90	9,52	0,83
Гексафторбензол	8,01	9,50	0,84
Диоксан	7,89	9,32	0,85
Ацетон	7,79	9,15	0,85
Тetraгидрофуран	7,98	9,30	0,85
Пиридин	7,88	9,16	0,86

Расчет спиновой плотности в ДФПГ в предположении sp -гибридизации β -атома азота приводит к распределению, при котором эквивалентны четыре группы протонов: o -, p -, m -протоны фенильных колец и m -протоны пикрильного кольца. Такое распределение спиновой плотности соответствует экспериментально определенным константам СТВ с протонами в радикале. Правильность приведенного распределения спиновых плотностей в ДФПГ подтверждена также хорошим совпадением рассчитанных и экспериментально измеренных дипольных моментов, УФ-спектров и длин связей.

Величины спиновой плотности на атомах азота 19 гидразильных радикалов — аналогов ДФПГ, рассчитанные методами Хюккеля и Мак-Лачлана и сопоставленные с экспериментальными константами изотропного СТВ, указывают, что введение заместителей в фенильные ядра вызывает перераспределение спиновой плотности, но константы спиновой поляризации изменяются незначительно [287]. В табл. 37 приведены величины спиновых плотностей некоторых производных ДФПГ, вычисленных посредством неограниченного метода Хартри-Фока. Нумерация атомов в гидразильных радикалах соответствует следующей схеме:



Изучение влияния донорно-акцепторных свойств заместителей на распределение спиновой плотности в пара-замещенных ДФПГ



указывает [289], что при увеличении акцепторных свойств заместителя наблюдается закономерное возрастание константы a_{α}^N и уменьшение a_{β}^N . Как α, α -(ди-*n*-толил)- (VIII, R = R' = CH₃), так и α, α -(ди-*n*-анизил)- β -пикрилгидразилы (VIII, R = R' = CH₃O) имеют высокие значения a_{α}^N/a_{β}^N по сравнению с ДФПГ (табл. 38) [281], что указывает на большой вклад форм VIIa в гибридные структуры. Но они менее стабильны и не могут быть выделены в чистом виде. α, α -Дианизил- β -пикрилгидразил (VIII, R = R' = *n*-OCH₃) менее устойчив, твердые образцы и растворы

Таблица 37

Спиновая плотность в некоторых гидразильных радикалах [288]

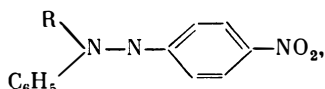
Положение атома	α -Бифенил- α -фенил- β -пикрилгидразил	α -(<i>n</i> -Хлорфенил)- α -фенил- β -пикрилгидразил	α -(Бифенил-2,2')- β -пикрилгидразил	α, α -Дифенил- β -пикрилгидразил
1	0,2022	0,2268	0,1685	0,2266 (1,56)
2	0,3622	0,3640	0,4643	0,3750 (1,32)
3	—	—	—	0,0278 (0,88)
4	—	—	—	0,0689 (1,06)
5	-0,0586	-0,0413	-0,0612	-0,0378 (0,89)
6	—	—	—	0,0580 (1,06)
9	—	—	—	-0,0369 (1,03)
10	0,0963	0,0818	—	0,0799 (0,99)
11	0,0560	-0,0374	-0,0341	0,0385 (0,99)
12	—	—	0,0567	0,0714 (0,99)
13	-0,0580	-0,0423	-0,0326	-0,0385 (0,99)
14	0,0993	0,0843	0,0745	0,0799 (0,99)
16	0,0954	0,0848	—	—
17	-0,0547	-0,0430	—	—
18	0,0889	0,0772	—	—
19	-0,0563	-0,0446	—	—
20	0,0985	0,0883	—	—
21	-0,0087	-0,0052	0,0089	—
24	-0,0077	-0,0040	-0,0083	-0,0050 (1,24)
26	—	—	—	0,0105 (1,42)
27	-0,0087	-0,0052	—	-0,0051 (1,24)
28	—	—	—	0,0065 (1,45)
29	—	—	—	0,0272 (1,42)
31	0,0232	—	—	—
32	-0,0154	—	—	—
33	0,0206	—	—	—

Примечание. В скобках указана величина плотности заряда.

Константы СТВ α - α -диарил- β -пикрилгидразидов (VIII) (бензол, $C \approx 0,01$ моль/л, 25°C)

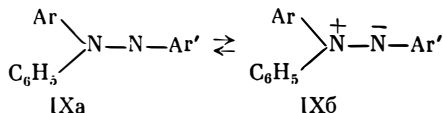
R	R'	a_{α}^N	a_{β}^N	a_{α}^N/a_{β}^N
OCH ₃	OCH ₃	7,72	9,25	0,84
F	F	7,95	9,66	0,82
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7,51	9,51	0,79
CH ₃	CH ₃	7,60	9,81	0,78
H	H	7,63	9,90	0,77
Br	Br	7,51	9,87	0,76
Cl	Cl	7,51	10,01	0,75
COOCH ₃	COOCH ₃	7,07	10,22	0,69
NO ₂	NO ₂	6,66	10,78	0,62
F	H	8,05	9,60	0,84
Cl	H	7,87	9,60	0,82
Br	H	7,89	9,74	0,81
NO ₂	H	6,95	10,43	0,67

его быстро разлагаются. α -Анизил- α -фенил- β -пикрилгидразид (VIII, R = H, R' = *n*-OCH₃) более стабилен. Сумма констант a_{α}^N и a_{β}^N пара-замещенных ДФПГ остается практически постоянной (см. табл. 38). Аналогичные закономерности наблюдались в производных ДФПГ общей формулы



где R = *n*-RC₆H₄, *n*-ClC₆H₄, *n*-BrC₆H₄, α - или β -нафтил. В пикрильном остатке *n*- или *o*-нитрогруппа замещена на H, Br, C₆H₄NO₂. SO₃K [282].

Влияние заместителей на стабильность триарилгидразидов



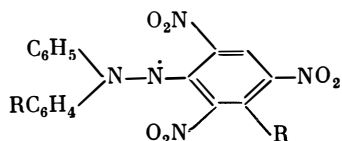
весьма сложно, поскольку электроноакцепторные группы, такие как *n*-NO₂ в C₆H₅, усиливают диссоциацию триарилгидразила в форме димера, но уменьшают его диссоциацию, если заместитель *n*-NO₂ находится в Ar. Это можно объяснить существованием канонических форм IXa, IXб, структура которых основана на гипотезе о том, что делокализация неподеленной пары электронов предпочтительнее делокализации неспаренного электрона (если они обе возможны) [290]. Очевидно, электроноакцепторные заместители в Ar', а электронодонорные заместители в Ar будут более стабилизировать структуру IXa и таким образом замедлять димеризацию вследствие уменьшения плотности неспаренного электрона

Константы СТВ триарилгидразилов (IX) (бензол, $C \leq 0,001$ моль/л, $25^\circ C$)

Ar	Ar'	a_α^N	a_β^N	a_α^N/a_β^N	
Фенил	2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂	8,03	9,65	0,81	
	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	6,74	9,49	0,71	
	2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	7,16	10,38	0,69	
	2-NO ₂ C ₆ H ₄	5,97	9,63	0,62	
	2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ -4-SO ₃ K	7,19	9,98	0,72	
	2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ -4-Br	7,12	9,89	0,72	
	2,6-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ -4-COOH	7,62	9,53	0,80	
	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ -6-SO ₃ K	6,76	10,91	0,62	
	1-Нафтил	2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂	7,86	8,93	0,88
	2-Нафтил	2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂	8,08	9,61	0,84
Карбазил	2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂	5,80	10,20	0,51	

на атоме азота. С этой точки зрения можно удовлетворительно объяснить наблюдаемое уменьшение плотности неспаренного электрона на пикрильных атомах азота, выражаемое отношением a_α^N/a_β^N (табл. 39) [281]. Электроноакцепторные группы показывают противоположный эффект. Однако в процессе димеризации гидразильных радикалов указанное отношение не подчиняется этой зависимости, так как заместители могут стерически затруднять димеризацию либо вызывать другие реакции гидразилов (например, диспропорционирование или фрагментацию), что может быть более предпочтительнее при образовании димера. Действительно, ни у одного из радикалов нет тенденции к димеризации независимо от величины a_α^N/a_β^N [281].

ПроизводныеДФПГ с различными заместителями в *m*-положении пикрильного ядра ($R = Cl, CH_3$)



характеризуются более высокими по сравнению сДФПГ величинами a_α^N/a_β^N (табл. 40). Относительно высокая плотность неспаренного электрона на α -атоме азота обусловлена уменьшением электроноакцепторной способности замещенной пикрильной группы и изменением ее ориентации относительно атомов азота гидразинной группы. Непланиарная структура таких радикалов подтверждается измерениями анизотропии их *g*-факторов.

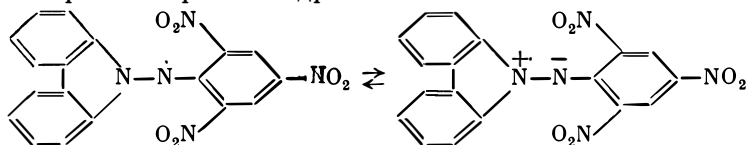
В ИК-спектрах гидразильных радикалов и исходных гидразинов обнаруживаются изменения, вызванные перераспределением электронной плотности вследствие наличия неспаренного электро-

Константы СТВ триарилгидразолов (бензол, $C \leq 0,001$ моль/л, 25°C)

A_1	R	a_α^N	a_β^N	a_α^N/a_β^N
Фенил	CH_3O	8,61	8,78	0,98
	CH_3	8,61	8,78	0,98
	Cl	8,61	8,78	0,98
	Пиперидинил	8,61	8,78	0,98
	Морфолинил	8,61	8,78	0,98
	H	8,03	9,65	0,83
1-Нафтил	H	7,86	8,93	0,88
	CH_3	8,61	8,78	0,98

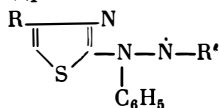
на. Наблюдалось исчезновение полосы 3300 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями связи $\text{N}-\text{H}$, и понижение характеристических частот по сравнению с исходными гидразинами. Полосы 1620 и 1600 см^{-1} , отнесенные к скелетным колебаниям пикрильного остатка и монозамещенного ароматического ядра (RC_6H_4) у α -атома азота, смещены в низкочастотную область. Появление их вызвано возросшим сопряжением за счет неспаренного электрона при α -атоме азота. Возникновение новой полосы средней интенсивности в области $1210-1250 \text{ см}^{-1}$, отнесенной к валентным колебаниям центрального фрагмента $\text{N}-\dot{\text{N}}$, также обусловлено наличием неспаренного электрона [291].

Спектр ЭПР карбанилгидразолов



состоит из семи линий с интенсивностью $1 : 1 : 2 : 1 : 2 : 1 : 1$. Взаимодействие неспаренного электрона с пикрильным атомом азота почти вдвое сильнее, чем с α -атомом азота ($a_\alpha^N = 5,8$; $a_\beta^N = 10,2$) [281]. Соотношение a_α^N/a_β^N , равное $0,57$, намного меньше, чем для ДФПГ, и указывает на значительный вклад первой структуры в гибридную структуру. Последнее является следствием более эффективной делокализации неподеленной пары электронов на α -атоме азота планарной карбазильной системы. Карбазильные гидразилы используются в качестве сильных дегидрогенизирующих агентов, хотя и не имеют тенденции к димеризации.

В α -тиазол- α -фенилгидразилах наблюдаются изменения

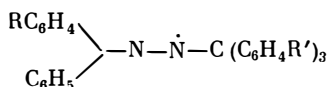


Константы СТВ α, α -диарил- β -триарилметилгидразилов

R	R'	a_{α}^N	a_{β}^N	a_{α}^N/a_{β}^N
H	H	5,68	12,02	0,47
<i>n</i> -CH ₃ O	H	5,95	11,85	0,50
H	<i>n</i> -NO ₂	6,70	11,50	0,58
<i>n</i> -CH ₃ O	<i>n</i> -NO ₂	6,91	11,42	0,60

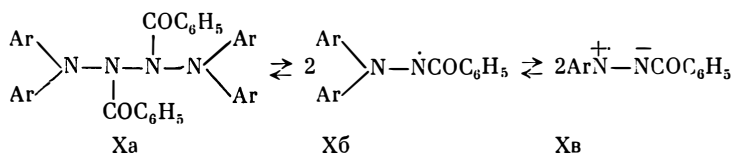
констант СТВ под влиянием донорно-акцепторных свойств заместителей аналогично изменениям в производных ДФПГ. Исследованы и другие гетероциклические стабильные радикалы [292, 293].

α, α -Диарил- β -триарилметилгидразилы. Получены разнообразные гидразилы общей формулы



Они неустойчивы на воздухе; в бензольном растворе в присутствии воздуха быстро превращаются в соответствующие гидразины. Отношение a_{α}^N/a_{β}^N (0,5—0,6) меньше, чем для ДФПГ (табл. 41) [294].

α, α -Диарил- β -ацилгидразилы. Стабильные радикалы α, α -диарил- β -ацилгидразилов существуют только в растворах. Обратимая диссоциация 1,1,4,4-тетраарил-2,3-дибензоилтетраэзенов в соответствующие радикалы



указывает на то, что электронодонорные *n*-заместители ароматического ядра увеличивают, а электроноакцепторные — уменьшают легкость диссоциации [281]. Стабильность радикалов вызвана трехэлектронной связью между гидразиновыми атомами азота. Повышение диссоциации при введении электронодонорных групп обусловлено усилением вклада гибридной структуры Xв.

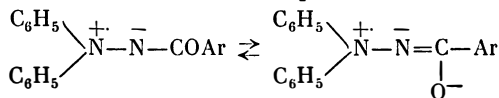
Спектр ЭПР гидразила (Xб, Ar = C₆H₅) похож на спектр ДФПГ. Он состоит из пяти главных линий шириной около 7,5 Гс, которые затем расщепляются протонами неэквивалентных фенильных заместителей при α -атоме азота. В противоположность ДФПГ и аналогичным свободным радикалам высокое значение a_{α}^N/a_{β}^N связано с влиянием α -атома азота (табл. 42) [295]. Введение NO₂-группы в *o*- или *n*-положение бензольного ядра увеличивает

Константы СТВ α, α -диарил- β -ацилгидразилов $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R} \end{matrix} \rangle \text{N}-\dot{\text{N}}\text{COC}_6\text{H}_4\text{R}'$
(диоксан, $C \leq 0,001$ моль.л., 25°C)

R	R'	a_α^N	a_β^N	a_α^N/a_β^N
1-Нафтил	H	9,53	3,67	1,11
	<i>o</i> -NO ₂	10,15	7,65	1,33
	<i>m</i> -NO ₂	9,99	8,01	1,25
	<i>n</i> -NO ₂	9,85	7,43	1,33
	3,5-(NO ₂) ₂	10,17	7,55	1,43
Фенил	H	—	—	1,06
	<i>o</i> -NO ₂	—	—	1,19
	<i>m</i> -NO ₂	—	—	1,16
	<i>n</i> -NO ₂	—	—	1,19
	3,5-(NO ₂) ₂	—	—	1,32

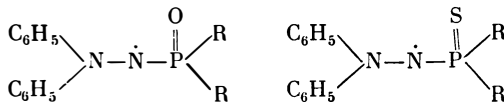
a_α^N/a_β^N от 1,06 до 1,19. Замена одного из фенильных ядер при α -атоме азота нафтильным радикалом повышает величину a_α^N/a_β^N до 1,11, тогда как для ДФПГ и α -нафтил- α -фенил- β -пикрилгидразида эти величины составляют 0,83 и 0,88 соответственно. Спектр ЭПР α, α -дифенил- β -(2-нитробензоил)- и α, α -дифенил- β -(2,4-динитробензоил) гидразилов состоит из триплета, расщепление которого обусловлено атомами азота *o*-нитрогрупп.

Увеличение спиновой плотности при α -атоме азота в структурах

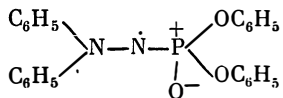


по сравнению с ДФПГ обусловлено, по-видимому, значительным $-I$ -эффектом карбонильной группы, стабилизирующим эти структуры с неспаренным электроном на α -атоме азота [281]. Изменение экспериментальных констант СТВ под влиянием заместителей противоположно изменению расчетных спиновых плотностей на гидразильных атомах азота. По-видимому, структура радикалов, содержащих бензгидразильный фрагмент, весьма существенно отличается от плоской, и для ее описания необходим учет влияния π - и σ -электронов [282]. В бензгидразильных радикалах введение NO₂-группы в *o*- и *n*-положения ароматического ядра фрагмента ArCO приводит не к увеличению, как в ДФПГ, а к уменьшению a_α^N/a_β^N .

Фосфоргидразильные радикалы. Интересными особенностями обладают фосфоргидразильные радикалы

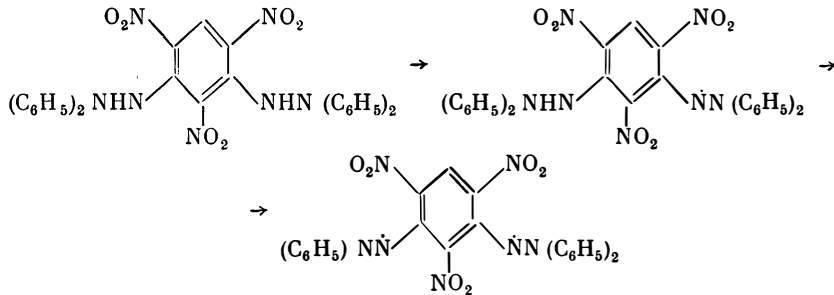


в которых величина $a_{\alpha}^N \cong a_{\beta}^N$, а сумма $a_{\alpha}^N + a_{\beta}^N$ составляет примерно 10—11 Э, что существенно меньше, чем для ДФПГ и других гидразильных радикалов. В этих радикалах спиновая плотность локализована по группам $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}=\text{O}$ и $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}=\text{S}$. Однако ни в одном из них не наблюдалось СТВ на ^{31}P . По-видимому, неспаренный электрон локализован главным образом на атомах кислорода или серы [296]. Гидразилы с фосфорсодержащими заместителями при β -атоме азота

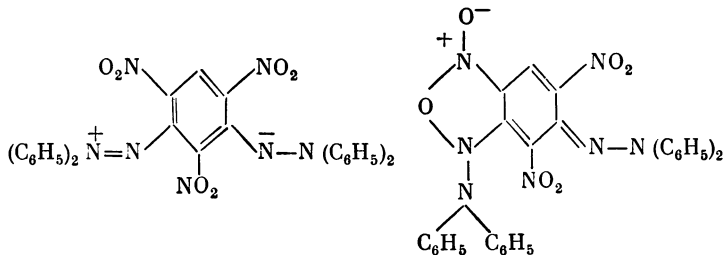


малоустойчивы и их трудно выделить [297]. Высокое значение величины a_{α}^N/a_{β}^N указывает на значительный электроноакцепторный характер фосфонатной группы. Сопряжение с ядрами ^{31}P не отмечено, что указывает на очень слабое взаимодействие неспаренного электрона с заместителями на β -атоме азота.

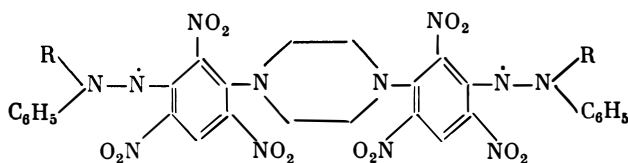
Гидразильные бирадикалы. Окисление 1,3,5-трифенилтетрафенилгидразина двуокисью свинца дает вначале нестабильный моногидразил, похожий по цвету на ДФПГ. Соотношение a_{α}^N/a_{β}^N для моногидразила, равное 0,95, близко к производным ДФПГ с *m*-заместителями в пикрильном ядре (см. табл. 40). При последующем окислении образуется гидразильный бирадикал



проявляющий диамагнитные свойства при температурах ниже -30°C . Основное синглетное состояние бирадикала обусловлено ионными структурами типа [298]



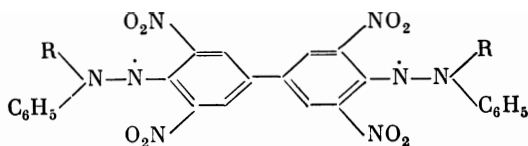
Теоретический спектр ЭПР бирадикала



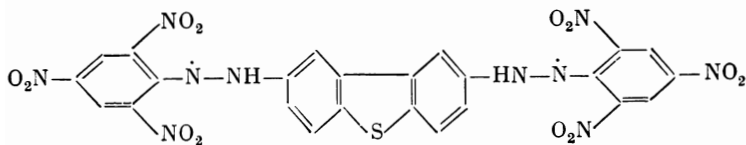
R — фенил, α -нафтил, бифенил

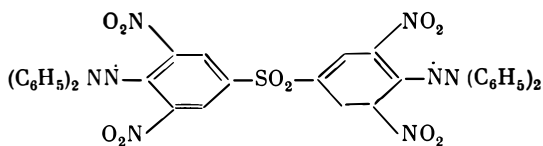
состоит из девяти линий с соотношением интенсивностей 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1, откуда следует, что каждый неспаренный электрон взаимодействует не только с ядрами азота своей гидразильной группы, но и соседней. Вероятно, механизм обмена неспаренного электрона в этом бирадикале такой же, как и в иминоксильных радикалах [299]. Возникновение СТВ спектра ЭПР данного бирадикала является результатом изгиба цепи молекулы, при которой обе ее половины пространственно сближены на расстояние, вполне достаточное для перекрывания π -орбиталей гидразильных атомов азота. Из-за взаимодействия каждого неспаренного электрона с четырьмя атомами вероятность нахождения его у «своей» пары атомов азота гидразильной группы примерно вдвое меньше, поэтому константа расщепления неспаренного электрона на атоме азота уменьшается тоже в два раза по сравнению с моногидразилами ($\sim 4,2$ и $\sim 8,7$ Э соответственно). При температуре ниже -50°C происходит уширение сигнала ЭПР и исчезновение линий СТВ. Переохлажденный раствор дает синглетный сигнал ЭПР ($g = 2,0035$). При введении заместителя $n\text{-CH}_3\text{O}$ в одно из фенильных колец обоих гидразильных фрагментов бирадикала в спектре ЭПР регистрируются пять компонентов СТВ вместо синглетного сигнала.

Таким образом, ввиду изменения пространственной конфигурации бирадикалов оба неспаренных электрона ведут себя независимо. Следовательно, молекулу гидразильного бирадикала (если она не конъюгирована полностью) нельзя рассматривать как соединение двух моногидразиллов. В бирадикалах



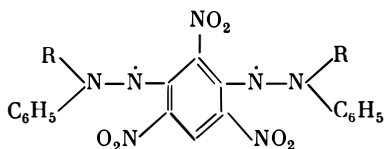
R — фенил, α -нафтил, бифенил





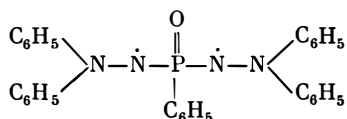
обнаружено сильное обменное взаимодействие неспаренных электронов [300]. Отмечено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных спектров ЭПР этих бирадикалов.

В отличие от рассмотренных выше несопряженных бирадикалов, сопряженные гидразильные бирадикалы



очень нестабильны и разрушаются в растворе вскоре после образования [283].

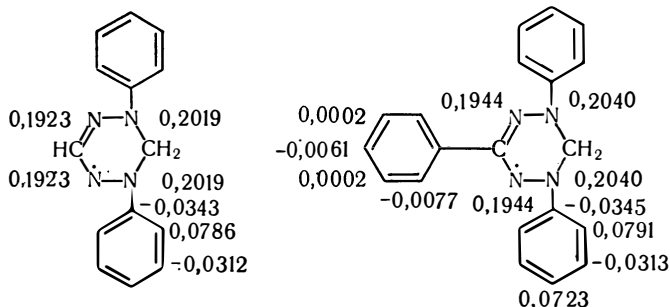
На основе фосфоргидразина синтезирован бирадикал [301]



В начале окисления спектр ЭПР монорадикала состоит из семи компонентов СТВ и представляет собой наложение квинтетов. Пять линий в каждом квинтете обусловлены равновероятным взаимодействием неспаренного электрона с двумя атомами гидразина. При дальнейшем окислении семикомпонентный спектр превращается в квинтет с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 2 : 1. Пять линий СТВ соответствуют локализации каждого электрона только по своей половине молекулы при условии взаимодействия с двумя атомами азота гидразина. Ядро атома фосфора в расщеплении не участвует. Одной из наиболее вероятных причин этого может быть нарушение $p_{\pi}-d_{\pi}$ -сопряжения при изменении фосфорного окружения при переходе от моно- к бирадикалу. Величины констант a_{α}^N и a_{β}^N бирадикала в полтора раза больше по сравнению с монорадикалом, а суммарное расщепление $a_{\alpha}^N + a_{\beta}^N$ увеличивается от 12,2 до 17,6 Э [301]. Малостабильные радикалы образуются в карбогидразиде при температуре 77 К в процессе облучения рентгеновскими лучами. При этом наблюдались хорошо разрешенные ЭПР переходы, обусловленные триплетным состоянием. Триплетное состояние приписывается бирадикалу $\text{HN}\dot{\text{N}}\text{HCONH}\dot{\text{N}}\text{H}$ либо радикальной паре $\text{NH}_2\text{NHCONH}\dot{\text{N}}\text{H}-\text{NH}_2\text{NHCONH}\dot{\text{N}}\text{H}$ [302].

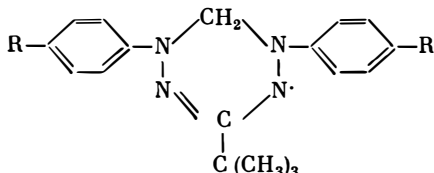
Вердазилы. Вердазилые (тетрагидротетразинильные) радикалы очень устойчивы. Многие вердазилые моно-, би- и полирадикалы выделены в виде индивидуальных соединений [281, 283].

Успехам химии вердазильных радикалов посвящен обзор [303].
 Расчет спиновой плотности вердазильных радикалов

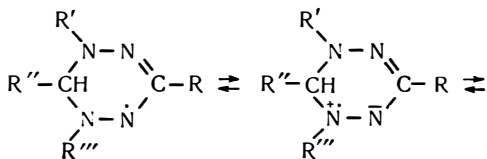


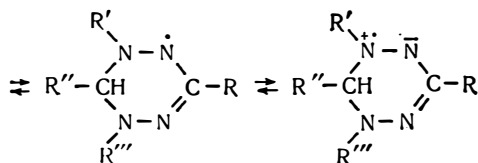
по методам МО Хюккеля и Мак-Лачлана показал, что неспаренный электрон локализован главным образом на атомах азота, спиновые плотности которых практически одинаковы [304]. При расчетах принималось, что атомы азота и углерода C_6 имеют sp^2 -гибридизацию. Спиновые плотности 1,3-дифенилвердазила и 1,3,5-трифенилвердазила, рассчитанные по методу МО Мак-Лачлана, хорошо совпадают по знаку и удовлетворительно согласуются со значениями, определенными с помощью спектров ЯМР [305].

Константы СТВ с четырьмя атомами в вердазилах практически совпадают, но введение *n*-заместителей в ароматические ядра вердазилов



приводит к возникновению попарной неэквивалентности атомов азота. Величины $a_{(1,5)}^N$ коррелируются с σ -постоянными Гаммета, тогда как значения $a_{(2,4)}^N$ остаются практически постоянными и не зависят от донорно-акцепторных свойств заместителей [306]. Спектры ЭПР моновердазильных радикалов характеризуются девятью главными линиями с биномиальным распределением интенсивностей и $g \approx 2,0033$. Они обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя неэквивалентными ядрами атомов азота тетразинильного кольца, указывая также на неэквивалентность канонических структур [307]

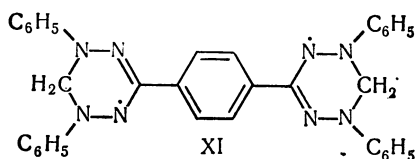




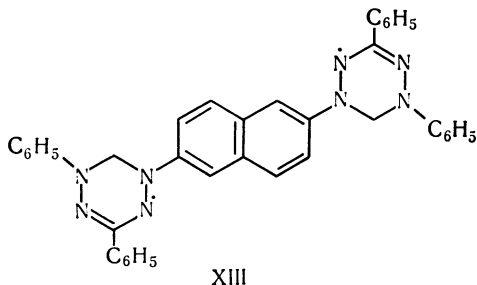
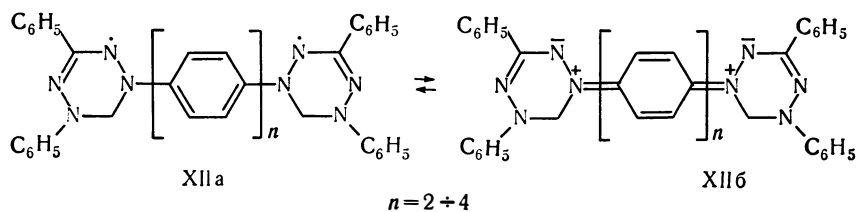
При образовании заряженных структур ИК-спектр радикала претерпевает заметные изменения. На основании величин сдвигов частот валентных колебаний $\text{C}-^3\text{N}$ и $\text{N}-\text{N}$ в катионе сделано предположение, что значительная часть положительного заряда локализована на атомах N^1 и N^5 . Качественный анализ ИК-спектров 1,5-дифенил- и 1,3,5-трифенилвердазилов позволил сделать вывод о повышении симметрии радикала по сравнению с исходным лейкооснованием [291]. Путем сравнения силовых констант количественно охарактеризованы изменения электронной структуры 1,3,5-трифенилвердазильного радикала в соответствующий катион при одноэлектронном превращении. Сопоставлением силовых констант подтвержден вывод о месте локализации максимального положительного заряда [308].

Квантовохимический расчет в рамках неограниченного метода МО Хартри-Фока в приближении ЧПДП с оригинальной параметризацией Попла и Сегала указывает, что s-тетразинильный радикал изогнут, а наиболее стабильный конформер имеет форму несимметричной «ванны» [309]. Спиновые заселенности π -орбиталей атомов азота гетероцикла радикала попарно эквивалентны, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [310]. В то же время квантовохимический расчет гетероцикла вердазильного радикала с полной оптимизацией геометрии удовлетворительно объясняет дипольный момент 1,3,5-трифенилвердазила ($\mu = 2,941$, бензол) и спектральную эквивалентность четырех атомов азота тетразинильного кольца [311].

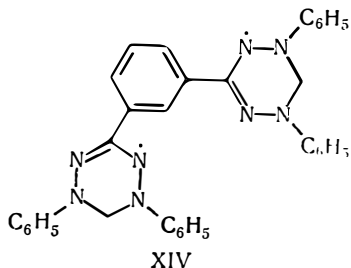
Спектры ЭПР би- и тривердазилов менее разрешены по сравнению с моновердазилами. Полярографические исследования подтверждают, что расширение линий бирадикала



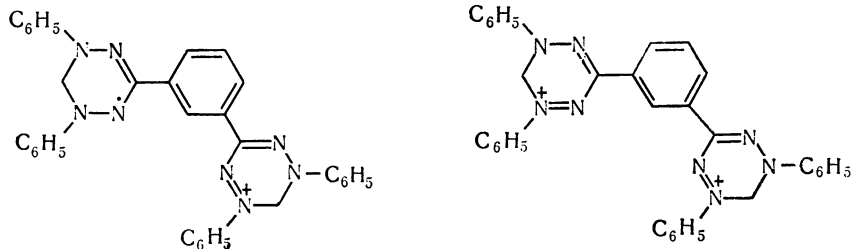
обусловлено диполь-дипольным взаимодействием: каждый неспаренный электрон взаимодействует с ядром только половины молекулы, вследствие чего спектр ЭПР состоит из девяти широких ли-



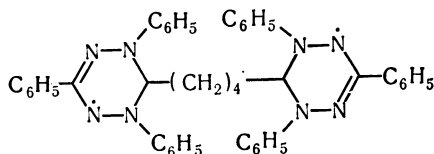
не похожи на другие би- и трифенилвердазилы и обладают уменьшенным парамагнетизмом при низких температурах, что является результатом обратимого обмена радикалов в соответствующие диамагнитные цвиттер-ионы типа XIIб [307]. Если спектр ЭП мономерного 1,3,5-трифенилвердазила состоит из девяти линий и интерпретируется как результат взаимодействия с двумя атомами азота, то в вердазильных бирадикалах XI и XIV число линий соответствует обмену между двумя неспаренными электронами.



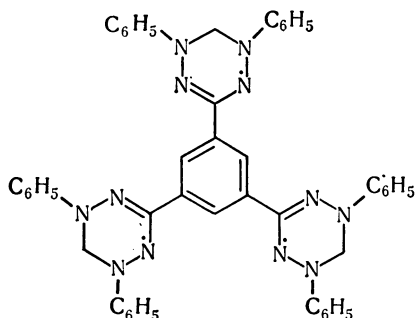
Обратимое полярографическое окисление бирадикала XIV приводит к монокаатиону, в котором можно вновь наблюдать девять линий монорадикала, а впоследствии — к диамагнитному дикаатиону [312]:



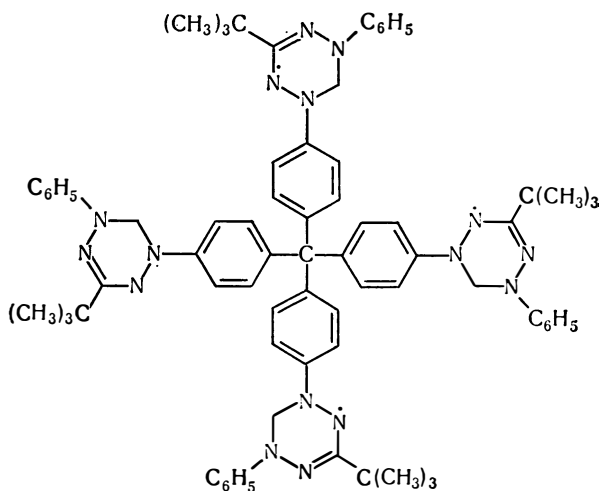
Описан спектр ЭПР бирадикала, два тетразольных ядра которого соединены алифатическим звеном $(\text{CH}_2)_4$ [307]:



Сообщается о получении из мономерного 1,3,5-трифенилвердазила трирадикала



парамагнетизм которого не убывает вплоть до температуры жидкого азота, что дает основание судить о независимости трех неспаренных электронов трирадикала [313]. Синтезирован стабильный вердазильный тетрарадикал — *тетраakis*-[4-(3-*tert*-бутил-5-фенилвердазил-1-ил)фенил]метан [314]:



Обсужден спектр ЭПР этого тетрарадикала в бензоле при температуре 22°C .

Рентгеноструктурный анализ

Дифракция рентгеновских лучей была впервые использована для установления структуры кристаллического гидразина в 1951 г. Позднее были определены параметры кристаллической решетки гидразингидрата при -60°C [142]. По данным рентгеноскопии и дифракции электронов [315], молекула гидразина в кристаллическом состоянии представляет собой гош- либо цис-изомер. Методом газовой электронографии показано, что газообразный тетрафторгидразин при температуре 25°C содержит цис- и гош-изомеры, причем содержание первого составляет более 70% [316]. Оба изомера имеют одинаковые значения параметров, за исключением величины торзионного угла Θ .

Существуют два типа солей гидразина с различными зарядами гидразиний-ионов (N_2H_5^+ , $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$), отличающихся между собой различной способностью к образованию водородных связей. Внутримолекулярные водородные связи способен давать только гидразиний-ион N_2H_5^+ (например, в $\overset{+}{\text{N}}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_4^-$). Связи $\text{N}-\text{H}\dots\text{N}$ соединяют ионы N_2H_5^+ в бесконечные цепи. Оставшиеся четыре водородных атома вовлекаются в связи $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ соседних кислородных атомов H_2PO_4^- -ионов. Анионы объединяются вместе $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ связями в трехмерный каркас [317], основной особенностью которого является наличие каналов, вытянутых параллельно оси a . В группе PO_4 расстояние $\text{P}-\text{O}$ составляет $1,505-1,573\text{Å}$, а валентный угол $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ равен $104,3-112,9^\circ$. Ионы N_2H_5^+ размещаются внутри каналов и соединяются между собой водородными связями. Водородные связи при этом осуществляются между NH_3^+ -группой одного иона и группой $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ другого иона, длина связи между которыми составляет $2,896\text{Å}$. Взаимодействие между ионами N_2H_5^+ и каркасом структуры из H_2PO_4 возможно также посредством водородных связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ длиной $2,86$ и $2,81\text{Å}$ [318].

Ионы H_2PO_4^- в кристаллической решетке $\text{N}_2\text{H}_6(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ также связываются водородными связями $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$, но в этом случае возникает множество слоев ионов H_2PO_4^- . Ионы $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ расположены между слоями H_2PO_4^- , с последними связываются $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$, образуя трехмерную структуру. Гидразиний-ион находится в центре симметрии, а оба конца иона имеют одинаковое окружение. Кристаллическая структура соединения $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ также обладает трехмерной системой связей $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$. С целью исследования особенностей водородных связей в кристаллах солей гидразина проведено нейтронографическое уточнение параметров кристаллической решетки сульфата гидразиния [319]. Величины длин связей, вычисленные с помощью нейтронографических измерений, превышают соответствующие рентгеновские значения (в среднем на $0,2\text{Å}$ для связи $\text{N}-\text{H}$) (табл. 43). Наблюдаемые небольшие отклонения в величинах тепловых параметров атомов могут быть обусловлены

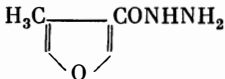
Рентгеноструктурные параметры некоторых соединений гидразина

Соединение гидразина. Условия эксперимента	a	b	c	$\rho_{\text{измер}}$	$\rho_{\text{вычисл}}$	β	z	Пространственная группа	Литература
$N_2H_5H_2PO_4$ Метод Вейссенберга, $\lambda Cu - K_{\alpha}$; трехмерные синтезы Паттерсона, МНК* до $R = 0,085$	5,674	7,819	10,634	1,81	1,83	—	4	$P2_1^2 1^2 1$	[318]
$N_2H_6SO_4$ 899 независимых отражений, корреляция данных на эффект поглощения и экстинкцию; МНК в анизотропном приближении до $R = 0,049$. Используются рентгеновские координаты неводородных атомов	8,232	9,145	5,535	—	—	—	4	$P2_1^2 1^2 1$	[319]
$(N_2H_5)_2SO_4$ Метод Вейссенберга, $\lambda Cu - K_{\alpha}$	5,157	11,064	10,971	1,75	1,75	100,04	4	$P2_1/c$	[320]
N_2H_6S Метод Вейссенберга, λCu , 872 отражения; прямой метод, МНК в анизотропном при- ближении до $R = 0,058$. Кристаллы моно- клинические	7,175	7,824	12,318	1,26	—	99,66	8	$P2_1/c$	[321]
N_2H_5F Фотометод, λCu и λMo , 399 отражений; трехмерные синтезы Паттерсона и прямые методы, МНК в анизотропном приближении до $R = 0,056$	4,592	8,217	12,431	1,47	—	—	8	$P2_1^2 1^2 1$	[322]

$N_2H_5N_3$ Дифрактометр, λCu , 504 отражения; прямые методы, МНК в анизотропном приближении до $R = 0,044$. Кристаллы моноклинические	5,663	12,436	5,506	1,40	—	114,00	4	$P2_1/b$	[323]
$N_2H_5COOCH_3$ Метод Вейссенберга, $\lambda Cu - K\alpha$, 376 отражений. Структура определена из трехмерного синтеза Паттерсона (координаты атомов взяты из нейтронографических данных по $CD_3COON_2D_5$); МНК в анизотропном приближении до $R = 0,092$. Кристаллы моноклинические	7,791	8,386	7,073	1,36	—	104,00	4	Cc	[324]
$N_2H_5HC_2O_4$	3,579	13,323	5,097	—	—	102,60	2	$P2_1/m$	[325]
$N_2D_5DC_2O_4$ Дифрактометр, λMo , 632 отражения для $N_2H_5HC_2O_4$, МНК в анизотропном приближении до $R = 0,034$; 689 отражений для $N_2D_5DC_2O_4$, МНК в анизотропном приближении до $R = 0,033$. Кристаллы моноклинические	3,586	13,309	5,100	—	—	102,49	2	$P2_1$	[326]
$N_2H_5ClO_4$ Дифрактометр, λMo , 649 отражений. МНК в анизотропном приближении до $R = 0,057$. Кристаллы моноклинические	14,412	5,389	12,797	—	—	113,09	8	$C2/c$	[326]

Соединение гидразина. Условия эксперимента	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\rho_{\text{измер}}$	$\rho_{\text{вычисл}}$	β	<i>z</i>	Пространственная группа	Литература
$\text{N}_2\text{H}_5\text{BF}_4$ Дифрактометр, λMo , 233 отражения; МНК в анизотропном приближении до $R = 0,091$. Кристаллы моноклинические	14,006	5,316	12,387	—	—	112,87	8	$C2/c$	[326]
$\text{N}_2\text{H}_6\text{BeF}_4$ Дифрактометр, λMo , 770 отражений; прямой метод определения знаков структурных амплитуд, МНК в анизотропном приближении до $R = 0,043$. Кристаллы моноклинические	5,568	7,305	9,910	—	1,983	98,25	4	$P2_1/c$	[327]
$\text{N}_2\text{H}_5\text{LiBeF}_4^{**}$ 470 отражений; $\lambda 1,091 \text{ \AA}$. МНК в анизотропном приближении до $R = 0,05$	9,811	8,880	5,139	—	—	—	4	$Pna2_1$	[328]
$[\text{Pr}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,82	7,830	7,940	2,47	2,480	112,00	2	—	[329]
$[\text{Nd}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,63	7,780	7,900	2,59	2,600	112,00	2	—	[329]
$[\text{Sm}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Метод качания и дифрактометра, λCu . Кристаллы моноклинические	8,44	7,560	7,860	2,78	2,790	112,00	2	—	[329]
$\text{N}_2\text{H}_6\text{InF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Дифрактометр, λMo , 2315 отражений; метод тяжелого атома, МНК в анизотропном приближении до $R = 0,019$. Кристаллы ромбические	6,768	8,632	9,249	2,99	—	—	4	$P2_12_12_1$	[330]

$N_2H_4 \cdot 2CH_3OH$ —90°C —188°C Метод качания и Вейссенберга, $\lambda_{Cu} - K_{\alpha}$. Структура гидразин-бис-метанола при —90°C определена по трехмерному синтезу Паттерсона и уточнена посредством МНК с учетом анизотропных тепловых поправок для атомов N, O, C и изотропных — для H; $R = 0,100$ для 589 независимых отражений	17,636	4,153	8,316	—	1,050	—	4	<i>Pmcn</i>	[313]
	17,165	4,087	8,259	—	1,100	—	4		<i>P2₁2₁2₁</i>
$N_2H_4 \cdot 4CH_3OH$ —188°C Методы качания, вращения и Вейссенберга. Положение атомов N, O, C установлено из херкеровских сечений трехмерного синтеза Паттерсона и методами суперпозиции. Атомы водорода локализованы с помощью разностных синтезов электронной плотности. Позиционные и тепловые параметры структуры (анизотропные для N, O и C и изотропные для H) уточнены посредством МНК до $R = 0,078$	10,418	—	4,779	—	1,030	—	2	<i>P4₂</i>	[332]
$(C_6H_5)_2NN(C_6H_5)_2$ 20°C —160° C Дифрактометр, λ_{Mo} , 1992 отражения при 20°C и 4758 — при —160°C. Обостренный синтез Паттерсона. МНК в анизотропном приближении до $R = 0,0548$ (20°C) и $R = 0,0610$ (—160° C). Кристаллы ромбические	35,590	12,736	12,044	1,2	—	—	12	<i>C222₁</i>	[333]
	35,400	12,616	12,120	—	—	—	12		<i>C222₁</i>

Соединение гидразина. Условия эксперимента	a	b	c	Ризмер	Рвычисл	β	z	Пространственная группа	Литература
HCONHNHCON 19°C -165°C Дифрактометр, λCu, МНК в анизотропном приближении, 830 отражений при 19°C, R = 0,078; 828 отражений при -165°C, R = 0,069.	3,583 3,484	6,262 6,196	8,992 8,950	— —	— —	113,04 112,04	4 4	P2 ₁ /c P2 ₁ /c	[334] [334]
N ₂ H ₅ COCH ₂ CON ₂ H ₅ 743 отражения, прямые методы, R = 0,075. Кристаллы моноклинические	6,986	4,828	17,619	1,46	1,480	93,49	4	P2 ₁ /c	[335]
N ₂ H ₅ COCH ₂ CON ₂ H ₅ · H ₂ O Дифрактометр, λCu, 1070 отражений, прямые методы. Положения атомов Н найдены разностным синтезом, МНК до R = 0,069. Кристаллы моноклинические.	9,184	9,793	7,931	1,42	—	—	4	P2 ₁ /c	[336]
 Дифрактометр, λMo, 1700 отражений, прямые методы, МНК до R = 0,062. Кристаллы триклинические	9,092	6,733	6,987	—	—	117,72	2	P1	[337]

*Метод наименьших квадратов.

**Нейтроннографическое уточнение структуры. Величины длин связей с атомами водорода превышают соответствующие рентгеновские значения (для связи N—H на 0,1—0,2 Å).

различием экстинкционных эффектов в кристаллах и их корреляцией с тепловыми параметрами. Ионы $N_2H_5^+$ и SO_4^{2-} в кристаллической решетке дигидразиний сульфата $(N_2H_5)_2SO_4$, образуя водородные связи типа $N...O$, группируются в слои, параллельные плоскости (102). Между слоями имеются более слабые водородные связи $N...N$ [320].

Молекула кристаллического кислого сульфида гидразиния (N_2H_6S) состоит из двух независимых молекул в ячейке, структура которой построена из катионов $N_2H_5^+$ и анионов HS^- , объединенных между собой водородными связями. Атомы водорода NH_3 -группы катиона дают слабые водородные связи с тремя анионами ($N-H...S$ 3,231—3,292 Å, угол NHS 146—165°) [321]. Длины связей $N-N$ для катионов (1,438—1,446 Å) по величине близки к найденным в других производных гидразина.

Структура монофторида гидразиния (N_2H_5F) представляет собой две кристаллографически независимые молекулы в ячейке, построенной из ионов $N_2H_5^+$ и F^- , объединенных водородными связями $N-H...F$ (2,591—2,926 Å) и $N-H...N$ (2,880—2,936 Å) [322]. Каждый ион $N_2H_5^+$ окружен четырьмя ионами фтора и двумя атомами азота от двух различных катионов. Расстояние $N-N$ в катионах $N_2H_5^+$ равно 1,461—1,463 Å и сравнимо с кристаллическим гидразином (1,46 Å). В одном из катионов ионы фтора находятся в транс-положении относительно связи $N-N$, а в другом — в гош-положении.

Азид гидразина $(N_2H_5N_3)$ состоит из катионов $N_2H_5^+$ ($N-N$ 1,45 Å) и анионов N_3^- (угол NNN 179,3°). Расстояние $N-N$ (1,17 Å) является промежуточным между 1,13 Å для *sp*-гибридизации и 1,24 Å — для *sp*². Группы NH_3 и NH_2 в ионе $N_2H_5^+$ находятся в транс-положении [323]. Ионы в кристалле объединены многочисленными связями, причем ион N_3^- всегда играет роль акцептора, а ион $N_2H_5^+$ — роль донора или акцептора. Каждая NH_3 -группа иона $N_2H_5^+$ связана тремя короткими водородными связями (2,81, 2,82 и 2,90 Å), а каждая NH_2 -группа — тремя более длинными (3,00, 3,20 и 3,37 Å). При этом ион $N_2H_5^+$ связан с двумя другими ионами $N_2H_5^+$ и четырьмя ионами N_3^- . Связь между ионами N_3^- осуществляется за счет сил Ван дер Ваальса (3,32 Å).

В ацетате гидразина ионы объединяются в гофрированные слои, параллельные плоскости (001) за счет водородных связей $N-H...O$ длиной 2,716—2,796 Å, а гидразининовые ионы соседних слоев образуют связь $N-H...N$ длиной 2,923 Å, объединяясь в зигзагообразные цепочки вдоль оси *c* и связывая таким образом слои в трехмерный каркас [323]. Длина связи $N-N$ равна 1,462 Å, в ацетатной группе длина связей $C-O$ составляет 1,249—1,271, а связей $C-C$ —1,513 Å; валентные углы CCO и OCO равны 117,4—119,3 и 123,5° соответственно.

При переходе к дейтерированному аналогу понижается симметрия кристаллической структуры кислого оксалата гидразина [325]. Водородная связь $O...H...O$ в кристалле $N_2H_5 \cdot HC_2O_4$ симметрично сочленяет ионы $HC_2O_4^-$ в бесконечные цепи. Процесс $H-D$ замещения увеличивает расстояние $O...H(D)...O$ от 2,457 до 2,466 Å. Кривая потенциальной энергии этой связи характеризуется наличием двух минимумов, что согласуется с обнаруженной упорядоченностью атомов H (D) ионов $HC_2O_4^-$. Замещение $H-D$ характеризуется также некоторым изменением в величинах расстояний $O-D$ связи $O...D...O$ в кристалле. Увеличение длины водородной связи $N-H...O$ на 0,063 Å в процессе дейтерирования обусловлено изменением симметрии кристалла от $P2_1/m$ до $P2_1$ (см. табл. 43). Нейтронодифракционное изучение системы водородных связей в оксалате моногидразиния $N_2H_6C_2O_4$ (R 0,083) [338] и анализ параметров связей $N-H...O$ позволяет сделать вывод о наличии не только ранее известных раздвоенных, но и тройных водородных связей.

Кристаллическая структура фторбериллата гидразина ($N_2H_6 \cdot BeF_4$) построена из почти правильных тетраэдров BeF_4^{2-} (межатомные расстояния $Be-F$ составляют 1,540—1,557 Å) и ионов $N_2H_6^+$ ($N-N$ 1,417 Å, $N-H$ 0,81—1,00 Å), объединенных трехмерной системой водородных связей типа $N-H...F$ (2,64—3,02 Å) [325].

В тетрафторгидратоиндате гидразиния $N_2H_5InF \cdot H_2O$ цепи анионов объединены водородными связями между молекулами воды и атомами фтора ($O...F$ от 2,557 до 2,567 Å). Расстояние $N-N$ в катионе составляет 1,451 Å, что близко другим солям гидразина. Каждая из групп NH_2 и NH_3^+ иона гидразиния участвует в образовании водородных связей $N-H...F$ и $N-H...N$ [330].

Молекулы N_2H_4 и CH_3OH в структуре гидразин-бис-метанола $N_2H_4 \cdot 2CH_3OH$ при температуре $-90^\circ C$ соединены водородными связями $O-H...N$ и $N-H...$ (2,724—3,104 Å), две из которых сильно изогнуты (угол $NHO \sim 125^\circ$) в бесконечные слои, расположенные перпендикулярно оси a . Атом азота гидразина занимает два возможных кристаллографически независимых положения и в каждом из них окружен тремя атомами кислорода [331]. Длины связей $N-N$ и $C-O$ составляют 1,446 и 1,407 Å соответственно. Подобные слои найдены в упорядоченной структуре гидразин-бис-метанола при температуре $-188^\circ C$. Водородные связи в структуре гидразин-тетраметанола ($N_2H_4 \cdot 4CH_3OH$) образуют трехмерный каркас, связывающий между собой молекулы гидразина и метанола. На каждом конце молекулы гидразина сходится несколько водородных связей $N-H...O$ и $O-H...N$; в итоге она окружена шестью молекулами метанола. Последние также соединены друг с другом водородными связями $O-H...O$. При этом одна часть молекул вовлечена в три, а другая — в две водородные связи. Длины связей $N-H...O$ равны 2,959 и 3,025, $O-H...N$ — 2,682

и $O-H...O = 2,737 \text{ \AA}$. Все водородные связи заметно изогнуты, причем $O-H...N$ наиболее заметно [332].

Кристалл тетрафенилгидразина $(C_6H_5)_2NN(C_6H_5)_2$ представляет собой ячейку из двух независимых молекул. Обе молекулы расположены в виде отдельных колонок, вытянутых в направлении оси c . Часть молекул упакована плотнее и характеризуется большим диапазоном величин двугранных углов Θ ($9,7-40,5^\circ$) и NNC ($115,2-118,1^\circ$), тогда как другая упакована более свободно; геометрия обеих близка к идеальной ($\Theta = 23,7 \div 25,3^\circ$, $NNC = 116,3 \div 117,1^\circ$, [333]). Орторомбической симметрией $C222_2$ кристалла тетрафенилгидразина представлена двумя кристаллографическими формами (α и β). Подробно рассмотрены кристаллические и молекулярные структуры тетрафенилгидразина и обсуждены возможные конформации α и β -форм; приведены длины связей, величины углов [339].

Из рентгеноструктурного исследования диформилгидразина, проведенного при температуре -165° C [334], видно, что молекула имеет планарную зигзагообразную конфигурацию. Величины расстояний $N-N$ и планарность молекул указывают на сильное сопряжение с участием sp^2 -гибридизованных атомов азота. Водородные связи $N...O$ ($2,763 \text{ \AA}$) приводят к увеличению расстояния $C-O$. Планарной конфигурацией обладают также кристаллы гидразида изоникотиновой кислоты [142].

Определены межатомные расстояния в дигидразиде малоновой кислоты, которые составляют соответственно для $N-N$ $1,423-1,426$, для $N-C$ $1,310-1,319$, для $C-O$ $1,230-1,256$, для $C-C$ $1,512-1,513 \text{ \AA}$. Величины межмолекулярных водородных связей равны для $N-H...O$ $2,843-2,945$, для $N-H...N$ $2,904-3,090 \text{ \AA}$ [335]. Молекула моногидрата дигидразида малоновой кислоты имеет зигзагообразную форму и расположена в двух плоскостях. Двугранный угол между плоскостями $N-C (=O)-C$ составляет 78° [336].

Рентгеноструктурное исследование двух изомеров гидразида 3-метил-4-фуранкарбоновой кислоты свидетельствует о сходстве внутримолекулярных взаимодействий в обоих изомерах [337]. Все атомы молекулы, кроме атомов азота в боковой цепи, расположены в одной плоскости, однако для изомера с меньшей температурой плавления планарность незначительно нарушается.

Масс-спектрометрия

Изучены и идентифицированы масс-спектры алкилгидразинов $RR'R''CNHNH_2$ и их солей (гидрохлоридов и оксалатов) [340]. Соли алкилгидразинов не изменяют качественной картины фрагментации алкилгидразинов оснований. Например, масс-спектры метилгидразина основания, его гидрохлорида и оксалата показывают одинаковый качественный спектр с контрастным различием величин относительной интенсивности молекулярных пиков

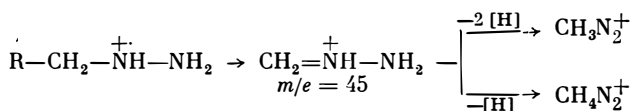
Масс-спектры метилгидразина и его солей

<i>m/e</i>	Относительная интенсивность, %		
	CH ₃ NHNH ₂	CH ₃ NHNH ₂ HCl *	CH ₃ NHNH ₂ · (COOH) ₂
46	100,0	100,0	54,6
45	60,9	68,8	52,8
44	5,2	5,3	100,0
43	13,7	22,2	6,8
42	7,5	13,3	7,1
31	41,1	97,5	18,2
30	17,8	41,0	5,5
29	17,8	51,0	11,0
28	57,5	155,0	11,0
27	13,7	35,6	3,0

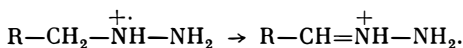
* Не показаны пики ионов, обусловленные HCl (*m/e* равно 38, 37, 36 и 35).

табл. 44). Соли моноалкилгидразинов имеют молекулярный ионный пик, соответствующий свободному основанию. Общий для всех моноалкилгидразинов главный пик с массой *m/e*, равной 45, обусловлен ионом CH₃N₂⁺.

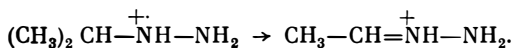
Основным процессом фрагментации моноалкилгидразинов под действием электронного удара является расщепление молекулы по α-атому углерода [340]:



Возможен и другой процесс с отрывом α-протона, но он проходит в незначительной степени:



Соотношение $[M-1]^+/[M-R]^+$ (где *M* — молекулярная масса исходного гидразина, *R* — осколок молекулы, фрагмент) уменьшается с возрастанием длины цепи, которое для метил-, этил, изопропил-, *n*-пропил- и *n*-бутилгидразинов составляет 1,0; 0,054; 0,035; 0,023 и 0,007 соответственно. Эти изменения указывают на возрастание термодинамической стабильности уходящего радикала по сравнению с альтернативной потерей водорода. Оксалаты изопропилгидразина и *трет*-бутилгидразина образуют стабильные ионы карбония, что указывает на сравнимое между собой расщепление связи C—N. В изопропилгидразине основным является пик иона с *m/e* = 59, что соответствует расщеплению молекул по схеме



Масс-спектры гидразина и его алкилзамещенных

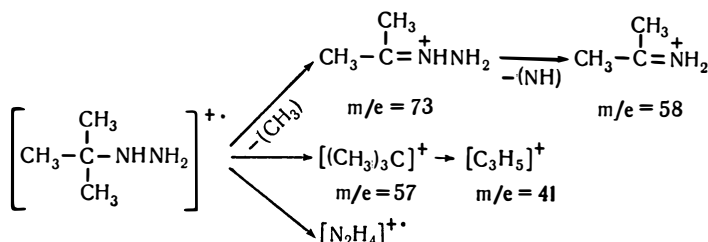
<i>m/e</i>	Относительная интенсивность, %	Продукты распада	<i>m/e</i>	Относительная интенсивность, %	Продукты распада
Гидразин [339]					
32	100,0	$N_2H_4^+$	41	3,6	—
31	32,8	$N_2H_4^+, N_2H_3^+, H^+$	32	2,0	—
30	19,6	$N_2H_2^+, 2H$	31	2,3	$CH_2=N^+H_2, CH_3H^+$
29	16,2	N_2H^+, H_2, H^+	30	22,2	$N_2H_2^+, C_2H_4, H_2$
28	2,7	$N_2, 2H_2$	29	6,1	—
17	9,0	—	28	24,3	N_2, CH_4
16	4,8	—	27	1,8	—
15	0,5	—	18	—	NH_4^+, CH_3CN
16	0,1	—	15	12,7	$CH_3^+, CH_3N^+NH_2$
1, 1, 2-Триметилгидразин [339, 340]					
Метилгидразин [339]					
46	100,0	$CH_6N_2^+$	74	64,0	$(CH_3)_3N_2H^+$
45	66,5	$CH_5N_2^+, H^+$	73	7,5	$C_3H_9N_2, H^+$
41	2,6	$CH_4N_2^+, H_2$	72	30,0	$C_3H_8N_2^+, H_2$
43	7,4	$CH_3N_2^+, H_2, H^+$	71	11,1	$C_3H_7N_2^+, H_2, H^+$
42	4,4	$CH_2N_2^+, H^+, 2H^+$	59	100,0	$(CH_3)_2N_2H^+, CH_3^+$
41	1,2	CH_6N^+, NH^+	58	3,0	—
31	42,2	$N_2H_3^+, CH_3^+$	57	15,0	$(CH_2)_2N_2H^+, CH_3^+, H_2$
30	15,7	$N_2H_2^+, CH_4$	46	—	$(CH_3)_2NH_2^+, HCN$
29	23,3	N_2H^+, CH_3^+, H_2	45	1,5	$CH_3N=NH_2^+, C_2H_4$
28	58,0	N_2^+, CH_4, H_2	44	28,0	$CH_2=N^+HCH_3, CH_3N^+$
27	4,0	HCN	43	32,2	<i>изо</i> - $C_3H_7^+, N_2H_3^+$
15	5,1	$CH_3^+, N_2H_3^+$	42	100,5	$(CH_2)_2N^+, NH_2^+, CH_4$
1,1-Диметилгидразин [339, 340]					
60	100,0	$C_2H_8N_2^+$	41	8,6	—
59	40,2	$C_2H_7N_2^+, H^+$	40	6,0	—
45	39,3	$CH_5N_2^+, CH_3^+$	39	1,8	—
43	9,7	$CH_2=N^+HCH_3, NH^+$	32	11,7	$N_2H_4^+, C_2H_2, CH_4$
44	19,2	$CH_2=N^+NH, CH_4$	31	9,4	$N_2H_3^+, C_2H_4, CH_3^+$
42	55,7	$CH_2=N^+CH_2, NH_3$	30	13,3	$N_2H_2^+, C_2H_4, CH_4$
			29	11,9	—
			28	66,3	N_2, CH_4, C_2H_6
			27	14,4	—
			15	45,0	$CH_3^+, (CH_3)_2HN_2^+$

<i>m/e</i>	Относительная интенсивность, %	Продукты распада	<i>m/e</i>	Относительная интенсивность, %	Продукты распада
1,2-Диметилгидразин [339]					
60	80,3	$C_2H_8N_2^+$	86	0,7	$C_5H_{12}N^+$, NH_2^+
59	4,4	$C_2H_7N_2^+$, H^+	74,2	3,0	$C_4H_{11}N_2^+$, CH_3^+
45	100,0	$CH_5N_2^+$, CH_3^+	59	110,0	$C_2H_7N_2^+$, $n-C_3H_7^+$;
44	41,0	$CH_4N_2^+$, CH_4	58	3,0	$C_2H_6N_2^+$, C_3H_8
43	9,3	$CH_3N_2^+$, CH_3^+ , H_2	45	65,0	$CH_5N_2^+$, $n-C_4H_9^+$
42	8,5	$(CH_2)_2N^+$, NH_2^+ , H_2	44	1,0	$CH_4N_2^+$, $n-C_4H_9^+$
41	0,5	—	30	1,5	$n-C_5H_{12}^+$, $N_2H_2^+$
32	3,8	—	1,1,2,2-Тетраметилгидразин [339, 340]		
31	6,8	$N_2H_3^+$, $C_2H_5^+$	88	105,0	$(CH_3)_4N^+$
30	63,0	$N_2H_2^+$, C_2H_6	73	95,0	$(CH_3)_3N_2^+$, CH_3^+
29	19,2	—	72	3,1	$C_3H_8N_2^+$, CH_4
28	71,2	N_2^+ , CH_4	71	5,5	$C_3H_7N_2^+$, CH_3^+ , H_2
27	5,0	—	58	6,0	$C_2H_6N_2^+$, C_2H_6
15	12,1	CH_3^+ , CH_3NHNH^+	57	5,2	$C_2H_5N_2^+$, CH_3^+ , CH_4
1,1-Дизетилгидразин [341]					
88	100,0	$C_4H_{12}N_2^+$	46	40,0	—
87	1,5	$C_4H_{11}N_2^+$, H^+	45	8,1	—
86	1,7	$C_4H_{10}N_2^+$, H_2	44	85,5	$(CH_3)_2N^+$
73	120,0	$C_3H_9N_2^+$, CH_3^+	43	50,6	<i>изо</i> - $C_3H_7^+$, $CH_5N_2^+$
	—	$C_4H_{11}N^+$, NH^+	42	100,0	$(CH_2)_2N^+$, NH_2^+ , C_2H_6
72	1,0	—	41	7,2	—
71	1,0	—	40	4,5	—
60,5	6,0	$C_3H_9N_2^+$, CH_3^+	32	17,0	$N_2H_4^+$, $C_3H_3^+$, CH_3^+
58	9,0	—	30	26,0	$N_2H_2^+$, C_2H_6 , $C_2H_4^+$
57	0,5	—	28	26,9	N_2^+ , $2C_2H_6$
56	0,3	—	27	4,2	—
1-Метил-1-<i>n</i>-бутилгидразин [341]					
102	100,0	$C_5H_{14}N_2^+$	15	50,4	CH_3^+ , $(CH_3)_3N_2^+$
101	1,0	$C_5H_{13}N_2^+$, H^+			
100	1,6	$C_5H_{12}N_2^+$, H_2			
87	115,0	$C_5H_{11}N_2^+$, CH_3 ; $C_5H_{13}N^+$, NH^+			

Масс-спектр тетрафторгидразина

m/e	Относительная интенсивность, %				Ион
	-190°C	-160°C	25°C	170°C	
19	3,6	1,1	3,5	6,9	F^+
33	34,9	29,6	40,6	134,5	NH^+
47	15,6	9,7	7,8	0,7	N_2F^+
52	100,0	100,0	100,0	100,0	NF_2^+
66	13,9	11,1	7,4	0,7	N_2F_2^+
85	17,3	13,6	6,6	1,3	N_2F_2^+
104	6,6	5,0	2,2	0,2	N_2F_4^+

Расщепление по α -атому углерода происходит и для *трет*-бутилгидразина:

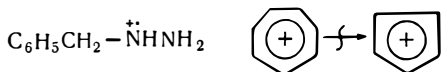


Молекулярный ион с $m/e = 73$ может распадаться, в результате чего образуется новый ион ($m/e = 58$); аналогичная фрагментация может иметь место и для других гидразинов [340]. В табл. 45 приведены данные по масс-спектрам ди- и полиалкилзамещенных гидразина, а также формулы вероятных молекулярных ионов.

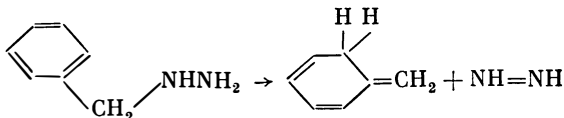
Масс-спектр тетрафторгидразина N_2F_4 в значительной степени зависит от температуры напускной системы масс-спектрометра и связан, по-видимому, с термическим разложением образца (табл. 46). Указанный фактор заметно сказывается на масс-спектре. Например, пик иона N_2F_4^+ при температуре -190°C составляет 6,6% основного пика NF_2^+ . При более низких температурах диссоциация прекращается, что приводит к увеличению интенсивности пика N_2F_4^+ .

Контрастные различия по интенсивности показывают масс-спектры бензилгидразина, гидрохлорида и оксалата бензилгидразина. Молекулярные пики ионов соответствуют формулам $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \overset{+}{\text{N}}\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \overset{+}{\text{N}}$ с молекулярными массами 107, 106, 105 и 103. Бензилгидразин дает небольшой пик

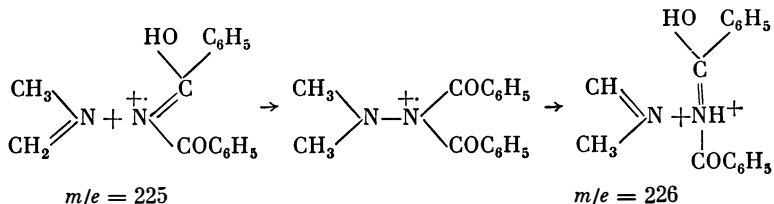
из-за расщепления по α -атому, но главным образующимся фрагментом является тропийлий-ион [341]:



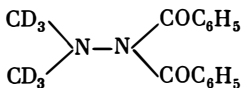
Возможно выделение диимида из молекулярного иона бензилгидразина



Масс-спектр 1,2-диметил-2,2-дибензгидразида иллюстрирует двойной перенос водорода при образовании иона с $m/e = 226$ [345]:



Перегруппировка Мак-Лафферти влечет усиление интенсивности слабого иона с $m/e = 225$ (или метастабильного иона с $m/e = 188,9$). Масс-спектр дейтерированного образца 1,1-диметил-2,2-дибензгидразида



указывает на потерю фрагментов $\text{C}_2\text{HD}_3\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{DN}$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2\text{N}$ с образованием ионов с m/e , равным 226, 228 и 227. Отсюда сделан вывод, что оба атома водорода перемещаются из одной и той же CH_3 -группы. Основным пиком в масс-спектре 1,2-диметил-2,2-дибензгидразида является бензол ($m/e = 105$), а фрагменты $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ ($m/e = 42$ и 43) образуются из ионов с m/e , равным 226 и 225.

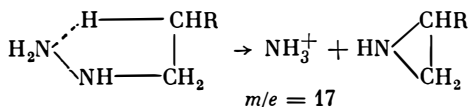
Фрагментация при электронном ударе некоторых ацилтозилгидразидов характеризуется незначительными пиками молекулярных ионов (около 3—16% за исключением ацетилпроизводных) и последовательным отрывом нейтральных фрагментов (диимида $\text{NH}=\text{NH}$ и SO) [346]. Приводятся схемы фрагментации и относительные интенсивности основных фрагментов ацилтозилгидразидов.

С целью изучения элиминирования небольших нейтральных осколков исследовалась фрагментация арилгидразинов под действием электронного удара [347]: ацетил-1-формил-, 1-этоксикарбонил фенилгидразинов и некоторых их дейтерированных аналогов. С использованием D-меток и учетом отношений интенсивностей

пиков метастабильных ионов показано, что элиминирование кетена ацетилфенилгидразином сопровождается миграцией атома водорода к ацильному атому азота с образованием ионов, по структуре сходных с молекулярным ионом фенилгидразина. Ионы $C_6H_5N_2^+$ из формил- и этоксикарбонилфенилгидразинов имеют такую же структуру. Приводятся метастабильные переходы и масс-спектры.

В полевых масс-спектрах гидразинов наиболее интенсивные линии молекулярных ионов. Интенсивности их быстро уменьшаются с ростом напряженности поля (аналогично другим соединениям, содержащим атомы с неподеленными парами электронов) [348]. Одним из основных процессов при ионизации гидразинов электронным ударом является также разрыв α -связей C—C, в результате чего заряд может оставаться на обоих образовавшихся фрагментах. Об этом свидетельствует наличие ионов с m/e , равным 15 и 45 для этилгидразина, 29 и 45 — для пропилгидразина, 43 и 45 — для бутилгидразина, 27 и 45 — для аллилгидразина (табл. 47). При разрыве β - и γ -связей C—C генерируются азотсодержащие ионы, обладающие гораздо меньшей стабильностью по сравнению с алкилгидразиниевым ионом $[CH_2 \cdots NH-NH_2]^+$, который появляется при разрыве α -связи C—C. В насыщенных алкилгидразинах происходит разрыв α -связей C—C с переходом атома водорода от азотсодержащего фрагмента $CH_4N_2^+$ ($m/e = 44$) к алифатической части распавшегося иона. В молекулярных ионах алкилгидразинов возможен распад по α -связи C—C с переносом атома водорода в противоположном направлении. При этом заряд всегда остается на ионе $CH_6N_2^+$ ($m/e = 46$); аналогично могут разрываться и β -связи C—C (см. табл. 47).

При распаде молекулярного иона замещенного гидразина по связи N—N образуется заряженный ион NH_3^+ :



Для всех замещенных гидразинов наблюдается разрушение молекулярного иона по связи C—N с образованием осколка $(NH_2-NH)^+$ ($m/e = 31$) и соответствующих углеводородных осколков. Разрыв связи C—N может осуществляться также с внутримолекулярным перемещением атома водорода. Обнаружены осколки с m/e , равным 30 (ион $N_2H_2^+$), 16 (ион CH_4^+), 30 (ион $C_2H_6^+$), 44 (ион $C_3H_8^+$), 58 (ион $C_4H_{10}^+$), 42 (ион $C_3H_6^+$), 78 (ион $C_6H_6^+$). При разрыве связи C—N и перемещении атома водорода к азотсодержащему осколку в спектрах гидразинов появляется ион с $m/e = 32$, соответствующий иону гидразина $N_2H_4^+$, возникновение которого объясняется циклическим переходным состоянием (для этилгидра-

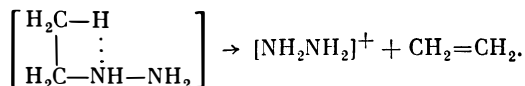
Полевые масс-спектры гидразинов

m/e	Относительные интенсивности линий			Формула иона	m/e	Относительные интенсивности линий			Формула иона
	Низкое поле	Среднее поле	Высокое поле			Низкое поле	Среднее поле	Высокое поле	
Метилгидразин									
47	1,3	2,8	—	CH ₇ N ₂	89	—	2,1	0,9	C ₄ H ₁₃ N ₂
46	82,0	60,7	36,5	CH ₆ N ₂	88	79,4	59,8	33,8	C ₄ H ₁₂ N ₂
45	2,1	3,4	—	CH ₅ N ₂	60	5,0	7,4	4,5	C ₂ H ₈ N ₂
32	3,3	11,9	14,9	N ₂ H ₄	58	0,3	1,4	0,5	C ₄ H ₁₀
31	3,1	3,4	8,8	N ₂ H ₃	57	0,1	0,7	0,8	C ₁ H ₉
30	—	0,8	1,6	N ₂ H ₂	47	0,1	0,8	0,9	CH ₇ N ₂
17	5,2	12,1	17,9	NH ₃	46	8,6	6,7	6,3	CH ₆ N ₂
16	—	—	1,7	CH ₄	45	0,2	2,8	5,3	CH ₅ N ₂
15	—	—	7,3	CH ₃	44	0,6	0,6	1,1	C ₃ H ₈
44 ** (45)	3,0	5,7	9,6	CH ₅ N ₂	43	—	0,9	1,4	C ₂ H ₇
Этилгидразин									
61	—	3,6	—	C ₂ H ₉ N ₂	32	3,5	7,5	12,5	N ₃ H ₄
60	80,2	54,5	30,2	C ₂ H ₈ N ₂	31	0,5	2,1	4,9	N ₂ H ₃
59	0,5	2,3	—	C ₂ H ₇ N ₂	30	—	0,5	0,5	N ₂ H ₂
46	9,7	8,3	5,2	CH ₆ N ₂	29	—	3,0	9,1	C ₂ H ₅
45	0,6	0,8	2,1	CH ₅ N ₂	28	—	0,2	0,6	C ₂ H ₄
44	0,4	1,2	1,7	CH ₄ N ₂	17	0,4	0,9	1,8	NH ₃
32	7,3	11,6	26,5	N ₂ H ₄	15	—	0,3	15,8	CH ₃
31	—	2,0	7,2	N ₂ H ₃	23 ** (45)	1,3	2,3	2,3	CH ₅ N ₂
30	—	1,0	1,4	N ₂ H ₂	Аллилгидразин				
29	—	6,7	8,2	C ₂ H ₅	73	—	—	1,7	C ₃ H ₉ N ₂
17	—	3,4	11,6	NH ₃	72	71,8	73,6	43,7	C ₃ H ₈ N ₂
15	—	1,9	3,7	CH ₃	45	—	—	1,8	CH ₅ N ₂
33,75 ** (45)	0,6	1,5	2,2	CH ₅ N ₂	42	0,7	1,7	3,3	C ₃ H ₆
n-Пропилгидразин									
75	—	3,5	13,2	C ₃ H ₁₁ N ₂	41	0,8	0,7	5,2	C ₃ H ₅
74	89,9	59,2	39,3	C ₃ H ₁₀ N ₂	32	5,8	3,3	13,1	N ₂ H ₄
60	3,6	—	—	C ₂ H ₈ N ₂	31	—	0,2	4,6	N ₂ H ₃
46	—	—	0,4	CH ₆ N ₂	30	—	—	0,7	N ₂ H ₂
45	—	—	4,2	CH ₅ N ₂	27	—	—	1,4	C ₂ H ₃
44	—	8,0	4,2	C ₃ H ₈	17	—	1,2	1,1	NH ₃
43	—	9,3	3,9	C ₃ H ₇	Фенилгидразин				
32	3,0	4,8	6,8	N ₂ H ₄	108	78,5	76,3	34,6	C ₆ H ₅ N ₂
31	2,4	1,9	4,6	N ₂ H ₃	93	16,3	14,5	7,2	C ₆ H ₇ N
30	—	1,7	0,6	N ₂ H ₂	78	—	—	3,5	C ₆ H ₆
19	—	1,7	7,5	NH ₃	54	3,5	3,6	—	C ₆ H ₅ N ₂ ⁺⁺
17	—	5,2	5,9	CH ₃	32	0,1	0,8	18,6	N ₂ H ₄
15	—	—	5,2		31	0,2	0,33	0,4	N ₂ H ₃
27,4 ** (45)					30	—	0,3	5,6	N ₂ H ₂
					17	0,6	2,5	26,3	NH ₃

* Низкое поле, близкое к полю появления молекулярных ионов; высокое поле, при котором начинают заметно уширяться и сдвигаться в сторону меньших масс линии в масс-спектре; среднее поле—промежуточное.

** Отмечены кажущиеся массовые числа осколков метастабильных ионов.

зна, например):

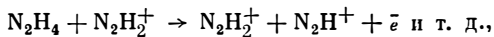
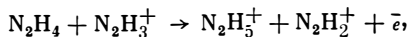


Линии ($M-32$) в масс-спектрах гидразинов отсутствуют, наблюдаются острые линии осколков, возникающих в результате процессов диссоциации и перегруппировок, отвечающих истинным массовым числам. Помимо этих линий в алкилзамещенных гидразина зарегистрирован распад метастабильных молекулярных ионов с образованием осколков $[\text{CH}_2\cdots\text{NH}-\text{NH}_2]^+$ ($m/e = 45$), что связано с повышенной стабильностью иона гидразиния.

Таким образом, в сильном электрическом поле наблюдаются следующие общие закономерности распада замещенных гидразинов: простой разрыв по связи $\text{C}-\text{N}$ с сокращением заряда на обоих осколках распавшейся молекулы; появление иона гидразина N_2H_4^+ в результате внутримолекулярной перегруппировки; отсутствие простого разрыва по связи $\text{N}-\text{N}$; образование иона NH_3^+ при разрушении связи $\text{N}-\text{N}$ с миграцией атома водорода [348].

С помощью электронно-импульсной масс-спектрометрии исследована структура дейтерированных ингибиторов моноаминоксидазы: изониазида, ипрониазида, ниаламида, изокарбоксазида, ипроклозида [349]. Особое внимание уделено ориентации связи $\text{N}-\text{N}$ относительно ароматического ядра молекулы. Обсуждены сходство и различия в структуре гидразинов, а также структурные требования, предъявляемые ферментом к строению ингибитора.

Хемосорбционная структура гидразина на платиновом эмиттере, изученная с помощью масс-спектрометра с ионизацией полем, указывает на доминирование структур с недиссоциированной связью $\text{N}-\text{N}$ (N_2H_5^+ , N_2H_4^+ , N_2H_3^+) при комнатной температуре и образование ионов NH_4^+ , NH_3^+ при 200°C [348]. При комнатной температуре наиболее интенсивным является ион N_2H_5^+ ($m/e = 33$, 100%). Обнаружен пик молекулярного иона N_2H_4^+ (m/e , 32, 20%) и адсорбированного иона N_2H_3^+ ($m/e = 31$, 10%). Под действием поля возможны бимолекулярные реакции



что повышает содержание иона N_2H_5^+ . С изменением температуры от 25 до 200°C интенсивность N_2H_5^+ уменьшается более чем в два раза. При температуре эмиттера ($\sim 200^\circ\text{C}$) помимо ионов N_2H_5^+ , N_2H_4^+ и N_2H_3^+ высокую интенсивность показывают ионы NH_4^+ ($m/e = 18$, 12,2%) и NH_3^+ ($m/e = 17$, 1,9%).

Адсорбция алкилгидразинов на поверхности нагретого тела приводит к термоэмиссии положительно заряженных ионов молеку-

Масс-спектры первичных ионов алкилгидразинов

Алкилгидразин	m/e	Состав ионов	Потенциал ионизации, В
Метилгидразин, M 46	46	M^+	$7,51 \pm 0,06$
	45	$(M - H)^+$	7,4
	31	$(M - CH_3)^+$	—
1,1-Диметилгидразин, M 60	60	M^+	7,35—7,80
	59	$(M - H)^+$	7,4
	45	$(M - CH_3)^+$	—
Триметилгидразин, M 74	74	M^+	7,2—7,5
	73	$(M - H)^+$	7,3
	71	$(M - 3H)^+$	—
	59	$(M - CH_3)^+$	—
Тетраметилгидразин, M 88	88	M^+	7,2
	87	$(M - H)^+$	7,15
	85	$(M - 3H)^+$	—
	73	$(M - CH_3)^+$	—
1-Этил-1-метилгидразин, M 74	74	M^+	7,3—7,5
	73	$(M - H)^+$	7,3
	59	$(M - CH_3)^+$	—
	45	$(M - C_2H_5)^+$	—
1,1-Дибутилгидразин, M 144	144	M^+	7,5
	143	$(M - H)^+$	7,2
	141	$(M - 3H)^+$	—
	139	$(M - 5H)^+$	—
	137	$(M - 7H)^+$	—
	101	$(M - C_3H_7)^+$	—
	99	$(C_5H_{11}N_2)^+$	—
	97	$(C_5H_9N_2)^+$	—
	87	$(M - C_4H_9)^+$	—
	85	$(C_4H_9N_2)^+$	—

лярных ионизированных продуктов химических превращений молекул на поверхности эмиттера из окислов вольфрама [342]. В масс-спектрах поверхностной ионизации алкилгидразинов небольшая интенсивность отмечена для ионов $(M - H)^+$, образующихся путем отрыва атома водорода как от α -углеродного атома, так и от атома азота (табл. 48) [340]. Поверхностная ионизация гидразинов сопровождается распадами метастабильных ионов: прямым с перегруппировками и последовательным (многоступенчатым). Наиболее интенсивным при поверхностной ионизации алкилгидразинов является распад молекулярных ионов $M^+ \rightarrow (M - R)^+ + R$, где R — алифатический радикал соответствующего алкил-

гидразина. Эффективность такого распада на два-три порядка превышает эффективность распадов других типов и объясняется тем, что ион-радикал M^+ при отрыве R превращается в стабильный ион $R_1R_2N = NR_3$ [342].

При поверхностной ионизации аминов наиболее характерным распадом ионов $(M-H)^+$ и $(M-Alk)^+$ будет разрыв связи $C-N^+$ с миграцией атома водорода от алкильного радикала к атому азота с образованием нейтрального осколка (молекулы этилена). Такие распады наблюдаются и для алкилгидразинов (см. табл. 48). В отличие от аминов наличие второго гетероатома в гидразинах приводит к появлению новых путей распадов с более сложными перегруппировками. Преобладающее большинство распадов ионов $(M-H)^+$ и других, не имеющих неспаренных электронов, приводит к образованию заряженного и нейтрального осколков. За небольшим исключением все нейтральные осколки можно представить в виде молекул, а заряженные — в виде ионов с N^+ -атомом.

Таким образом, изучая межмолекулярные распады ионов, образующихся при поверхностной ионизации гидразинов, можно объяснить масс-спектры ионизации органических соединений электронами. Интересно также сравнить экспериментально идентифицируемые и теоретически рассчитываемые распады молекулярных ионов при поверхностной ионизации с масс-спектром ионизации электронами. Такое сравнение помогает определять пути распадов при ионизации электронами и может служить критерием применимости квазиравновесной теории к описанию масс-спектров электронного удара [342].

Хемилюминесценция

Окисление некоторых гидразидов сопровождается хемилюминесценцией (свечением). Это явление впервые изучено Альбрехтом в 1928 г. при окислении гидразида *m*-аминофталевой кислоты (люминола) перекисью водорода в щелочной среде [351]. Яркая хемилюминесценция сопровождает процессы окисления гидразинов пиридинкарбоновых, ароматических, жирных и бензолсульфокислот. Исследование хемилюминесценции гидразинов различных кислот показало [142], что окисление гидразинов линейного строения (дигидразинов щавелевой кислоты, молочной, винной кислот, гидразинов бензойной, нитробензойной, коричной кислот) сопровождается очень слабым свечением либо хемилюминесценция вообще не проявляется (табл. 49, 50). Исключение составляют гидразиды аминокислот (янтарной, антралиновой). Свечение, хотя и слабое, проявляют симметричные гидразиды монокарбоновых кислот типа $RCONHNHCOR$. Интенсивная хемилюминесценция отмечена при окислении циклических гидразинов дикарбоновых кислот жирного и ароматического рядов [352, 353].

Относительная интенсивность хемилюминесценции * некоторых циклических гидразидов карбоновых кислот

Гидразид кислоты	Катализатор		Гидразид кислоты	Катализатор	
	Гемин	K ₃ [Fe(CN) ₆]		Гемин	K ₃ [Fe(CN) ₆]
Щавелевой	1,0	1,0	Дифеновой	7,0	7,0
Малоновой	2,0	2,0	Фенилглицин- o-карбоновой	10,0	10,0
Янтарной	0,5	0,5	Фталевой	5,0	5,0
Яблочной	1,0	0,8	m-Нитрофталевой	8,0	10,0
Винной	1,0	1,0	n-Нитрофталевой	2,0	1,5
Диантетракарбоно- вой	1,0	0,5	n-Сульфофтале- вой	4,0	4,0
Нафталевой	1,5	1,5			

* За эталон принята интенсивность фтальгидразида (5 баллов).

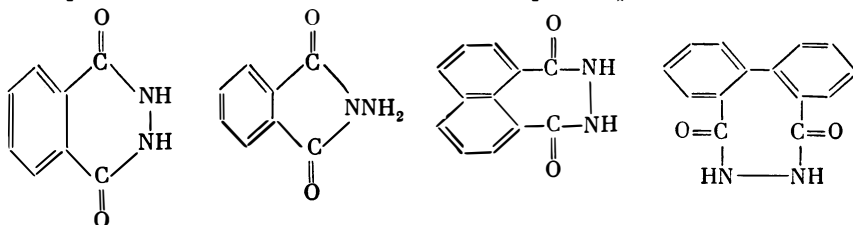
Таблица 50

Хемилюминесценция некоторых циклических гидразидов при окислении их перекисью водорода и пероксидазой (катализатор — гемин)

Гидразид кислоты	Концентрация, г/мл*	Гидразид кислоты	Концентрация, г/мл*
Фталевой	$2 \cdot 10^{-6}$	Гидразидфталевой	$3 \cdot 10^{-7}$
n-Бромфталевой	$5 \cdot 10^{-7}$	3,5-Диаминофталевой	$2 \cdot 10^{-9}$
Пиридин-2,3-дикарбоновой	$5 \cdot 10^{-6}$	m-Оксифталевой	$2 \cdot 10^{-9}$
Диметилмалеиновой	$6 \cdot 10^{-6}$	3,6-Диоксифталевой	$2 \cdot 10^{-9}$
Диптичмалоновой	$4 \cdot 10^{-6}$	m-Аминофталевой	$1 \cdot 10^{-6}$

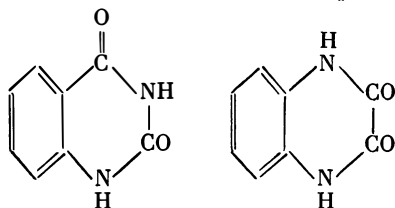
* Максимальное разбавление, при котором еще наблюдается свечение.

Установлено, что циклические гидразиды в отличие от циклических в основном не дают свечения. Наибольшей хемилюминесценцией обладают гидразиды с шестичленным кольцом в составе молекулы, гидразиды с пятичленным кольцом этого свойства не проявляют. Гидразиды с семи- и восьмичленными гидразидными кольцами дают свечение, но значительно меньшее по интенсивности. Например, гидразиды нафтеновой и дифеновой кислот, а также их производные светятся слабее, чем гидразид фталевой кислоты:

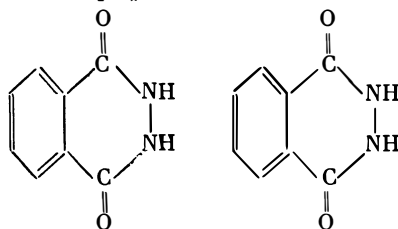


Наиболее эффективным заместителем для усиления свечения среди гидразидов замещенных фталевых кислот является *m*-аминогруппа; введение нитрогруппы и хлора приводит к уменьшению хемилюминесценции [352].

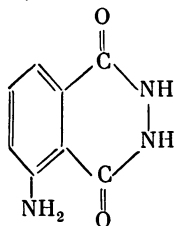
Для проявления свечения необходимо наличие смежных имидных атомов азота в молекуле хемилюминесцента. Вот почему у гидразида фталевой кислоты достаточно яркое свечение, тогда как у его изомеров — бензоиленмочевины и *N,N*-фениленоксамида



свечение не обнаружено. Для проявления хемилюминесценции обязательно наличие шестичленного гидразидного ядра. Замена бензольного ядра в молекуле гидразида фталевой кислоты на циклогексеновое с двумя двойными С=С связями усиливает хемилюминесценцию. Так, при окислении перекисью водорода циклических гидразидов дигидрофталевой кислоты



без катализатора свечение намного сильнее, чем у гидразида фталевой кислоты, активированного геминном [352]. Гидразид *m*-аминофталевой кислоты (люминол)



один из наиболее изученных хемилюминесцентов гидразинового ряда [354—356]. В нейтральной и слабокислой среде при освещении ультрафиолетом он люминесцирует светло-голубым светом. В щелочных растворах при действии перекисью водорода и другими окислителями появляется яркое свечение, усиливающееся в присутствии разнообразных катализаторов (табл. 51) [352]. Заметное

Катализаторы хемилюминесценции люминола при окислении перекисью водорода

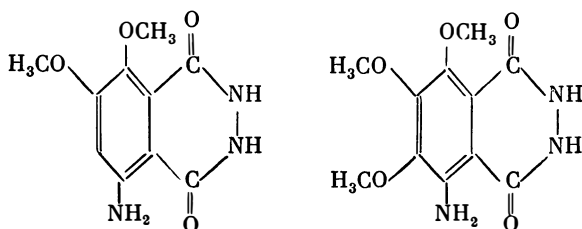
Соль и окисел металла, отдельный элемент	Комплексное соединение	Органическое соединение	Природное соединение
K ₃ [Fe(CN) ₆] RuCl ₃ Гидроокиси тяжелых металлов Na ₂ S ₂ O ₃ SnCl ₂ TiCl ₃ NaHSO ₃ Na ₂ SO ₃ KMnO ₄ MnO ₂ SO ₃ OsO ₄ V(IV) [357] AuCl ₃ (кратковременная вспышка) [358] Соли Fe(III), Mn(III) и Co(II) (кратковременная вспышка); Cl, Br, Pt (коллоидная)	Аммиакаты меди (I, II) Комплексы меди с органическими аминами: этанол-, диэтанол-, триэтанол-, изопропаноламинами, диэтиламиноэтанолом, пиридином, первичными аминами, пиперидином Комплексные соединения Fe(III), Mn(III) и Co(III)	Хлоргемин Ферретин N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ Глицерин Фтиколовые производные Co(II), Cu(II), Ni(II) и Mn(II) Комплексы порфирина с кобальтом и ванадием. Салицилальдегидэтилендиминферри (II, III) хлорид — аналог гемина крови «Изопестокс» (бисмоноизо)пропиламинофторфосфиноксид) Некоторые фосфорсодержащие эфиры (в том числе зарин, табун). Салицилальдегидэтилендиминмедь (II) Комплексы железа и меди с производными хлорофилла Фталоцианины Fe(II) и Cr(III)	Кровь Гемин крови Гемоглобин То же Пероксидаза картофеля Сахароза Глюкоза Соки редиски, хрена

влияние на свечение люминола оказывает введение различных заместителей. Однако замещение атомов водорода *m*-аминогруппы на ацильные остатки существенно не влияет на способность к хемилюминесценции [354].

Люминол взаимодействует с перкаприновой кислотой в присутствии никеля [359]. Окисление люминола существенно замедляется под влиянием ингибиторов свободнорадикальных реакций: α -нафтола, α -нафтиламина и *o*-фенантролина. Подавление хемилюминесценции обусловлено тем, что α -нафтол и α -нафтиламин уменьшают скорость разложения перкаприновой кислоты, реагируя со свободными радикалами, ведущими кинетическую цепь разложения. *o*-Фенантролин дезактивирует катализатор, связывая его в неактивный комплекс.

Люминол почти полностью утрачивает способность к свечению, если атомы водорода в NH-группах заменить на метильные радикалы [352—254]. При отсутствии пространственных препятствий

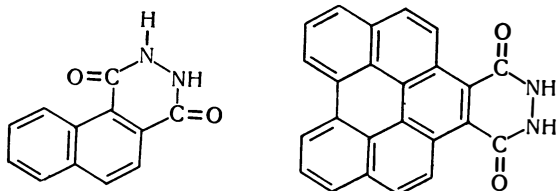
копланарному расположению заместителя в молекуле интенсивность хемилюминесценции гидразидов фталевой кислоты уменьшается в ряду *n*-амино- < *n*-диметиламино- < *n*-диэтиламино-. Для мета-замещенных гидразида фталевой кислоты в связи с увеличением пространственных препятствий копланарному расположению алкилированной аминогруппы интенсивность хемилюминесценции понижается в ряду *m*-амино- > *m*-метиламино- > *m*-диметиламино-. Электронодонорные заместители усиливают способность к хемилюминесценции. Например, гидразиды 3-амино-5,6-диметоксифталевой и 3-амино-4,5,6-триметоксифталевой кислот



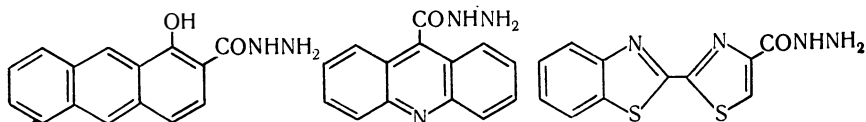
более эффективные хемилюминесцентны по сравнению с люминолом. Следовательно, введением соответствующих заместителей можно увеличивать или ослаблять способность к хемилюминесценции.

Механизмы окисления люминола в процессе хемилюминесценции рассмотрены в монографиях [352, 356] и обзорах [353, 354, 360, 361]. Хемилюминесценция люминола возникает только в щелочной среде. В присутствии гемина хемилюминесценция заметна еще при pH 5, но цвет свечения белый. В отношении оптимальных условий pH литературные данные противоречивы. По одним данным, для хемилюминесценции необходим избыток щелочи, по другим — избыток щелочи подавляет свечение, по третьим — существует оптимальная концентрация щелочи [353, 354]. Хемилюминесценция в отсутствие катализаторов значительно усиливается при нагревании. В присутствии $K_3[Fe(CN)_6]$ и аммиака меди (I, II) с повышением температуры интенсивность свечения уменьшается. При низких температурах продолжительность свечения возрастает. Свечение люминола в щелочной среде с применением катализатора $CuSO_4$ мало изменяется при небольших колебаниях температуры [352].

Очень активными хемилюминесцентами оказались гидразиды замещенных нафталин 1,2-дикарбоновых и перилен-1,2-дикарбоновой кислот [353]

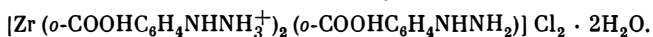
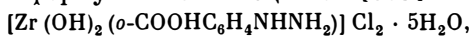


Рассмотренные примеры включают хемилюминесценты, молекулы которых имеют замкнутый гидразидный цикл. Однако существуют некоторые гидразиды линейной структуры, которые хотя и не имеют подобного строения, но тем не менее являются более сильными люминесцентами по сравнению с люминолом. К ним относятся гидразиды 1-гидрокси-2-антраценкарбоновой [362], 9-акридинкарбоновой и 2-(6-гидрокси-2-бензотиазолил)тиазол-4-карбоновой кислот [363]



Синтезированы люминесцирующие комплексы циркония с *o*-карбоксифенилгидразином общей формулы $ZrR_nCl_2 \cdot mH_2O$ (где $R - o-COONC_6H_4NHNH_2$, $n = 1, 2$ и 4) [364, 365]. Явление люминесценции обнаружено только для комплексов циркония с *o*-карбоксифенилгидразином в качестве лиганда (в отличие от комплексов железа, кобальта, марганца и титана, сопутствующих ему в редкоземельных минералах). Ионы названных элементов переменной валентности, входя в комплекс, обуславливают рассеивание энергии возбуждения в виде безызлучательных переходов; цирконий, входя в комплекс в устойчивом валентном состоянии (Zr^{4+}), может преобразовывать энергию возбуждения в световую. Сдвиг максимума люминесценции при изменении соотношения металл — лиганд на разную величину дает возможность уже по цвету свечения в ультрафиолетовой области судить о содержании циркония в соединениях и материалах [364].

На основании изучения химических свойств ИК- и УФ-спектров и дериватограмм гидразинобензоатов циркония установлены координационные формулы люминесцентов [365]:



Интенсивность свечения растворов этих люминесцентов понижается по сравнению с люминесценцией в кристаллическом состоянии; максимум люминесценции сдвигается в коротковолновую область спектра. Для первого люминесцента наблюдается почти полное тушение люминесценции в растворах, что возможно при образовании водородной связи между функциональными группами, связанными с π -электронной системой ароматического ядра фенолгидразина. Для остальных такого тушения не происходит из-за наличия фенолгидразиний-иона и нарушения сопряжения иона NH_3^+ с ароматическим ядром [365].

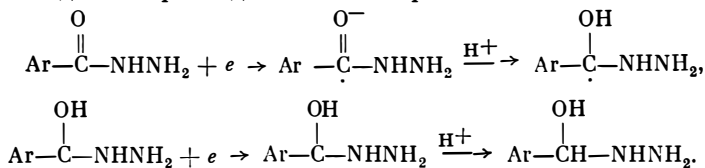
Обнаружено свечение, возникающее в щелочной среде ($pH \sim 10$) для салицилоилгидразонов *o*- и *n*-оксibenзальдегида, *n*-диметиламинобензальдегида и *n*-аминоацетофенона [366].

Полярграфия

Электрохимическое восстановление. Введение электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро дизамещенных гидразина уменьшает по абсолютной величине потенциал полуволны, тогда как введение электронодонорных затрудняет восстановление связи N—N. В тетраарилзамещенных гидразинах *n*-нитрогруппа вследствие стерических препятствий также затрудняет восстановление связи N—N. Введение CH₃O-группы не оказывает существенного влияния на величину сдвига потенциала полуволны. Восстановление алкильных замещенных гидразина происходит при меньших величинах потенциала полуволны по сравнению с гидразином и его ароматическими производными; исключение составляют фенил- и 1,2-дифенилгидразины (табл. 52).

Арилгидразиды способны восстанавливаться на ртутном капельном электроде благодаря наличию карбонильной группы, сопряженной с ароматическим ядром, обладающим сильно развитой системой π-связей [369—371]. Как видно из рис. 33, на полярограммах наблюдаются две близко расположенные друг к другу полярграфические волны, сливающиеся в одну при увеличении концентрации деполяризатора. Константа диффузионного тока *K* для всех исследуемых соединений практически одинакова и равна трем (табл. 53) [367]. Число электронов (*n*), расходуемых на восстановление карбонильной группы гидразидов, определенное из уравнения Ильковича, близко к двум, следовательно, в суммарном процессе восстановления участвует два электрона. Возможно, восстановление гидразидов карбоновых кислот в диметилформамиде проходит аналогично ароматическим карбонильным соединениям [357]. Однако в отличие от последних присоединение первого и второго электронов в молекуле бензгидразида происходит при близких потенциалах [369, 371].

Процесс восстановления арилгидразидов можно представить двумя стадиями присоединения электрона:

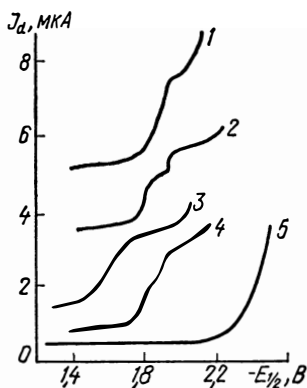


Значения коэффициента переноса $\alpha_{n\alpha}$ примерно одинаковы для всех арилгидразидов и незначительно изменяются при введении заместителей различной электронной природы (см. табл. 53). Последнее свидетельствует об однотипности электрохимического восстановления указанных соединений [369].

Электрохимическое восстановление на ртутном капельном электроде зависит от распределения электронной плотности в молекуле реагента. Снижение электронной плотности на реакционном центре облегчает переход электрона с катода на молекулу восстанавли-

Рис. 33. Полярограммы арилгидразидов на фоне 0,05 н. раствора $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде:

1 — *n*- CH_3O ; 2 — *m*- CH_3 ; 3 — *m*- Cl ; 4 — *H*; 5 — фон. ливающегося вещества, т. е. введение электроноакцепторных заместителей (Cl , Br) в пара-, мета- и орто-положения ароматического ядра бензгидразида смещает величину потенциала полуволны в область положительных потенциалов (~ 320 мВ), облегчая восстановление карбонильной группы, а электронодонорные ($(CH_3)_2N$, CH_3O , CH_3) увеличивают отрицательное значение потенциала.



Аномальное поведение *o*-ОН-группы в процессе восстановления гидразида салициловой кислоты объясняется, во-первых, протонодонорным влиянием молекул деполаризатора при их электрохимическом восстановлении в диметилформамиде, во-вторых, образованием внутримолекулярной водородной связи [372]. В обоих случаях понижается электронная плотность на реакционном центре. Образование внутримолекулярной водородной связи в гидразиде салициловой кислоты доказано изучением валентных колебаний групп $C=O$ и OH [41].

Влияние орто-заместителей (CH_3 , Cl , Br) на полярографическое восстановление арилгидразидов может быть объяснено орто-эффектом, выражающимся в стерическом и электростатическом взаимодействии заместителей с атомом кислорода карбонильной группы. Ослабление влияния мета-заместителей на полярографическую активность карбонильной группы бензгидразида по сравнению с пара- и орто-заместителями связано, вероятно, с индукционным механизмом передачи электронного влияния заместителя; для орто- и пара-заместителей характерно сочетание индукционного механизма и эффекта сопряжения.

Зависимость полярографической активности арилгидразидов от σ -постоянных Гаммета описывается отдельными корреляционными уравнениями для орто- и пара-заместителей, с одной стороны, и для мета-заместителей, с другой [369]:

$$E_{1/2} = -2,14 + 0,78\sigma \quad (r = 0,974), \quad (III.10)$$

$$E_{1/2} = -2,25 + 0,44\sigma \quad (r = 0,989). \quad (III.11)$$

Данные по полярографии гидразида никотиновой кислоты и его карбонильных производных указывают на различия в механизме восстановления по сравнению с арилгидразидами [373]. Относительно легкое восстановление производных пиридинового ряда объясняется влиянием гетероцикла на электронную структуру восстанавливаемой функциональной группировки и основным характером атома азота гетероцикла. Можно полагать, что эти различия в какой-то степени обусловлены также неодинаковой

Потенциалы полуволи полярографического восстановления некоторых производных гидразина

Соединение	Бу-фер	$E_{1/2}$, В	Соединение	Бу-фер	$E_{1/2}$, В
Гидразин	В	-0,55	1-Метил-1-бензилгидразин	А	-0,41
	Г	-1,34		1,2-Дифенилгидразин	Г
	Д	-1,49	Д		-0,25
В	-0,63	А	-0,28		
Метилгидразин	В	-0,69	Ацетгидразид	А	-0,39
<i>n</i> -Пропилгидразин	В	-0,79	1-Метил-2-ацетгидразид	А	-0,36
<i>n</i> -Гексилгидразин	В	-0,69	1-Фенил-2-ацетгидразид	А	-0,29
1,1-Диметилгидразин	А	-0,38	Пропионилгидразин	А	-0,30
1,2-Диметилгидразин	В	-0,70	<i>n</i> -Бутирилгидразин	А	-0,32
	А	-0,39	Изоникотиноилгидразид	Б	-0,28
1,1-Диэтилгидразин	А	-0,44	1-Изоникотиноил-2-фенилгидразин	Б	-0,24
Тетраэтилгидразин	Д	-0,18		А	-0,38
1,2-Диизобутилгидразин	В	-0,76	Хлорметансульфогидразид	А	-0,45
1,1-Диизобутилгидразин	А	-0,49	Бензолсульфогидразид	А	-0,33
1,1-Ди- <i>n</i> -бутилгидразин	А	-0,48	2-Тиазолкарбосигидразид	А	-0,61
1,2-Ди- <i>n</i> -бутилгидразин	А	-0,39	Тетрафенилгидразин	Г	-0,82
1,1-Диаллилгидразин	А	-0,40	1,1-Ди- <i>n</i> -нитрофенилгидразин	Д	-0,93
Фенилгидразин	В	-0,75	Тетра- <i>n</i> -нитрофенилгидразин	Г	-0,97
2-Карбэтоксифенилгидразин	Г	-0,15	Тетра- <i>n</i> -анизилгидразин	Г	-0,62
	А	-0,47	Г	-0,62	
4-Карбэтоксифенилгидразин	А	-0,47	Д	-0,82	
2-Метил-1-фенилгидразин	А	-0,38		Г	-0,62
				Д	-0,82

Обозначения: А — водный щелочной сульфитный раствор [367]; Б — водный щелочной раствор, pH 13 [368]; В — водный раствор 0,1 н. NaOH [368]; Г — ацетатный буфер, pH 4,25 [142]; Д — аммиачный буфер, pH 8,04 [142].

Таблица 53

Полярографические параметры восстановления арилгидразидов $RC_6H_4CONHNH_2$ на фоне 0,05 н. $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде

R	$-E_{1/2}$, В	$\alpha_{n\alpha}$, мВ	K_d , мкА/мг ^{2/3} ·с ^{1/2} ·моль/л	n, Кл
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N	2,416	0,57	3,00	—
<i>n</i> -OH	2,406	0,54	3,20	1,86
<i>o</i> -OH	2,077	0,55	3,30	—
<i>n</i> -CH ₃ O	2,378	0,56	3,22	—
<i>n</i> -CH ₃	2,345	0,58	2,91	—
<i>o</i> -CH ₃	2,352	0,58	2,83	—
<i>m</i> -CH ₃	2,294	0,57	3,17	—
H	2,300	0,59	3,00	2,12
<i>n</i> -Cl	1,986	0,59	3,10	—
<i>o</i> -Cl	2,006	0,57	2,94	—
<i>m</i> -Cl	2,073	0,59	3,00	—
<i>n</i> -Br	1,968	0,56	2,79	—
<i>o</i> -Br	1,987	0,57	2,81	—

Потенциалы полуволн полярографического окисления арилгидразинов $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$ на фоне 0,2 н. NaClO_4 в ацетонитриле

R	E^* , В	E^{**} , В	$\alpha_{n\alpha}$, мВ	R	E^* , В	E^{**} , В	$\alpha_{n\alpha}$, мВ
H	0,30	0,36	0,65	<i>m</i> -NO ₂	0,44	0,51	0,58
<i>n</i> -Br	0,32	0,39	0,65	<i>o</i> -NO ₂	0,68	0,70	0,54
<i>m</i> -Cl	0,39	0,44	0,63	2,4-(NO ₂) ₂	0,88	0,95	0,50
<i>n</i> -NO ₂	0,48	0,55	0,64				

* Интегральная форма записи потенциала полуволны.

** Дифференциальная форма записи потенциала полуволны.

адсорбируемостью сравниваемых соединений на поверхности ртутного капельного электрода.

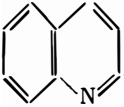
Полярографическое поведение гидразида малеиновой кислоты очень сложно, что объясняется ионизацией одного или двух протонов и возможностью появления кинетической составляющей тока, зависящей от скорости рекомбинации анионов с протонами. Раздвоение полярографических волн приписывают последовательным стадиям одноэлектронного восстановления с образованием метастабильного свободного радикала, однако не исключена возможность независимого восстановления гидразина и аниона [374].

На основании полярографических исследований таутомерных и стереоизомерных превращений некоторых фенилгидразинов, семи- и тиосемикарбазонов сделан вывод о том, что в молекулах фенилгидразинов имеется очень подвижное π -электронное облако, плотность которого в значительной степени выравнена по всей молекуле. Между потенциалами полуволн и σ^* -константами Тафта для семи- и тиосемикарбазонов с неразветвленными алкильными заместителями наблюдается линейная зависимость. Для объемных алкильных заместителей отмечено отклонение от указанной зависимости вследствие стерических взаимодействий заместителей с полярографически активной группой [366].

Электрохимическое окисление. При полярографическом окислении арилгидразинов в отличие от арилгидразидов дают две волны полярографического окисления: первая — в области потенциалов 0,3—1,0 В, а вторая — в области 1,3—1,7 В (табл. 54) [369—371].

Для всех исследованных производных гидразина наблюдалась линейная зависимость $E_{1/2}$ от $\lg \frac{i}{i_d - i}$, что свидетельствует о диффузионном характере поступления деполаризатора к электроду, а найденные из этой зависимости величины $\alpha_{n\alpha}$ указывают на необратимость процесса полярографического окисления (табл. 54, 55) [368]. Величина $\alpha_{n\alpha}$, равная примерно 0,65, для арилгидразинов указывает также на одинаковый механизм окисления (см. табл. 54).

Полярографические параметры окисления арилгидразидов $R\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ в различных средах

R	Водный буферный раствор, pH 4,01		Ацетонитрил 0,2M NaClO ₄			50%-ный метанольно-водный буферный раствор, pH 4,8
	E^* , В	$\alpha_{n\alpha'}$, мВ	E^* , В	E^{**} , В	$\alpha_{n\alpha'}$, мВ	$E^* \text{ В}$
<i>n</i> -NO ₂	0,84	0,49	0,92	1,04	0,40	1,01
<i>m</i> -NO ₂	—	—	0,93	1,05	0,40	0,99
<i>n</i> -Cl	—	—	0,91	1,02	0,39	0,98
<i>m</i> -Cl	—	—	0,94	1,07	0,41	0,94
<i>n</i> -Br	—	—	0,89	1,01	0,41	0,98
H	0,82	0,56	0,88	1,00	0,43	0,96
<i>n</i> -CH ₃	0,79	0,53	0,86	0,96	0,44	0,92
<i>n</i> -CH ₃ O	0,78	0,53	0,82	0,92	0,46	0,88
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ N ***	0,62	0,69	0,65	0,75	—	0,63
	0,84	—	—	1,03	0,58	1,00
<i>n</i> -C ₆ H ₅	—	—	0,87	0,97	0,44	0,93
 -CONHNH ₂	0,82	—	0,87	1,00	0,44	0,98

* Потенциал полуволны окисления, дифференциальная форма записи.

** Потенциал полуволны окисления, интегральная форма записи

*** Приведены потенциалы первой и второй полуволн.

Начальная стадия полярографического окисления арилгидразинов связана с отрывом электрона от первичной аминогруппы, поскольку она не принимает участия в сопряжении с ароматическим ядром. Зависимость потенциала полуволны от природы заместителя в фенилгидразинах описывается уравнением [371]

$$E_{1/2} = -0,35 + 0,24\sigma \quad (r = 0,990). \quad (\text{III.12})$$

Точки для *o*-нитро- и 2,4-динитрофенилгидразинов не подчиняются выведенной зависимости, поскольку эти соединения окисляются при более высоких положительных потенциалах по сравнению с *para*- и *meta*-замещенными. Такая особенность поведения орто-замещенных фенилгидразинов может быть связана со стерическими препятствиями копланарности либо с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи.

Арилгидразиды (в отличие от арилгидразинов) в области потенциалов 0,5—1,2 В дают одну волну полярографического окисления независимо от природы растворителей (см. табл. 55). Исключение составляет *n*-(CH₃)₂NC₆H₄CONHNH₂, для которого наблюдается две близко расположенные волны. Зависимость величин $E_{1/2}$ первых волн от σ -констант Гаммета для арилгидразидов не имеет линейного характера. Электронодонорные заместители оказывают

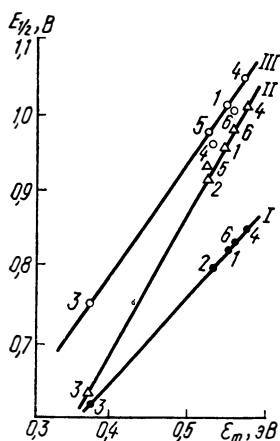


Рис. 34. Зависимость потенциалов полуволн полярографического окисления арилгидразидов на фоне водного буферного раствора (I), ацетонитрила (II), 50%-ного водно-метанольного раствора (III) от величин энергии верхнего заполненного уровня:

1 — II, 2 — $n\text{-CH}_3$; 3 — $n\text{-(CH}_3)_2\text{N}$; 4 — $n\text{-NO}_2$; 5 — $n\text{-C}_6\text{H}_5$; 6 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$.

более существенное влияние на изменение $E_{1/2}$ по сравнению с электроноакцепторными; эта закономерность соблюдается во всех трех изученных средах (см. табл. 55).

Интересную особенность показывает при полярографическом окислении гидразид n -диметиламинобензойной кислоты. Структура этого соединения допускает возможность полярографического окисления

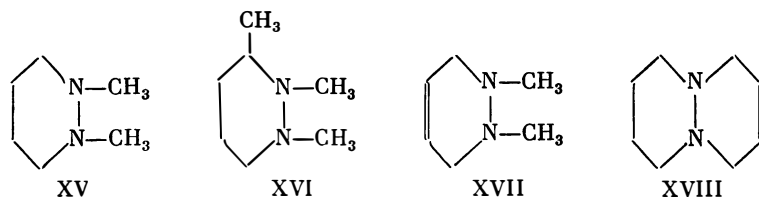
групп $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ и CONHNH_2 , о чем свидетельствуют значения потенциалов полуволн диметиланилина ($E_{1/2} = 0,72$ В) и бензгидразида ($E_{1/2} = 0,82$ В). Необходимо учитывать, что в $n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ гидразидная группа является электроноакцептором по отношению к $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группе и, следовательно, должна способствовать увеличению значения потенциала полуволны. Группа $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ по отношению к CONHNH_2 обладает электронодонорным эффектом и поэтому, наоборот, должна понижать потенциал полуволны окисления бензгидразида. Можно полагать, что для $n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CONHNH}_2$ механизм полярографического окисления, связанный с первой волной, подобен механизму окисления исследованных арилгидразидов, т. е. определяется процессами, происходящими на гидразидной группе. Вторая волна окисления, наблюдаемая в области более высоких потенциалов, обусловлена наличием второго центра окисления — группы $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ — и, возможно, отражает электроноакцепторный характер влияния его на свойства гидразидной группы или продукта окисления последней [370].

Сопоставление величин потенциала полуволны полярографического окисления арилгидразидов со значениями энергий верхних заполненных уровней (ϵ_m) указывает на линейный характер зависимости (рис. 34). Различный наклон прямых на рисунке связан, по-видимому, с влиянием растворителя на молекулы арилгидразидов [370]. Сопоставление зависимостей $E_{1/2} - \sigma$ и $E_{1/2} - \epsilon_m$ с данными по полярографическому окислению ариламинов [375] показывает, что в случае арилгидразидов изменение потенциала полуволны под влиянием заместителей в ядре имеет тот же характер, что и в замещенных анилинах, т. е. определяется, в первую очередь, изменением энергетических уровней молекулы. Значение тангенса угла наклона зависимости $E_{1/2} - \epsilon_m$ для арилгидразидов составляет 1,1—1,7 [307], для ариламинов — примерно 5,0 [375].

Как для арилгидразинов [371], так и для арилгидразидов [370] фрагмент молекулы, подвергающейся полярографическому окислению или восстановлению, является частью общей π -электронной системы, и поэтому переход в состояние ион-радикала, сопровождающийся появлением полярографической волны, должен быть связан с изменениями в π -электронной структуре всей молекулы. Низкое значение тангенса угла наклона зависимости $E_{1/2} - \epsilon_m$ для полярографического окисления арилгидразидов свидетельствует об отсутствии непосредственного π -электронного взаимодействия между заместителем и реакционным центром, т. е. можно считать, что в процессе полярографического окисления арилгидразидов происходит отрыв электрона не от π -электронной системы молекулы, а от неподеленной пары атома азота аминогруппы.

Механизм электронного влияния заместителей на величины потенциала полуволны арилгидразидов, по-видимому, отличается от механизма влияния заместителей на величину pK_a [98, 174], химических сдвигов протонов [177, 235, 236] и частот валентных колебаний N—H аминогруппы [98, 99]. Названные характеристики, в отличие от потенциала полуволны, изменяются линейно σ -константам заместителей. Поэтому передача электронных влияний, регистрируемая этими характеристиками, объясняется главным образом смещением электронной плотности в молекуле. Механизм влияния заместителей ядра на величины потенциала полуволны определяется, вероятно, расположением электронных уровней при замещении. Изменение величин $E_{1/2}$ в арилгидразидах грядет как на положении электронных уровней π -системы молекулы, так и на поведении неподеленной пары электронов атома азота аминогруппы [370].

Описано [376] одноэлектронное окислительное равновесие 59 тетраалкилгидразинов с насыщенными алкильными группами, изученное методом циклической вольтамперометрии; величины потенциалов полуволн в ацетонитриле колеблются от 0,52 до -0,25 В. При электрохимическом окислении гидразинов



на золотом электроде в бутиронитриле имеется обратимый пик окисления для первых трех [377]. При температуре -47°C для соединения XVI возможно появление дополнительного пика окисления при более положительных потенциалах. Для соединений XV и XVII дополнительный пик окисления появляется при более низких температурах, для XVIII — не обнаружен вовсе. Появ-

ление дополнительного пика окисления соединений XV—XVII связано с окислением конформера, содержащегося преимущественно при низких температурах. Приведена кинетическая схема, учитывающая окислительно-восстановительные и конформационные превращения гидразинов и их катион-радикалов. На основании необратимого характера дополнительного пика окисления сделан вывод о том, что равновесие смещено в сторону образования легкоокисляемого конформера.

Другие методы исследования

Микроволновая спектроскопия. Микроволновые спектры дают возможность получить сведения о вращательном моменте инерции, а из них — значения длин связей и углов между связями простых молекул.

Для гидразина микроволновые исследования показали, что цис-изомер малоустойчив, а энергия транс-изомера значительно выше по сравнению с гош-изомером [378]. При изучении микроволновых спектров и барьеров вращения гидразина установлено, что конформация его молекулы сводит к минимуму p , $\pi - p$, π (или $sp^3 - sp^3$)-отталкивание в основном состоянии [116]. С использованием ротационных констант дейтерированных образцов гидразина получены значения структурных параметров гидразина: N—H 1,008 Å, N—N 1,447 Å, угол HNH 113°16', угол NNH 109°09'; двугранный угол Θ , образованный аминогруппами, равен 88°15' [379].

В случае метилгидразина возможно свободное вращение метильной группы вокруг связи N—N, поэтому молекула метилгидразина существует в форме нескольких изомеров; гош-изомер представлен двумя конформерами с различными по величине торзионными углами Θ [380, 381]. В зависимости от положения метильной группы такие изомеры вращения (ротамеры) называются внутренними или внешними (рис. 35 а, б). Каждый из ротамеров метилгидразина может существовать в любой стереоизомерной форме. Измерения относительных интенсивностей двух ротамеров в микроволновых спектрах метилгидразина, записанных в широком температурном интервале, показали, что наиболее стабильным является внутренний ротамер (около 91% при комнат-

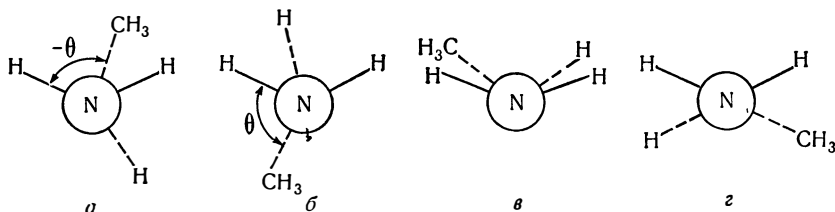


Рис. 35. Изомеры метилгидразина (вид со стороны связи N—N):

Гош-конформеры, $\Theta \approx -90^\circ$ (а), $\Theta \approx 90^\circ$ (б); цис-форма, $\Theta \approx 0^\circ$ (в); транс-форма, $\Theta \approx 180^\circ$ (г).

ной температуре) [380]. На основании изучения микроволновых спектров метилгидразина вычислены значения длин связей N—N (1,45 Å), N—H (1,02 Å), C—N (1,44 Å), C—H (1,09 Å), а также величины углов между этими связями, которые колеблются в пределах 106—109°.

Спектры комбинационного рассеяния. При сравнении ИК- и КР- спектров может быть получена ценная информация относительно симметрии молекул, поскольку электрически симметричная связь (т. е. связь, не имеющая дипольного момента) не поглощает в ИК-области, тогда как в КР-спектрах регистрируется возбуждение симметричных колебаний [382].

С использованием метода ППДП/2 показано, что в молекулах типа A_2X_4 , (N_2H_4 , N_2F_4 , P_2H_4 , P_2F_4) стабильность конформаций убывает в ряду: гош- > цис- > транс-изомер. Предложено несколько вероятных структур моделей для гидразина в форме цис-транс- и гош-изомеров [383]. КР-спектр гидразина интерпретирован только как гош-изомер [384]. Исследованием КР-спектра 1,1-диметилгидразина установлено, что он состоит преимущественно из гош-изомера [385].

Анализ КР-спектров для метил- и 1,1-диметилгидразина позволил вычислить барьеры вращения для метильной (по связи C—N) и аминогрупп (по связи N—N). Наличие двух метильных групп в молекуле 1,1-диметилгидразина вызывает возрастание барьера вращения от 3,67 до 4,69 ккал/моль; величина барьера вращения для аминогруппы при переходе от метил- к 1,1-диметилгидразину, наоборот, уменьшается с 3,72 до 3,16 ккал/моль [385, 386].

Большой интерес при исследовании гидразина и его производных представляет вопрос о проявлении частот валентных колебаний N—H ассоциированных молекул, связанных межмолекулярными водородными связями типа N—H...N. Энергия межмолекулярной водородной связи для метилгидразина по своей величине (ΔH° — 418 ккал/моль) составляет только 1/4 соответствующего значения для гидразина [386]. Такое уменьшение связано с комбинацией стерических эффектов метильной группы и тем, что только три атома водорода в метилгидразине могут участвовать в образовании межмолекулярной водородной связи.

Идентифицированы полосы 33 колебаний кристаллов N_2H_5Br и N_2H_5Cl и их дейтерированных аналогов в КР-спектрах при температуре 90 К [387]. Выполнено отнесение по типам симметрии для 30 колебаний бромида и 31 колебания для хлорида. Внешние колебания обоих образцов имеют вращательный и трансляционный характеры. Часть внешних колебаний может быть отнесена к вращательным колебаниям, перпендикулярным оси N—N, которые смешиваются с внутривещными колебаниями катионов. Записаны КР-спектры кристаллических образцов $N_2H_5NC_2O_4$ и $N_2D_5DC_2O_4$ при температурах от 77 до 300 К [388]. Спектр $N_2H_5NC_2O_4$ интерпретирован на основе центросимметричной

структуры. В нем не обнаружены существенные изменения при понижении температуры до 77 К; дейтерированный аналог не является центросимметричным.

Ультрафиолетовая спектроскопия. Поглощение в УФ-диапазоне для моно- и диацилзамещенных фенилгидразинов обусловлено сопряжением неподеленной пары электронов атома азота с ароматическим ядром. Ацильные остатки при α -атоме азота в фенилгидразине резко изменяют картину УФ-поглощения, тогда как заместители при β -атоме не оказывают существенного влияния на оптические свойства, поскольку неподеленная электронная пара β -атома азота взаимодействует с карбонильной группой кислотного остатка и не принимает участия в сопряжении с ароматическим ядром молекулы. Введение *m*- и *o*-нитрогрупп в ароматическое ядро молекулы бензгидразида либо совсем не оказывает влияния, либо приводит к незначительному смещению основных полос УФ-спектра: для мета-замещенных — в длинноволновую, а для орто-замещенных — в коротковолновую области [142].

Незначительные различия отмечены в УФ-спектрах пара-галлоидзамещенных α, α -дифенил- β -пикрилгидразидов и других гидразильных радикалов [283]. Изучены особенности УФ-поглощения α, α -дифенил- β -2,4-динитрофенил- и α, α -дифенил- β -2,6-динитрофенилгидразинов, а также соответствующих им стабильных радикалов в растворителях различной природы [389].

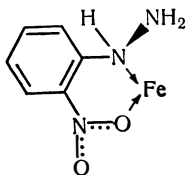
В УФ-спектрах моногидразидов угольной кислоты ответственными за возникновение максимумов поглощения являются переходы $n \rightarrow \pi^*$ карбонильной группы; спектры поглощения дигидразидов угольной кислоты (карбогидразидов), существующие в растворах в имидольной форме, нельзя характеризовать максимумом поглощения карбонильной группы, так как последние обладают ярко выраженной амидо-имидольной таутомерией [390].

Химическая поляризация ядер. Обнаружена химическая поляризация ядер (ХПЯ) протонов в продуктах окисления пара-замещенных арилгидразинов ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$, где R — H, CH_3 , Br, NO_2) [391]. Продукты реакции окисления представляют собой отрицательно поляризованные замещенные бензола RC_6H_5 , а также поляризованные в ядре исходные арилгидразины, *n*-бензохинон; продуктом восстановления является гидрохинон. Появление поляризации в исходных соединениях (арилгидразинах и *n*-бензохиноне) объясняется переносом электрона от восстановителя к окислителю. Эффекты ХПЯ возникают в образующейся при этом ион-радикальной паре аддукта $\text{ArNHNH}_2 \dots \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^-$, впоследствии распадающейся на исходные реагенты.

Ядерный квадрупольный резонанс с источником γ -излучения (ЯГР). Вывод об октаэдрической конфигурации комплексов FeCl_2 с арилгидразинами, основанный на результатах магнитных измерений, недостаточно обоснован. Ввиду малой устойчивости этих комплексов к окислению воздуха можно допустить, что наблюдаемые высокие значения магнитных моментов могут быть обуслов-

лены примесью солей Fe (III), образующихся в процессе измерения. Однозначный вывод можно сделать при изучении комплексов методом ЯГР, который также позволяет получить дополнительную информацию об электронном строении комплексов и их структуре. Сняты спектры ЯГР комплексов $\text{FeCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ и $\text{FeCl}_2(\text{RC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2)$, где R—H, *m*-Cl, *n*-Cl, *o*-NO₂, *n*-NO₂ [392]. Измерения проводились на установке электродинамического типа, работающей в режиме постоянных скоростей при температурах 4,2; 77,3 и 295 К; источником γ -излучения служил ⁵⁷Со в хромовой матрице. Вычислены значения параметров спектров ЯГР: изомерных сдвигов ($\delta_{\text{изм}}$), мм/с), квадрупольных расщеплений (ΔE_Q , мм/с) и относительных вероятностей (f_T).

При комнатной температуре спектры ЯГР комплексов FeCl_2 с арилгидразинами состоят из дублетов, обусловленных квадрупольным расщеплением, без примесей солей Fe (III) в пределах ошибок эксперимента. Значения $\delta_{\text{изм}}$ и ΔE_Q всех изученных комплексов характерны для высокоспиновых октаэдрических соединений Fe (II). Несколько заниженные значения $\delta_{\text{изм}}$ комплексных соединений по сравнению с ионными соединениями Fe (II) объясняются образованием частично ковалентных связей Fe—L (где L—лиганд). Вычисленные значения $\delta_{\text{хим}}$ мало зависят от природы заместителя, однако некоторое повышение $\delta_{\text{хим}}$ симбатно увеличению положительного заряда на атомах азота и молекулах лигандов, что можно объяснить увеличением ионного характера связей Fe—L [392]. При координации по атому кислорода нитрогруппы возможно образование дативной связи



Fe—O, приводящей к уменьшению экранирования s-электронов и к уменьшению $\delta_{\text{хим}}$ соответственно. Образованию дативной связи способствуют π -электронные уровни молекулы лиганда незанятой связывающей орбитали, локализованной на нитрогруппе. Полученный результат подтверждает правильность предложенной структуры комплекса хлорида железа (II) и нитрозамещенных фенилгидразина с координацией по нитрогруппе [393].

Дипольные моменты. Гидразин и его замещенные не имеют свободного вращения диполей по отношению к связи N—N, что доказано методами ядерного магнитного резонанса и фотоэлектронной спектроскопии. Высокий дипольный момент гидразина обусловлен, вероятно, преимущественным содержанием цис-изомера [142—178]. Замена атомов водорода на алкильный или арильный радикал в молекуле гидразина уменьшает величину дипольного момента незначительно, тогда как в ацилированных

Дипольные моменты гидразина и его замещенных при 25° С

RR ₁ NNR ₂ R ₃ [142, 551]					RCONHNH ₂ [100]			n-RC ₆ H ₄ SO ₂ NHNH ₂ [394]	
R	R ₁	R ₂	R ₃	Бензол	R	Диоксан	Бензол	R	Диоксан
H ₂ NCO	H	H	H	3,77 *	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,26	—	H	4,75
H ₂ NCS	H	H	H	5,36 *	m-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,09	—	CH ₃	5,05
CH ₃	—	H	H	1,68	C ₆ H ₅	3,12	3,02	F	4,12
CH ₃	H	CH ₃	H	1,35 **	n-BrC ₆ H ₄	2,79	2,74	Cl	3,90
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	0,51	n-ClC ₆ H ₄	2,82	2,77	Br	4,06
n-NO ₂ C ₆ H ₅	—	H	H	7,20	o-ClC ₆ H ₄	2,68	—	—	4,19
n-BrC ₆ H ₅	—	H	H	2,89	m-ClC ₆ H ₄	2,71	—	OCH ₃	5,33
C ₆ H ₅	—	H	H	1,65—179	n-CH ₃ COOC ₆ H ₄	3,62	—	NO ₂	4,15
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1,62	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	2,77	—	NH ₂	6,00
H	H	H	H	1,83—1,90	m-O ₂ NC ₆ H ₄	3,54	—	—	—
C ₆ H ₅	H	H	H	1,65—1,79	n-O ₂ NC ₆ H ₄	3,82	—	—	—
C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	1,79	o-O ₂ NC ₆ H ₄	3,99	—	—	—
C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	1,53—1,85	3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	3,87	—	—	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	1,87	CH ₃	3,10	2,73	—	—
C ₆ H ₅ CO	H	H	C ₆ H ₅ CO	2,63	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)CH	2,89	2,56	—	—
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1,27	C ₆ H ₅ CH ₂	2,92	2,69	—	—
C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	0,51	(C ₆ H ₅) ₂ CH	—	2,59	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1,62	C ₆ H ₅ OCH ₂	2,60	2,44	—	—
C ₆ H ₅	CH ₃ C	H	H	2,74	n-ClC ₆ H ₄ OCH ₂	2,53	2,21	—	—
					CNCH ₂	2,59	—	—	—

* Диоксан.

** Гептан.

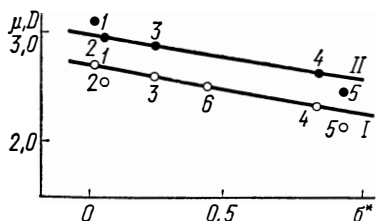


Рис. 36. Зависимость дипольных моментов алкилгидразидов от σ^+ -постоянных Тафта в бензоле (I) и диоксане (II) при температуре 25° С:

1 — CH_3 ; 2 — C_6H_5 (C_2H_5) CH ; 3 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$; 5 — $n\text{-Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$; 6 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

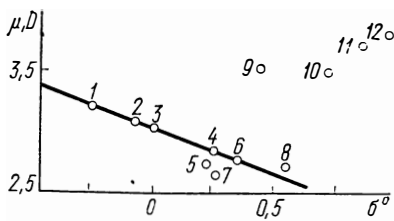


Рис. 37. Зависимость дипольных моментов арилгидразидов от σ^0 -постоянных Гаммета — Тафта в диоксане при температуре 25° С:

1 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 2 — $m\text{-CH}_3\text{O}$; 3 — H ; 4 — $n\text{-Cl}$; 5 — $n\text{-Br}$; 6 — $m\text{-Cl}$; 7 — $o\text{-Cl}$; 8 — C_6H_5 ; 9 — $n\text{-CH}_3\text{COO}$; 10 — $m\text{-NO}_2$; 11 — $n\text{-NO}_2$; 12 — $o\text{-NO}_2$.

производных гидразина отмечается заметное возрастание величин дипольного момента (табл. 56).

Значения дипольных моментов гидразидов карбоновых кислот, измеренных в бензоле и диоксане, очень близки, различие их величин не превышает 0.4 D [200, 394]. Подобный «диоксанный эффект» следует признать очень низким, особенно если учесть, что атомы водорода имино- и аминогрупп в гидразидах могут принимать участие в образовании межмолекулярных водородных связей с растворителем (с диоксаном, в частности). Однако результаты измерения дипольных моментов свидетельствуют о наличии внутримолекулярной водородной связи, что подтверждается и одинаковыми наклонами прямых на графиках зависимости σ -постоянных Тафта от дипольных моментов алкилгидразидов (рис. 36) [100]. Следовательно, растворитель практически не изменяет характер влияния заместителя на дипольный момент молекул гидразидов. Отклонения некоторых точек от прямой зависимости $\mu - \sigma^0$ для арилгидразидов (рис. 37) возможны по нескольким причинам. Так, отклонение точки для *o*-нитробензгидразида вызвано, по-видимому, орто-эффектом. Для гидразидов *n*-ацетокси- и *n*-нитробензойных кислот возможной причиной отклонения является незначительное полярное сопряжение заместителей через ароматическое ядро. В пользу этого свидетельствует хорошая корреляция моментов взаимодействия ($\Delta\mu$) с σ_c^+ -постоянными

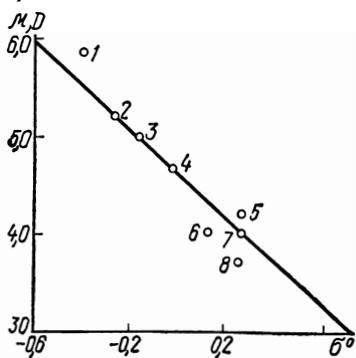
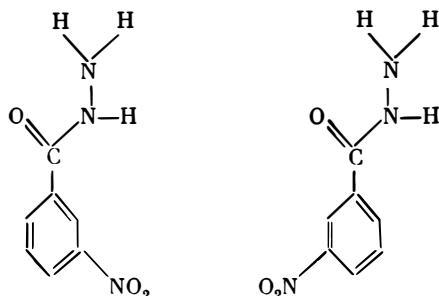


Рис. 38. Зависимость дипольных моментов арилсульфонгидразидов от σ^0 -постоянных Гаммета — Тафта в диоксане при температуре 25° С:

1 — $n\text{-NH}_2$; 2 — $n\text{-CH}_3\text{O}$; 3 — $n\text{-CH}_3$; 4 — H ; 5 — $n\text{-I}$; 6 — $n\text{-F}$; 7 — $n\text{-Br}$; 8 — $n\text{-Cl}$.

Для *m*-нитробензгидразида возможно наличие двух изомерных форм



обусловленных вращением около связи $\text{C}-\text{C}_{\text{арил}}$ [400]. Дипольный момент первой формы намного больше, чем второй. Этим же объясняется существенное различие вычисленных и измеренных величин дипольных моментов мета- и орто-замещенных арилгидразидов. Линейная зависимость μ и σ^0 для арилсульфогидразидов (рис. 38) свидетельствует об отсутствии заметного полярного сопряжения между SO_2NHNH_2 -группой и слабыми электронодонорными заместителями [394].

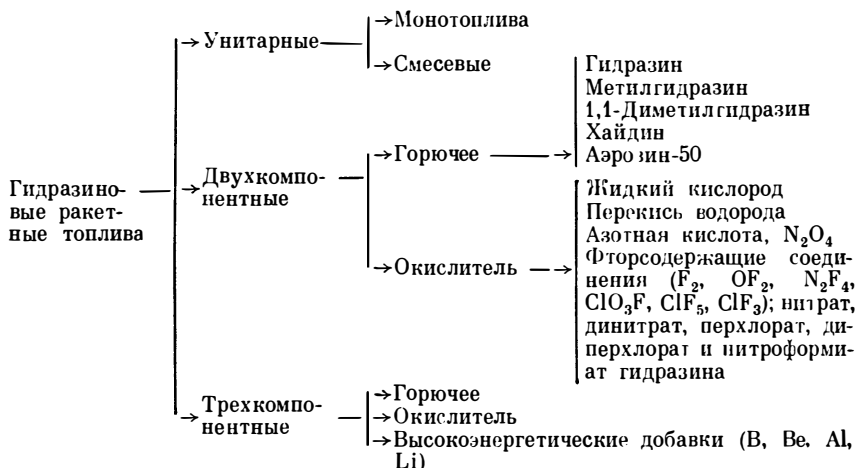
В настоящей главе приведены опубликованные в литературе результаты о применении гидразина и его замещенных в различных областях науки и техники. Основное внимание уделено использованию гидразинов в ракетной технике, топливных элементах и др. В связи с тем что гидразины все больше проникают в различные сферы народного хозяйства, мы изложили основы токсикологии и техники безопасности при работе с гидразином и его замещенными.

Гидразинсодержащие ракетные топлива

В Германии в период второй мировой войны в качестве самовоспламеняющегося горючего в самолетном ускорителе «Вальтер HWS-507» был использован гидразин с перекисью водорода. В послевоенные годы в качестве ракетного топлива стали применять и 1,1-диметилгидразин. Двигатель второй ступени отечественной ракеты «Космос» (с помощью которой 4 октября 1957 г впервые в мире произведен запуск искусственного спутника Земли) работал на 1,1-диметилгидразине. В США 1,1-диметилгидразин совместно с азотной кислотой используется в двигателях ракет типа «Аджена». Смесь гидразина и 1,1-диметилгидразина (так называемый Аэрозин-50) применяется в качестве горючего первой и второй ступеней ракет типа «Титан II», космического корабля «Апслон» [190, 395]. Национальное управление по авиации и исследованию космического пространства NASA (США) в период 1972—1978 гг. разработало базовый вариант воздушно-космического самолета (ВКС) с двигательными установками орбитального маневрирования на топливе $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ и газодинамического управления ориентацией и причаливанием, работающими на гидразине [395]. В 1980 г. NASA должно получить первый эксплуатационный образец ВКС. Применение

ВКС совместно с орбитальными космическими лабораториями открывает широкие перспективы для изучения ближнего космоса и планет Солнечной системы с одновременным решением ряда прикладных задач.

Ниже приведена классификация гидразиновых ракетных топлив, основанная на компонентном составе и химическом строении:



Такой подход позволяет более полно отразить энергетические, физико-химические и эксплуатационные свойства ракетных топлив в зависимости от их химической природы. К гидразиновым ракетным топливам предъявляются следующие требования [190].

1. Доступная сырьевая и производственная база, низкая себестоимость.

2. Низкая температура застывания (ниже $-60^\circ C$), высокая температура кипения (выше $80^\circ C$) и небольшая вязкость; химическая и физическая стабильность при длительном хранении в обычных условиях; совместимость с конструкционными материалами, отсутствие коррозионного воздействия на них; взрыво- и пожаробезопасность; отсутствие токсического воздействия на обслуживающий персонал.

3. Легкая и безотказная воспламеняемость топлива в камере сгорания; малый период задержки и широкие концентрационные пределы воспламенения; высокая скорость распространения пламени; невысокие величины поверхностного натяжения и вязкости; низкое давление насыщенных паров и большая теплоемкость, теплопроводность и теплота испарения охлаждающих компонентов; высокая химическая и физическая стабильность в обширном диапазоне температур и давлений.

4. Получение наибольшего удельного импульса тяги при возможно меньшей массе двигателя. При этом топливо должно обладать большей теплопроизводительностью, высокой плотностью,

Энергетические характеристики гидразиновых двухкомпонентных ракетных топлив

Горючее	Окислитель	Отношение компонентов	Температура, К		Молекулярная масса продуктов сгорания	Плотность топлива, г/см ³	Удельный импульс тяги, с
			Камера сгорания	Выходное сечение сопла			
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	F ₂	2,37	4727	2777	21,55	1,314	364
		2,45	4464	2866	23,18	1,190	348
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	OF ₂	1,50	4047	2435	20,50	1,263	346
		2,69	4493	2705	21,99	1,214	352
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	N ₂ F ₄	3,25	4481	2289	22,67	1,105	335
		3,17	4226	2301	23,85	1,028	321
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂ Аэрозин-50 *	O ₂	0,92	3406	1974	20,54	1,065	313
		1,70	3608	2280	23,14	0,976	310
		1,07—	3380—	—	—	—	312
		1,37	3500	—	—	—	—
Хайдин **		1,50—	3490—	—	—	—	306
		1,80	3600	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
N ₂ H ₄ CH ₃ NHNH ₂	N ₂ O ₄	1,33	3247	1703	21,53	1,217	291
		2,0—2,5	3330—	—	—	—	287
		—	3360	—	—	—	—
		2,57	3415	1966	24,72	1,170	285
		2,25	3353	2098	—	—	288
Аэрозин-50 Хайдин		2,20—	3270—	—	—	—	282
		2,95	3400	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	ClO ₃ F	1,50	3467	1921	23,09	1,327	295
		2,70	3657	2114	25,89	1,288	290
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	ClF ₅	2,71	4157	2069	23,74	1,458	312
		2,85	4003	2170	25,80	1,325	298
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂ Аэрозин-50	ClF ₃	2,70	3901	1832	24,35	1,507	295
		3,00	3799	1990	26,98	1,381	281
		2,27—	3610—	—	—	—	287
		3,11	3820	—	—	—	—
Хайдин		2,62—	3620—	—	—	—	276
		3,20	3730	—	—	—	—
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	HNO ₃	1,50	3021	1530	21,29	1,254	279
		3,00	3147	1746	24,38	1,223	272
N ₂ H ₄ (CH ₃) ₂ NNH ₂	H ₂ O ₂	2,03	2927	1533	19,77	1,261	287
		4,26	3008	1731	21,77	1,244	284

* Аэрозин-50 — смесь 50% гидразина и 50% 1,1-диметилгидразина.

** Хайдин — смесь 40% гидразина и 60% 1,1-диметилгидразина.

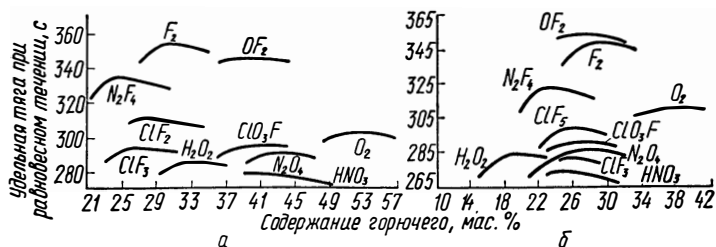


Рис. 39. Характеристики ракетных топлив на основе гидразина (а), 1,1-диметилгидразина (б) и различных окислителей [182].

оптимальными физическими свойствами продуктов сгорания (молекулярной массой, теплоемкостью и пр.).

Перечисленным требованиям наиболее полно отвечают гидразиновые двухкомпонентные топлива с использованием жидкого кислорода и фторсодержащих реагентов (OF_2 , F_2 , N_2F_4) в качестве окислителей (табл. 57, рис. 39) [190]. Высоким удельным импульсом тяги обладают и трехкомпонентные топлива с теми же окислителями (табл. 58) [182]. Следует отметить, что к компонентам гидразиновых ракетных топлив предъявляются разнообразные и многочисленные требования. В каждом конкретном случае решающими являются те или иные характеристики, определяющие выбор горючего и окислителя.

Жидкие горючие. Однокомпонентные топлива получили наибольшее распространение в малоразмерных ракетных двигателях, используемых для ориентации или изменения траектории полета космических кораблей, в индивидуальных двигателях для передвижения космонавтов и др. Унитарные топлива имеют значительно меньший удельный импульс тяги по сравнению с двухкомпонентными топливами (табл. 59) [182, 190]. Температура сгорания унитарных топлив сравнительно низка. Невысокие величины

Таблица 58

Трехкомпонентные топлива на основе гидразина

Топливо	Основной продукт сгорания	Удельный импульс тяги, с
O_2 — Ве — N_2H_4	ВеО	340
O_2 — Al — N_2H_4	Al_2O_3	314
O_2 — В — N_2H_4	B_2O_3 , HBO_2	315
F_2 — Li — N_2H_4	LiF	377
F_2 — Ве — N_2H_4	BeF_2	368
H_2O_2 — Ве — N_2H_4	ВеО	336
H_2O_2 — Al — N_2H_4	Al_2O_3	302
ClF_3 — Li — N_2H_4	LiF, LiCl	316
CF_3 — Ве — N_2H_4	BeF_2 , BeCl_2	305
N_2O_4 — Ве — N_2H_4	ВеО	326
HNO_3 — Ве — N_2H_4	ВеО	323

Энергетические характеристики некоторых однокомпонентных ракетных топлив

Топливо	Фазовое состояние	Удельный импульс тяги, с	Температура сгорания, К
Нитрометан CH_3NO_2	Ж	254	2640
Нитрит аммония NH_4NO_2	Т	219	2150
Оксамид $\text{NH}_2\text{COCOCH}_2$	Т	202	1417
Окись этилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Г	199	1277
Гидразин N_2H_4	Ж	198	904
Азид аммония NH_4N_3	Т	196	1116
Тетранитрометан $\text{C}(\text{NO}_2)_4$	Ж	181	2170
Перекись водорода H_2O_2	Ж	165	1278

Обозначения: Т — твердое; Ж — жидкое; Г — газообразное.

удельного импульса тяги в известной мере компенсируются простотой оборудования.

Жидкостные ракетные двигатели, работающие на гидразине, надежны и безопасны в эксплуатации, имеют большой срок службы и обладают легким повторным запуском.

Гидразин. Бесцветная, довольно вязкая, дымящаяся на воздухе жидкость с 95 %-ным содержанием основного вещества. В техническом гидразине в качестве загрязняющих примесей содержатся вода, двуокись углерода, гексан, толуол, гидразин-угольная кислота, 1,2-диметилгидразин и анилин. Наиболее эффективным методом очистки гидразина считается циклическое вымораживание, состоящее из нескольких стадий: кристаллизации (при этом большинство примесей остается в жидкой фазе), слива жидкой фазы и плавления гидразина. Высокая степень очистки достигается за три-четыре цикла. Чтобы гидразин не загрязнялся водой и двуокисью углерода воздуха, очистку гидразина рекомендуется проводить в среде сухого азота.

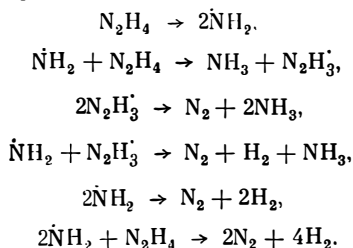
Низкотемпературные свойства гидразина улучшаются при добавлении 3—18% соляной кислоты и 3—30% гликолей; такое ракетное горючее имеет температуру кристаллизации до -49°C . Для улучшения низкотемпературных свойств и повышения плотности гидразина ракетного топлива рекомендуется вводить в его состав гидразиналканы. Так, 1,2-дигидразинэтан в количестве от 5 до 95% следует смешивать с безводным гидразином. Гидразин, содержащий 60% 1,2-дигидразинэтана, образует систему с температурой затвердевания около -33°C [190].

С целью получения жидкого ракетного топлива на основе гидразина с улучшенными низкотемпературными характеристиками (температура замерзания от -40 до -60°C) рекомендуется в состав топлива вводить 30—35% солянокислого метоксиламина [396], 10—25% нитрата метоксиламина либо 5—35% нитрата метоксиламина и до 20% воды [395], 15—25% перхлората

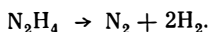
метоксиламина либо 20% метоксиламина и 14% воды [398]. Ракетное топливо, содержащее 24% гидразина, 45% метилгидразина и 31% нитрата гидразина, замерзает при температуре -44°C . Температуру замерзания гидразина можно понизить также добавками литийбромгидрида, циангидрида и тиоцианистого аммония [190].

Следует отметить, что гидразингидрат по низкотемпературным свойствам значительно превосходит гидразин. Введением азид гидразина можно понизить температуру кристаллизации гидразингидрата [399]. Температура плавления тройных эвтектик двойной смеси находится в области от -15 до -28°C , что дает возможность использовать азид гидразина для понижения температуры замерзания гидразина без ухудшения его свойства как ракетного топлива.

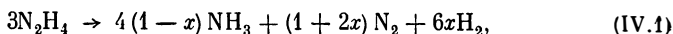
Применению гидразина в качестве ракетного топлива предшествовали исследования его разложения под действием различных факторов. Термическое разложение гидразина происходит при $250-310^{\circ}\text{C}$. При этом механизмы термического разложения и разложения со взрывом включают реакции с участием свободных радикалов [182, 190]:



Фотохимическое ($\lambda < 2400 \text{ \AA}$) разложение гидразина описывается уравнением



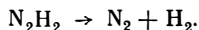
В этом случае образуется лишь небольшое количество аммиака. Если реакцию представить в общем виде [400]



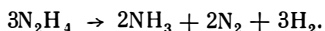
то при термическом разложении величина x составляет 0,06, а для фотохимического разложения колеблется в пределах 0,93—0,96 [182]:

Термическое, $250-310^{\circ}\text{C}$	0,06
На проволоке:	
платиновой, $205-530^{\circ}\text{C}$	0,17—0,44
вольфрамовой $360-500^{\circ}\text{C}$	0,18—0,30
Разложение со взрывом, вызванное искрой, 100°C	0,38
Фотосенсибилизированное, 2537 \AA	0,25
Фотохимическое	
$< 1990 \text{ \AA}$	0,43—0,76
$< 2400 \text{ \AA}$	0,93—0,96

Изучено разложение гидразина в присутствии различных катализаторов, содержащих иридий, никель, рутений, родий, платину, палладий, осмий или их смеси. Поскольку гидразин при высоких концентрациях и обычных температурах сильно ассоциирован, для каталитического разложения гидразина на тяжелых металлах представляется возможным такой механизм:



Для реакций разложения гидразина на платиновом катализаторе величина x равна 0,25. В результате разложения гидразина в контакте с никелем ($x = 0,5$) образуется большое количество газов, согласно уравнению



Механизм этого процесса включает образование тримера гидразина; возможны не только свободнорадикальные реакции, но и реакции на поверхности [182]. При температурах до 50° С скорость разложения гидразина невелика: при температуре кипения она составляет 0,01—0,1 % в сутки, а при 250° С достигает 10% в 1 мин. Ионы железа, меди, молибдена и хрома ускоряют разложение гидразина. Окислы этих металлов катализируют разложение гидразина более активно, чем ионы [190].

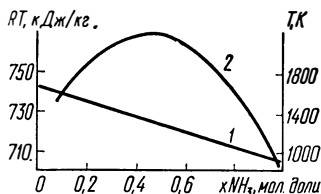
Катализаторы, способствующие разложению гидразина на аммиак, азот и водород, требуют повышенных температур. Обычно в качестве носителя для катализаторов разложения гидразина используется окись алюминия. Иридиевые катализаторы на окиси алюминия, содержащей 5 % BaO и 6 % SiO₂, испытаны в жидкостных ракетных двигателях при холодном запуске. Получены хорошие характеристики при разложении гидразина с использованием носителей, обработанных водой. На активность катализатора влияет количество жидкого гидразина (избыток гидразина снижает эффективность катализа), а также количество кислорода, адсорбированного на поверхности катализатора. Состав продуктов каталитического разложения гидразина зависит от времени контакта с катализатором, давления и массовой скорости потока на единицу площади поверхности катализатора [190]. Обычно гидразин разлагается с образованием аммиака и азота, впоследствии 30—40 % аммиака распадается на азот и водород [401]:



В зависимости от условий процесса диссоциация аммиака (IV.3) может быть неполной, тогда продукты разложения будут загрязнены аммиаком, что повлияет на параметры T , RT продуктов разложения (рис. 40) [510].

Гидразин или его смесь с гидразингидратом, предназначенные для использования в качестве унитарного топлива, подверга-

Рис. 40. Зависимость параметров T (1) и RT (2) продуктов разложения гидразина от мольной доли образовавшегося аммиака.

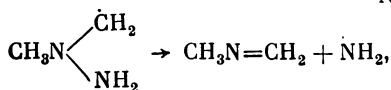
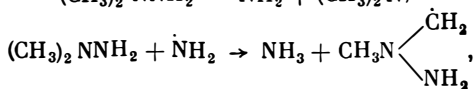
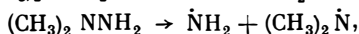


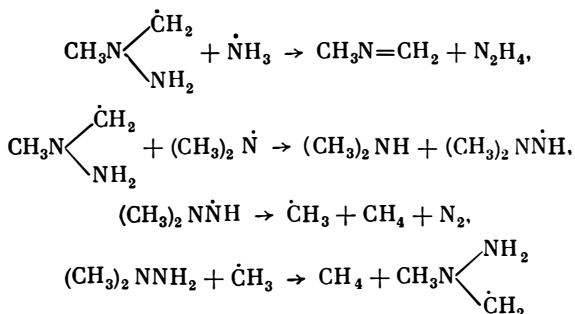
ются мгновенному разложению при контакте с катализаторами, состоящими из рения, молибдена, железа, никеля, меди, серебра, золота, иридия или рутения, нанесенных на высокопористые носители окислов алюминия, тория или цинка [402].

Для применения в жидкостных ракетных двигателях с каталитической камерой разложения разработан состав топлива с температурой вспышки ниже 25°C , состоящий из N_2H_4 (24,41—43,66%), CH_3NHNH_2 (4,38—35,04%) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (25,77—68,02%) [190]. Катализаторами разложения гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина могут служить активированный древесный уголь, силикагель и активированная окись алюминия, пропитанные окислителями (N_2O_4 , Cl_2 или POCl_3) в количестве примерно 30%. Нагрев адсорбента, обусловленный экзотермической реакцией, обеспечивает процесс непрерывного разложения топлива и после израсходования запаса окислителя [403].

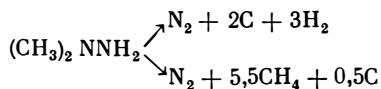
Метилгидразин. Бесцветная жидкость с запахом, характерным для алкиламинов с короткой алифатической цепочкой. В любых соотношениях смешивается с водой, гидразином, низкомолекулярными одноатомными спиртами и углеводородами. Метилгидразин имеет слабые щелочные свойства и является хорошим восстановителем, самовоспламеняется в контакте с сильными окислителями (фтором, трехфтористым хлором, четырехокисью азота, перекисью водорода и дымящей азотной кислотой); нечувствителен к удару и трению. По эксплуатационным свойствам топлива он занимает промежуточное положение между гидразином и 1,1-диметилгидразином.

1,1-Диметилгидразин. Бесцветная жидкость с резким неприятным запахом; хорошо смешивается с водой, нефтепродуктами, спиртами и большим количеством органических растворителей. 1,1-Диметилгидразин обладает хорошими низкотемпературными свойствами и используется в качестве унитарного ракетного горючего. При нагревании небольших количеств его в стеклянных капиллярах не отмечено разложения при температурах 220 и 228°C (в течение 30 мин). Термическое разложение 1,1-диметилгидразина в интервале температур $371\text{—}427^{\circ}\text{C}$ соответствует реакциям [182, 190]





Термическое разложение 1,1-диметилгидразина сопровождается образованием смолистых веществ, при разложении метилгидразинов может образовываться весьма токсичный цианистый водород [182]. Разработан процесс разложения 1,1-диметилгидразина в газовой фазе на платиновых катализаторах, нанесенных на асбест; начальная температура разложения 100—150° С. В качестве носителей катализатора кроме асбеста рекомендуется использовать окислы титана, циркония, алюминия, кремния и магния. При разложении 1,1-диметилгидразина возможны и такие реакции [400]:



Среди ракетных топлив гидразиновые горючие отличаются наиболее низкой химической стабильностью при хранении в резервуарах с доступом воздуха. При окислении метилгидразинов кислородом воздуха образуются диметиламин, вода, тетраметилтетразен $(\text{CH}_3)_2\text{NNNN}(\text{CH}_3)_2$, диметилнитрозамин, полиметилены и смолистые вещества. Из характеристики смолистых веществ (продуктов окисления 1,1-диметилгидразина) видно, что они представлены в основном димерами первичных продуктов окисления горючего. На скорость и глубину окисления 1,1-диметилгидразина влияют концентрация кислорода, температура, продолжительность окисления и катализаторы [190].

В качестве ракетного горючего рекомендованы разнообразные замещенные гидразина: алкиленгидразины (C_1 — C_6), глицерингидразин, дигидразиноацетонгидразон, 3-гидразино-2-оксипропильальдегидгидразон и гидразиноацетальдегидгидразон. Для повышения энергетических характеристик топлива добавляют 12—34% Ве, ВеН₂, АН₃. В предлагаемых образцах гидразиновых топлив сочетаются хорошие технологические свойства неотвержденной массы, высокие энергетические характеристики, механическая прочность и эластичность зарядов [404]. С целью улучшения вязкостных и физико-механических свойств и повышения удельного импульса в горючее вводят пластификаторы — гидрофильные полимеры (полиакриламид, поливинилстирол, ацетат- или ацетобутиратцеллюлозу, поливинилформаль, полиэтиленимин, полиэтилен-

глицерин, этиленполламин, метил-, оксиэтилен- и оксигеллюлозу, полиоксигэтилен, полиоксипропилен, полиакрилонитрил, модифицированный полиуретан, растворимые крахмал и целлюлозу). Весовое соотношение горючее — пластификатор колеблется от 15 : 1 до 1 : 3 [401—404].

Синтезированы высокоэнергетические горючие (2-пропенил-, 1,1-ди-(2-пропенил)- и 1-этил-1-(2-пропенил)гидразины), что обеспечивает получение высокого удельного импульса тяги при добавке HNO_3 , H_2O_2 , O_2 и N_2O_4 как окислителей. Эти горючие имеют малый период задержки воспламенения, низкую температуру кристаллизации (от -45 до -60°C) и по теплоте сгорания в 1,8—2,3 раза превосходят гидразин. Их можно применять в смесях с анилином и алифатическими углеводородами. В качестве высокоэнергетических ракетных горючих можно применять дигидразин-углеводороды (например, 1,2-дигидразинэтан), нитрогидразины и продукты взаимодействия алкилгидразинов с триметилалюминием [195].

Унитарное топливо стабильно при хранении. Оно представляет смесь гидразинов $\text{RR}'\text{NNH}_2$ и гидразинполигидродекарбонатов $(\text{RR}'\text{NNH}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}\text{X}_n$, где R и R' — H или низшие алкилы, X — OH или NH_2 , $n=0 \div 4$ [405]. При нагревании в течение нескольких часов при температуре 95 — 100°C такое топливо не разлагается; его можно хранить в емкостях, предназначенных для транспортировки и хранения гидразина. Топливо обладает высокой термической стабильностью, повышенными энергетическими характеристиками и может быть использовано в ракетных двигателях с добавкой небольших количеств окислителей (четырехокси азота, окиси фтора и др.). Для улучшения эксплуатационных характеристик в топливо можно добавлять депрессанты (сероводородную, цианистую и другие кислоты).

В качестве высокоэнергетического ракетного горючего предложена смесь полигидроборатов гидразина типа $(\text{RR}'\text{NNH}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ и $(\text{RR}'\text{NNH}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, где R и R' — водород или низшие алкилы, а содержание бора составляет 25—90% общей массы боросодержащего соединения. Такое горючее можно использовать в сочетании с окислителями: азотной кислотой, четырехокисью азота, окисью фтора и др. Это двухкомпонентное ракетное топливо обладает высоким удельным импульсом и теплотой сгорания, хорошими характеристиками воспламенения, а также достаточной стабильностью при хранении. Оно может применяться для жидкостных ракетных двигателей с добавкой 58—85% гидразина или в качестве высокоэнергетической компоненты твердых ракетных топлив [190].

Тетрадекагидроундекарбаты в смеси с солями гидразина используют как однокомпонентные ракетные топлива, обладающие высокой термической и окислительной стабильностью при хранении и эксплуатации [406]. *бис*-(Гидразин)- и *бис*-(метилгидразин) нонабораны-13 предлагаются в качестве высокоэнергетических го-

рючих компонент жидких и твердых ракетных топлив, имеющих высокую температуру сгорания и являющихся относительно безопасными при эксплуатации [407]. *бис*-(Гидразин)декабораны-12 общей формулы $(N_2H_xR_{4-x})_2B_{10}H_{12}$ (где R—H или низший алкил, $x=0\div 4$) также рекомендуются как высокоэффективное ракетное топливо [408].

Тетраалкилтетразены, *бис*-тетраформальтриазины, 2,5,8-тригидразино-три-(*s*-триазины) и алкилпроизводные пиперазина предложены в качестве ракетных горючих для жидкостных ракетных двигателей с улучшенными эксплуатационными свойствами [190]. Полиэтиленгидразин вводится в состав твердых ракетных топлив с целью повышения скорости сгорания. При этом в топливо совместно с полиэтиленгидразином добавляют также мелкодисперсные порошки алюминия, марганца, цинка, гафния, бериллия, бора и титана [409]. Смешением полиэтиленгидразина с триаминогуанидинонаборгидразидом-14, дигидразинопергидродекаборатом, моногидразинатом или дигидразинатом получают твердые топлива, обеспечивающие воспламенение и полное сгорание в условиях глубокого вакуума, характерного для космических полетов [410].

Гели. Гелеобразные* ракетные топлива по агрегатному состоянию занимают промежуточное положение между жидкими и твердыми топливами и могут иметь различную вязкость. Общим для этих топлив является наличие гелеобразной основы, представляющей собой низкомолекулярные полимеры, тяжелые углеводороды, спирты или структурированные коллоидные дисперсии гелеобразователя в жидкой дисперсионной среде. Гелеобразная основа может использоваться как в свободном виде с целью улучшения эксплуатационных характеристик жидких топлив, так и в качестве носителя порошкообразного компонента (высокоэнергетических металлов и их гидридов, неорганических окислителей, катализаторов, технологических добавок) [411]. Гелеобразные ракетные топлива по сравнению с жидкими и твердыми обладают меньшей токсичностью и пожароопасностью, более низкой коррозионной агрессивностью, что облегчает их хранение и транспортировку.

Гелеобразные гидразиновые топлива, полученные на основе гидразина и его замещенных, различают по типам загустителей и эмульгаторов. Одной из проблем при создании гетерогенных топлив на основе гидразина является механическая стабилизация суспензированной фазы и ее химическая совместимость с жидким носителем. Кроме того, гидразиновые компоненты термодинамически нестойки и склонны к разложению с образованием газообразных продуктов. Обычно малые скорости разложения гид-

* В литературе нет общепринятого термина для рассматриваемых топлив. Наряду с термином «гелеобразные» употребляются и такие названия: полужидкие, полутвердые, пластичные, суспензионные, желеобразные, тиксотропные, загущенные или желатинизированные, пастообразные, неотвержденные и т. д. [411, 412].

разинов не приводят к значительным потерям топлива, однако вызывают изменения удельного объема и реологических свойств гетерогенной системы.

Химическая стабильность гетерогенных гелей на основе гидразина, содержащих бериллий и AlH_3 , наиболее эффективно обеспечивается пассивированием частиц наполнителя. Диспергированием частиц бериллия в смеси насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 85 %-ной H_3PO_4 либо водного раствора H_3PO_4 и CrO_3 получают хромосодержащие покрытия с высокой стойкостью к коррозии. С целью получения однородной тиксотропной суспензии AlH_3 в гидразине и предотвращения каталитического разложения гидразина с выделением газообразных продуктов при хранении топлива предлагается частицы AlH_3 покрывать пленкой полиуретилена; такое топливо сохраняет стабильность в течение 93 суток [413]. Для повышения устойчивости гелей гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина и их смесей в условиях больших перегрузок, вибраций и высоких температур используется оксиэтилцеллюлоза или ацетилцеллюлоза. Синтезировано гелеобразное топливо смешением гидразина и его алкилпроизводных с желатинизирующими добавками (0,25—3 %) гидрофильных соединений (арабийской камеди, траганта, экстракта из ирландского мха, смолы карая, масла зерен белой акации, метилцеллюлозы или полимеров галактозы и ментозы) при комнатной температуре. Предложено эмульсионное горючее, основными компонентами которого являются метил-, этил- и 1,1-диметилгидразин в количестве 85—95 %, парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. В качестве эмульгаторов применяются оксиалкилированные спирты, фенолы, кислоты, простые и сложные эфиры (0,05—5 об. %). Такое топливо стабильно при температуре 10—15° С в течение нескольких недель [182, 190, 400, 401].

Гели на основе загущенного гидразина и его замещенных используются в качестве высококипящих компонентов ракетных топлив. Введение добавок бериллия, бора, алюминия и некоторых их гидридов значительно увеличивает плотность и теоретический удельный импульс гидразиновых гетерогенных топлив. Так, удельный импульс композиции топлива $\text{N}_2\text{H}_4\text{—N}_2\text{O}_4$ при введении присадок бериллия и алюминия повышается примерно на 12 и 4 % соответственно. Прирост удельного импульса тяги отмечен и для других систем (табл. 60) [412].

Одним из первых гетерогенных топлив на основе гидразина является алюминизин, содержащий 66,5 % гидразина, 33 % алюминия и 0,5 % модифицированной полиакриловой кислоты (табл. 61) [412]. Алюминизин устойчиво сгорает в серийном жидкостном ракетном двигателе; истечение топлива при нормальной температуре и перегрузках 3—6 g не сопровождается осаждением металла. Однако при использовании других гелеобразователей увеличение температуры свыше 43,3° С вызывает разжижение геля, выпадение металлического осадка и в некоторых случаях — химические

Теоретический удельный импульс гетерогенных топлив на основе гидразина

Горючее	Окислитель	Степень расширения	Удельный импульс, с
N_2H_4	N_2O_4	70 : 1	292
N_2H_4 —BeH ₂	N_2O_4	70 : 1	346
N_2H_4 —AlH ₃	N_2O_4	70 : 1	218
N_2H_4 —Al	N_2O_4	70 : 1	303
N_2H_4 —В	N_2O_4	70 : 1	296
N_2H_4 —14% Ве	N_2O_4	68 : 1	326
N_2H_4 —18% Ве	H_2O_2	68 : 1	336
N_2H_4 —15,5 Ве	HNO_3	68 : 1	323
N_2H_4 —8,5% Ве	ClF_3	68 : 1	305
N_2H_4 —15,5 Ве	$O_{2(ж)}$	68 : 1	338
N_2H_4 —8% Ве	$F_{2(ж)}$	68 : 1	368

Таблица 61

Свойства безводного гидразина и алюминизина

Свойство	Гидразин	Алюминизин
Плотность, г/см ³	1,008	1,27
Вязкость, Па·с	$0,97 \cdot 10^{-3}$	45
Предельное напряжение сдвига, Н/см ²	0	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Температура замерзания, °С	1,5	-2,3

реакции в топливе. Стабильность алюминизина сохраняется в течение пяти лет. Недостатком его является чувствительность геля к двуокиси углерода, что затрудняет эксплуатацию топлива.

Для загущения гидразиновых топлив применяются эфиры жирных кислот (например, моно-, ди- и триолеаты сорбитана, виниловые эфиры янтарной и себаценовой кислот), производные целлюлозы (карбоксиметил-, окси- и этилцеллюлоза), поликриловые кислоты, полиакриламид, коллоидный SiO_2 (табл. 62). Кроме того, в качестве гелеобразующих добавок используют ацетиленовую сажу и каучуки. Необходимо отметить, что гидразиновые гели, образованные модифицированной акриловой кислотой при загущении гидразина очень чувствительны к влиянию примесей. Например, контакт топлива с двуокисью углерода воздуха приводит к разрушению геля [412].

При определенных соотношениях гидразина, натрийкарбоксиметилцеллюлозы и антимоилкалийтартрата возможен переход от гидразиновых гелей к композициям твердого ракетного топлива [420]. Так, для получения твердого ракетного топлива смешивают

Составы гелеобразных топлив на основе гидразина и его замещенных

Дисперсионная среда	Гелеобразователь	Наполнитель	Эксплуатационные характеристики	Литература
Гидразин	Сложные эфиры жирной кислоты	—	—	[412]
	Полиакрилат или полиметилакрилат с молекулярной массой 400—500 тыс.	10—40% Al или Be	Стабильность в течение 7 суток. Вязкость композиции из 33% Al и 0,5% гелеобразователя равна 30 Па·с	[412]
	0,1—10% соли щелочного металла или аммониевой соли полиакрилата или полиметакрилата	—	—	[412]
	0,75% производных полиакриловой кислоты	20—35% пассивированного Be	Высокая химическая стабильность	[412]
	0,7% полиакриловой кислоты, сшивкой с 0,24% дивинилбензола	До 60% легких металлов	Вязкость ~0,02 Па·с	[412]
	Смесь натрийкарбосиметилцеллюлозы и автимионилтартрата	—	Время гелеобразования 12 ч	[412]
	Смесь 5% ацетилцеллюлозы и 1% оксиэтилцеллюлозы	—	Стабильность при температурах до 74°С	[412]
40—70% гидразина	2% гетерополисахарида анионного типа (продукт ферментации сахаров, состоящий в основном из глюкозы, маннозы. Молекулярная масса соединения равна нескольким миллионам)	—	Вязкость геля 94 Па·с	[414]
	1% ацетата алюминия	30—60% Zr	—	[412]

Метилгидразин	1—3% оксиметилцеллюлозы с содержанием 27,5—31,5% метоксильных групп или оксипропилметилцеллюлозы с содержанием 28—30% метоксильных и 4—12% пропоксильных, или 19—24% метоксильных и 4—12% пропоксильных групп	20—70% порошка Al, Mg, B, Be, Pb, AlH ₃ , PbH ₂ , ZrH ₂ с диаметром частиц 0,8—40 мкм	—	[415]
Смесь гидразина и метилгидразина	6% SiO ₂ и 1% оксиэтилцеллюлозы	—	Стабильность при температурах от —65 до +75° C	[412]
	До 10% полиизобутилена, полибутилена с концевыми карбоксильными группами, пальмитат и стеарат цинка и другие смешанные мыла	—	—	[412]
Смесь 14% гидразина и 86% метилгидразина	6% коллоидного SiO ₂ и 1,5% гидроксиэтилцеллюлозы	50—60% Al	Стабильность при температурах от —53 до +73° C	[412]
Гидразин и его замещенные	До 10% четвертичных аммониевых солей полиакриловой кислоты	До 60% Al или Be	Стабильность при температурах от —54 до +110° C	[412]
Гидразин и его замещенные	1—10% полиоксиметилена с диаметром волокон <0,05 мкм при соотношении длины к диаметру не менее 10	—	4% гель стабилен в течение примерно 1 месяца	[412]
60—65% гидразина или его алкилзамещенных	0,1—0,3% полиакриламида или карбоксиметилцеллюлозы; 0,1—31% целлюлозы, асбеста или стекла (0,05—0,2 мкм)	10—50% Al, Be, Mg, B или карбида бора (сферические микрочастицы размером 0,03—0,15 мкм)	—	[416]

Дисперсионная среда	Гелеобразователь	Наполнитель	Эксплуатационные характеристики	Литература
Смесь гидразина и гидразиннитрата	Полисахарид галактоманната или сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида	15—17% мелкодисперсных Be, Mg, Al, Zr, Hf, их сплавов и смесей	Композиция содержит модификатор скорости горения C_2O_3 или метоксиполиэтиленгликоль. Кислородный коэффициент композиции 0,94—1,50 г-атом	[417]
Смесь 40—86% гидразина, 20—60% 1,1-диметилгидразина	0,5—5,0% эфира гидроксипропилцеллюлозы	70—90% Al, Be, B	Вязкость композиции из 31,3% N_2H_4 , 31,3% $(CH_2)_2NNH_2$, 30% Al, 1,4% гелеобразователя равна 39 Па·с	[412]
Смесь гидразина, метилгидразина и гидразиннитрата	До 5% полимера, содержащего маннозу, глюкозу, глюконат калия и ацетил в примерном соотношении 2:1:1:1	До 80% Al, Mg, B, Be, Ti, ZrH_2	Стабильность при температурах от -53 до $+73^\circ C$	[418]
Смесь гидразина, метилгидразина, 1,1-диметилгидразина и гидразиннитрата	3—6% коллоидного SiO_2 , карбоксиметилцеллюлозы, ацетатцеллюлозы или их смеси (до 3—6%)	Порошок Be, Al или их смеси с диаметром частиц ≤ 40 мкм. Нитроглицерин в соотношении 3,5:1 к Be или 1,76:1 к Al	—	[419]

85—90% гидразина, 9—12% натрийкарбосиметилцеллюлозы, 1—4% антимонокалийтартрата и гомогенную смесь отверждают примерно при 20°С в течение 24 ч. Разработанные композиции эффективны в качестве горючего для гибридных ракетных двигателей. Эффективными гелеобразователями для гидразиновых топлив являются четвертичные аммониевые соли полиакриловой кислоты: тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил- или тетрабутил-аммонийполиакрилат. В состав гетерогенных гелеобразных монотоплив вводят композиции, содержащие 50—75% окислителя (перхлората аммония, нитрата аммония и нитрата гидразина), около 15% высокоэнергетических добавок (Al, Mg, Be, B, Li и их смесей), до 5% загустителя (солей высокомолекулярных кислот или SiO₂), добавки поверхностноактивных веществ и катализаторы горения.

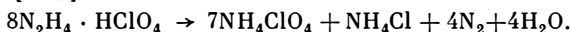
Гелеобразные топлива с жидким кислородом или фтором в качестве окислителя состоят на 10—60% из горючих связующих с температурой плавления 30—125°С (парафинов, нафталинов, воска, полиэтилена с молекулярной массой 4000—8000, галоген- и нитрозамещенных углеводородов, стеариновой кислоты и др.). В состав такого топлива вводится также 40—90% высокоэнергетических добавок (Mg, Ti, Li, Al, B, Be или их карбидов и некоторых гидридов), 0—20% высокоэнергетического окислителя (тринитротриметилентриамин, тринитротолуола, нитритов аммония, динитрата гидразина, пикриновой кислоты, нитроглицерина и др.) [412].

Рекомендуется к эксплуатации унитарное гелеобразное топливо с содержанием 77—95% окислителя, 5—23% твердого и жидкого горючего и около 1% гелеобразователя и поверхностно-активных веществ. В качестве окислителей применяются перхлораты аммония или гидразина, диперхлорат гидразина, дигидразиннитроформ и их смеси, в качестве твердого горючего — алюминий, бериллий, бор, их гидриды и смеси. Дисперсионной средой являются углеводороды (нонан или 2,2,8-триметилгексан), загустителем — три-(монобутил-2-тиадодецин) фосфат аммония. В качестве поверхностно-активных веществ использованы производные сорбиновой и олеиновой кислот. Для увеличения удельного импульса тяги в гидразине растворяют NH₄ClO₃ или NH₄NO₃ с добавкой 2—3% гелеобразователя и 10—25% порошкообразного алюминия. Аналогичная композиция монотоплива включает гидразин, нитрат гидразина, загуститель (образующий устойчивый гель гидразина в присутствии нитрата гидразина) и мелкодисперсные бериллий, алюминий, магний, цирконий, гафний, их сплавы, смеси и гидриды [412]. Гетерогенные монотоплива на гелеобразной основе обладают более высоким удельным импульсом, чем унитарные жидкие. Они обладают такими преимуществами по сравнению с твердыми топливами, как возможность заправки на старте и сравнительно простое регулирование модуля тяги. Создание новых гелеобразных топлив и комбинирование их с современными окислите-

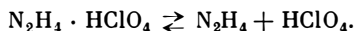
лями позволяет уменьшить размеры крупных ракет-носителей почти на 60% [421].

Ниже изложены некоторые свойства гидразинсодержащих соединений, применяемых в качестве окислителей в ракетных топливах (табл. 63) [182].

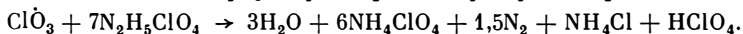
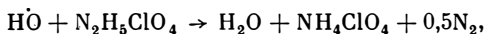
Моноперхлорат гидразина ($N_2H_4 \cdot HClO_4$) впервые получен прибавлением 48% раствора $HClO_4$ в гидразингидрат до pH 3,2. Моноперхлорат гидразина может образовывать стабильный до температуры 60,5° С полугидрат $N_2H_4 \cdot HClO_4 \cdot 1/2 H_2O$, сушкой которого в вакууме при 70—80° С получают безводную соль с температурой плавления 140—143° С [422]. Выше температуры плавления происходит разложение моноперхлората гидразина по суммарному уравнению [423]



Первая стадия разложения заключается в диссоциации моноперхлората гидразина с образованием свободной хлорной кислоты и гидразина:



Последующая стадия разложения $HClO_4$ в паровой фазе определяет скорость суммарной реакции. Промежуточные продукты $\dot{H}O$ и $Cl\dot{O}_3$, образующиеся при разложении $HClO_4$, реагируют с моноперхлоратом гидразина:



Процесс разложения моноперхлората гидразина описывается кинетическим соотношением [423]

$$-\frac{dn}{dt} = [N_2H_4 \cdot HClO_4] (k_1 [\dot{H}O] + k_2 [Cl\dot{O}_3] + \dots + k_i [O_i]),$$

которое показывает, что скорость газовой выделенной должна увеличиваться до тех пор, пока концентрации всех окислительных продуктов не достигнут стационарных значений. По истечении этого времени (t_i) концентрация промежуточных продуктов остается постоянной и зависит от давления моноперхлората гидразина, определяемого температурой эксперимента. Затем скорость сохраняется постоянной до тех пор, пока весь моноперхлорат гидразина не разложится.

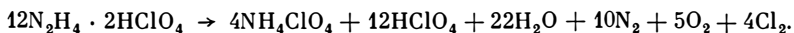
Моноперхлорат гидразина может детонировать от трения или удара. По чувствительности к удару он сравним с инициирующими взрывчатыми веществами; для взрыва тонкоизмельченного моноперхлората гидразина достаточно усилие менее 2,5 кгс/см². Он быстро воспламеняется электрозапалом из нихромовой проволоки [182]. Для снижения чувствительности к механическим воздействиям при производстве твердых ракетных топлив рекомендуется готовить эвтектические смеси моноперхлората гидразина с перхлоратом лития в соотношении от 1 : 1 до 1 : 2 в инертном растворителе [424, 425].

Свойства ракетных гидразинсодержащих окислителей

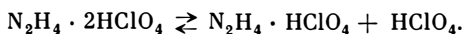
Свойство	N_2F_4	$N_2H_4 \cdot HClO_4$	$N_2H_4 \cdot 2HClO_4$	$N_2H_4 \cdot HNO_3$	$N_2H_4 \cdot 2HNO_3$	$N_2H_4 \cdot HC(NO_2)_3$
Молекулярная масса	104,016	132,513	232,978	95,064	157,080	183,091
Плотность при 25° С, г/см ³	1,140	1,939	2,200	1,685	—	1,860
Температура плавления, °С	—	137,00	—	70,71	104,00	123,00 (с разл.)
Температура затвердевания, °С	-168	—	—	—	—	—
Температура кипения, °С	-23	—	—	—	—	—
Температура разложения, °С	—	145	170	>180	80	—
Критическая температура, °С	-36	—	—	—	—	—
Критическое давление, атм	77	—	—	—	—	—
Энергия активации термического разложения, ккал/моль	—	—	21,0	36,5—40,5	—	26,0
Теплота образования при 25° С, ккал/моль	-3,90	42,50	-70,10	-59,00	-111,00	-17,20
Теплота испарения, ккал/моль	3,170	—	—	—	—	—
Теплота диссоциации, ккал/моль	—	—	-37	—	—	—
Чувствительность к удару, кгс/см ²	—	<2,5	—	10,0—50,0	—	35,0—45,0
Температура самовоспламенения, °С (через 5 с)	—	—	—	—	—	165
Содержание кислорода, мас. %	—	48,30	54,90	50,49	61,12	52,43

Диперхлорат гидразина ($N_2H_4 \cdot 2HClO_4$) представляет собой белый кристаллический порошок с содержанием основного вещества выше 99%. В качестве основных примесей диперхлорат содержит 0,15—0,42% моноперхлората и 0,04—0,22% свободной хлорной кислоты. Диперхлорат гидразина чувствителен к удару и тепловым воздействиям. Он воспламеняется при нагревании до температуры выше 100° С через различные промежутки времени в зависимости от размера частиц и степени чистоты [422].

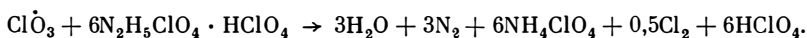
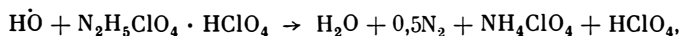
Реакция термического разложения диперхлората гидразина в изолированной системе характеризуется индукционным периодом, в конце которого реакция очень резко ускоряется и происходит полное разложение вещества [423]:



На первой стадии реакции разложения образуется моноперхлорат гидразина и хлорная кислота:



Следующая (автокаталитическая) реакция разложения хлорной кислоты определяет скорость суммарного процесса. Энергия активации термического разложения диперхлората гидразина при 100—150° С равна 23,5 ккал/моль. При термическом разложении диперхлората гидразина возможно образование ClO_2 , ClO_4 , Cl_2O_6 и Cl_2O_7 , которые окисляют гидразиновый фрагмент до аммиака с выделением хлорной кислоты. Промежуточные продукты $\dot{H}O$ и $Cl\dot{O}_3$, образовавшиеся при термическом разложении, могут взаимодействовать с исходным диперхлоратом гидразина [423]:



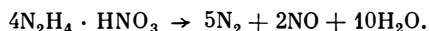
С целью улучшения эксплуатационных характеристик (уменьшения чувствительности к механическим и тепловым воздействиям) диперхлорат гидразина сокристаллизуют с этилендиаминтетрауксусной кислотой [426].

Тетраперхлорат гидразиндиаммония $(NH_4)_2N_2H_6(ClO_4)_4$ является высокоэффективным окислителем, обеспечивающим большую стабильность характеристик твердых ракетных топлив. Он менее гигроскопичен, чем другие перхлораты гидразина. Твердое ракетное топливо, содержащее 67% тетраперхлората гидразиндиаммония, 16% углеводородного связующего и 16—20% алюминия, обладает высокими эксплуатационными характеристиками [426].

Мононитрат гидразина ($N_2H_4 \cdot HNO_3$) существует в двух кристаллических формах. При кристаллизации мононитрата гидразина из водных растворов при комнатной температуре образуется устойчивая α -форма с температурой плавления 70,7° С. При температуре 140° С α -форма испаряется без разложения, при нагревании в вакууме разлагается при 200° С. β -Форма присуща охлажденному концентрированному раствору мононитрата гидразина

и представляет собой шелковистые игольчатые кристаллы с температурой плавления 62°C . При комнатной температуре β -форма переходит в более устойчивую α -форму.

Разложение мононитрата гидразина описывается уравнением [182]



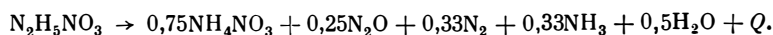
Скорость разложения на воздухе в интервале температур $188,7$ — $220,4^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении описывается либо уравнением Аррениуса

$$k = 10^{12,17} \cdot e^{-38100RT},$$

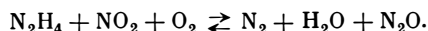
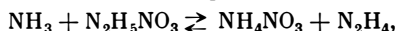
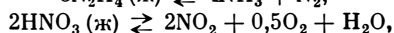
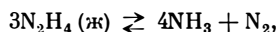
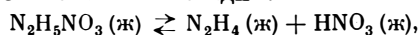
либо уравнением Эйринга

$$k = 10^{9,949T} \cdot e^{-38100RT}.$$

В интервале температур от 0 до 211°C (если пренебречь разностью теплот плавления NH_4NO_3 и $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$) уравнение термического разложения мононитрата гидразина приобретает следующий вид [427]:



Оно складывается из нескольких стадий:



Первая стадия представляет равновесную диссоциацию, характерную для термического разложения солей аммония. Выделившийся гидразин распадается на аммиак и азот, а азотная кислота — на двуокись азота, воду и кислород. Скорость общего процесса термического разложения мононитрата гидразина определяется суммарной реакцией распада гидразина и азотной кислоты.

Мононитрат гидразина горит на воздухе и взрывается в замкнутом объеме. В концентрированной серной кислоте разлагается с образованием окислов азота, а при его нагревании с разбавленной серной кислотой образуется азотоводородная кислота. Мононитрат гидразина воспламеняется при соприкосновении с такими окислителями, как перманганаты, хроматы и перекиси. В расплавленном виде он энергично реагирует с тонкоизмельченными медью и цинком, разлагаясь с возникновением пламени. Мононитрат гидразина устойчив к трению, чувствительность к удару равна 40 — 50 кгс/см².

Исследовано влияние давления (20 — 130 атм) и начальной температуры (20 — 65°C) на скорость горения мононитрата гидразина и распределение температур в зоне горения [428]. Добавки KNO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 и KCl значительно увеличивают скорость горения, но почти не влияют на нижний предел устойчивого горения. При низких давлениях разница в ускоряющем действии добавок нит-

ратов и хлоридов щелочных металлов менее заметна, чем при высоких. Обсуждаются механизмы горения и действия добавок.

Мононитрат гидразина вводится в состав жидких ракетных топлив на основе гидразина и его метилзамещенных с целью понижения температуры застывания топлива. Он связывает свободную воду и одновременно повышает удельную тягу топлива; продукты сгорания имеют низкую молекулярную массу. Оптимальные вязкостные, низкотемпературные и энергетические характеристики обеспечиваются композициями, содержащие до 23% гидразина, 45% метил-, 1,2-диметил- и 1,1-диметилгидразина, остальное — $N_2H_5NO_3$, NH_4NO_3 , NH_4ClO_4 и $C(NO_2)_4$ [429].

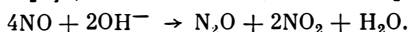
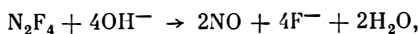
Динитрат гидразина ($N_2H_4 \cdot 2HNO_3$) при быстром нагревании плавится при температуре 103—104° С. Он менее стабилен, чем мононитрат, и медленно разлагается, минуя стадию плавления с образованием в качестве одного из продуктов реакции азотовой кислоты [182].

Нитроформат гидразина $N_2H_4 \cdot HC(NO_2)_3$ — твердое вещество оранжево-желтого цвета; физические свойства его приведены в табл. 62. Температура самовоспламенения (через 5 с) равна 165° С, чувствительность к удару — 35—45 кгс/см². Нитроформат гидразина стабилен в вакууме до 75° С в течение 72 ч, при температуре выше 75° С происходит частичное разложение. Предложено ракетное топливо, состоящее из 50—70% нитроформата гидразина в качестве окислителя, 5—25% связующего (полибутиленов, гидрированных полибутадиенов или гидрированных полиизопренов с концевыми гидроксильными группами), 1,5—20% Al и отвердителя (полиизоцианата, полиметилendiизоцианата с соотношением NCO/OH примерно 0,95—1,3) [430]. Твердое ракетное топливо, содержащее нитроформат гидразина в сочетании с полибутадиеном с концевыми карбоксильными группами, длительное время сохраняет свою эластичность при введении добавок нитрогуанидина [431]. Высокоимпульсное, химически стабильное при производстве и хранении твердое ракетное топливо, отверждаемое при 20° С, получают при смешивании 20—38% нитроформата гидразина, 5—35% AlH_3 и 30—60% пластифицированной нитроцеллюлозы [432].

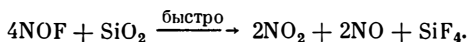
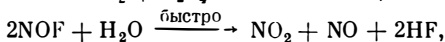
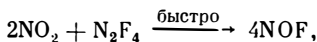
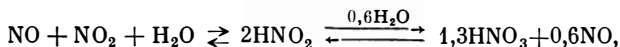
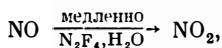
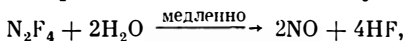
Гидразиназиды предлагаются использовать в качестве окислителей новых высокоэнергетических твердых ракетных топлив, содержащих в качестве горючего компонента бор, твердые боргидриды, комплексы боргидридов и аммонийные соли боргидридов [433].

Тетрафторгидразин (N_2F_4) бесцветен в газообразном состоянии, в твердом — окрашен в белый цвет. Имеет неприятный запах. Физические свойства N_2F_4 приведены в табл. 63. При поджигании накаленной нитью N_2F_4 полностью диссоциирует на NF_3 и N_2 [182]. При комнатной температуре он медленно реагирует с воздухом и водой, но не взаимодействует с растворами щелочей; при температуре 133° С быстро разрушается, находясь в контакте с кислотами, нейтральными и основными растворами.

При щелочном гидролизе N_2F_4 образуется главным образом закись азота [434]:



При взаимодействии N_2F_4 с водой или водными растворами HCl кроме окиси азота выделяется значительное количество азота. Исследование кинетики системы $N_2F_4-H_2O$ указывает на сложный механизм гидролиза. При этом возможны следующие реакции:



Тетрафторгидразин легко взаимодействует с двуокисью азота с образованием NOF , который быстро гидролизуеться или реагирует со стеклом, регенерируя таким образом двуокись азота. Увеличение кислотности способствует более высоким концентрациям свободной окиси азота путем сдвига равновесия влево [434].

Топливные элементы на основе гидразина

Электрохимические источники тока, вырабатывающие электроэнергию при непрерывном расходовании химических реагентов—топлива и окислителя, представляют большой интерес в связи с перспективностью применения их в различных областях современной техники [435, 436]. Они получили название топливных элементов, которое, однако, не характеризует тип или работу устройства. Более правильным было бы называть их топливной батареей непрерывного действия или гальваническим двигателем внутреннего сгорания [437]. Иногда топливный элемент называют электрохимическим генератором.

По сравнению с известными тепловыми двигателями (например, двигателями внутреннего сгорания) топливные элементы обладают рядом неоспоримых преимуществ. Во-первых, процесс электрохимического превращения энергии в топливном элементе происходит при постоянной температуре; такая непрерывная изотермическая работа предопределяет исключительно высокий к. п. д. (табл. 64) [437]. Во-вторых, в отличие от обычных химических источников тока, в которых практически применяют только твердые компоненты реакции (металлы и окислы металлов), в топливных элементах используют жидкие или газообразные виды топлива, что способствует расширению класса веществ — участников

Коэффициент полезного действия различных преобразователей энергии

Тип преобразователя	Преобразование энергии	К. п. д., %
Топливные элементы	Химическая → электрическая	65—80
Дизельный двигатель	Тепловая → механическая	27—38
Бензиновый двигатель	Тепловая → механическая	15—24
Паровая турбина	Тепловая → механическая	25—29
Паровая машина	Тепловая → механическая	10—18
Термоэлектрические устройства	Световая → электрическая	6—14

электрохимического превращения. Большим достоинством топливных элементов является не только возможность применения в них дешевых видов топлива, но и относительная простота их конструкции по сравнению с дорогостоящим и сложным оборудованием тепловых двигателей (котлов, турбин, двигателей внутреннего сгорания). В-третьих, топливные элементы обладают высокой надежностью и простотой эксплуатации, в связи с чем уменьшается потребность в техническом обслуживании. При работе топливных элементов уровень шумоизлучения сводится к нулю. И, наконец, в процессе эксплуатации топливных элементов не выделяются токсичные вещества, а газообразные или жидкие продукты электрохимического окисления легко удаляются из зоны реакции [438]. Все это выгодно отличает топливные элементы от известных тепловых двигателей и открывает широкие возможности применения их в качестве энергетических силовых установок на транспортных средствах различного назначения (судах, подводных лодках, самоходных батискафах, автомобилях и мотоциклах) [437, 439].

Применение двигателей с электрохимическими генераторами на автотранспорте создало бы определенные эксплуатационные удобства. Но этому пока препятствует их большая удельная масса. Однако применение электрохимических генераторов может быть оправдано в специфических условиях городского автотранспорта [439].

Топливные элементы в блоках энергопитания аппаратуры искусственных спутников Земли и космических ракет позволяют благодаря их высокому к. п. д. снизить удельный расход топлива и окислителя. Топливные элементы имеют не только небольшую массу и габариты по сравнению с другими источниками питания, но и обладают повышенной надежностью.

Еще в 1956 г. было показано [440], что в топливных элементах можно непосредственно без каталитической конверсии в газовую смесь использовать жидкое топливо, если оно растворимо в воде (гидразин, метанол, этиленгликоль, пропан, бутан, октан). Электро-

Удельная характеристика (кг/кВт) важнейших низкотемпературных топливных элементов (диапазон рабочих температур 32—149° С)

Топливо	Окислитель	При длительной работе	В пиковом режиме	Топливо	Окислитель	При длительной работе	В пиковом режиме
Водород	Кислород	20—25	10—15	Метанол	Кислород	5—60	30
	Воздух	25—35	13—18		Воздух	70—80	35—40
Гидразин	Кислород	20—25*	10—12	Пропан	Кислород	80—100	—
	Воздух	25—35	12—15		Воздух	100—120	—

* В работе [441] приводятся технические характеристики гидразин-кислородного топливного элемента последних лет: (С, Ag) O₂ | KOH, H₂O | N₂H₄ (Ni), удельная мощность 30—60 Вт/кг, в. д. с. 1,1 В, ресурс работы 1000—3000 ч.

химическое топливо по убывающей реакционной способности располагается в следующий ряд: водород > гидразин > спирты, альдегиды > окись углерода > пропан > метан > уголь. Водород, естественно, является наиболее активным топливом, поскольку он ионизируется прямым электрохимическим путем. Гидразин также относится к электрохимически активным топливам; при этом топливный электрод работает как прямой водородный электрод. Гидразин обладает наибольшей реакционной способностью по сравнению с указанными видами топлива и не уступает водороду в водород-кислородных и водород-воздушных топливных элементах (табл. 65) [439].

Топливный элемент работает по аналогии с обычной аккумуляторной батареей. Он состоит из топливного (—) и окислительного (+) электродов, пространство между которыми заполнено ионопроводящим электролитом (рис. 41). Электроэнергия в топливном элементе вырабатывается в результате гальванической реакции. Отличие топливного элемента от аккумуляторной батареи заключается в том, что он может непрерывно снабжаться топливом из внешнего источника, причем его электроды не расходуются. В этом отношении топливный элемент подобен двигателю внутреннего сгорания. В отличие от аккумуляторов, топливные элементы не боятся короткого замыкания, что очень важно для пускового режима. Гидразиновые топливные элементы работают* при относительно низких температурах и используют

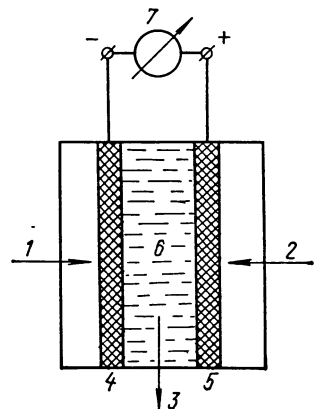
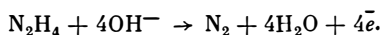


Рис. 41. Схема топливного элемента:

1 — топливо; 2 — окислитель; 3 — отработанные продукты; 4 — анод; 5 — катод; 6 — электролит; 7 — гальванометр.

недефицитное топливо. Гидразин является очень удобным в эксплуатации энергоносителем, устраняющим главный недостаток водород-кислородного элемента — необходимость применения сложного и опасного метода накопления и хранения топлива под давлением [437].

Гидразин-воздушный (гидразин-кислородный) топливный элемент состоит из двух электродов, погруженных в раствор электролита (щелочи) (см. рис. 41) [429]. Гидразин растворяется непосредственно в электролите, поэтому используется анод сплошной, а катод — пористый. Конструирование гидразиновых топливных элементов осложнялось восстанавливающим действием гидразина на катод, через который подается кислород. Впоследствии катодное пространство было отделено от гидразина пористой перегородкой-диафрагмой, непроницаемой для N_2H_4 , что несколько увеличило внутреннее сопротивление элемента. Электрическая энергия в гидразин-воздушных и гидразин-кислородных топливных элементах вырабатывается за счет протекания на аноде следующей реакции [437, 422—444]:

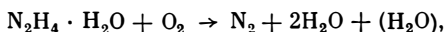


Азот, выделяющийся в процессе реакции, удаляется через сепаратор. Через катод подается кислород, который постепенно адсорбируется на его внутренней поверхности. Адсорбированный кислород взаимодействует с поступающими из внешней цепи электронами и водой электролита:



Цикл завершается диффузией ионов OH^- через пористую перегородку катода к топливному электроду. Теоретическая э. д. с. гидразин-воздушного топливного элемента при температуре $25^\circ C$ и нормальном давлении составляет 1,57 В.

Безводный гидразин в гидразиновом топливном элементе можно заменить на 85%-ный гидразингидрат [445]. Электролитом служат растворы KOH или $NaOH$, в качестве окислителя рекомендуется использовать кислород:



где (H_2O) — вода, содержащаяся в исходном гидразингидрате. Описана гидразин-воздушная топливная ячейка мощностью 100 Вт, работающая на 2%-ном гидразингидрате и 30%-ном KOH [446]. Воздух подается в ячейку воздуходувкой высокой производительности (около 320 л/мин) с целью максимально возможного удаления образующейся воды.

В гидразиновых топливных элементах в качестве окислителя можно использовать перекись водорода. Такие гидразин-перекись-водородные элементы используются для подводных судов. Топливные элементы $N_2H_4-H_2O_2$ объединяют в модули, а модули соединяют в батареи мощностью до 100 кВт [447—449]. Для подавления побочных реакций (выделение NH_3 , H_2), приводящих к окислению

гидразина, рекомендуется подбирать соответствующие катализаторы процесса (например, электроосажденный кобальт) [448].

Контроль за концентрацией гидразина в электролите топливного элемента осуществляется с помощью датчика, электроды которого контактируют с гидразин-щелочным электролитом топливного элемента [450, 451]. Катодом датчика является воздушный или окиснометаллический электрод химических источников тока, например окисносеребряный или окисноникелевый. Величина э. д. с. датчика зависит от концентрации гидразина в электролите.

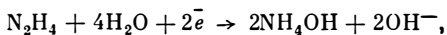
Реакцию электрохимического окисления гидразина ускоряют платина, палладий, золото, серебро, никель, кобальт и уголь. В настоящее время исследования направлены на то, чтобы сократить применение таких дорогостоящих катализаторов, как платина, палладий, золото и серебро, заменив их более дешевыми материалами (скелетными катализаторами из никеля или NiB). С целью уменьшения электрохимического окисления гидразина в гидразин-воздушном топливном элементе (и выделения аммиака при этом) анод из пористого никеля заменяют анодом из пористого железа. Анализ газовой смеси топливного элемента указывает на то, что выделение аммиака при этом снижается от 5—10 до 0,12 г/ч [452]. Предлагается конструкция гидразинового топливного элемента с катализатором из NiB, погруженным в водный раствор KOH, содержащий буру для уменьшения разложения электролита при длительной эксплуатации [453].

При работе топливного элемента большая часть энергии высвобождается в виде электричества. Однако часть энергии расходуется на ионизацию реагирующих веществ внутри элемента. Она выделяется в виде тепла. Некоторое количество энергии расходуется на переход молекул газа через электроды к месту реакции, перемещение ионов HO^- в электролите, преодоление электрического сопротивления электродов, а также на нейтрализацию э. д. с. поляризации. Последняя часть энергии также выделяется в виде тепла. Все перечисленные потери энергии понижают реальную э. д. с. топливного элемента, практическая величина которого составляет 0,8—1,2 В. Для получения более высокого напряжения элементы соединяются последовательно, образуя батареи топливных элементов. Поскольку величина тока пропорциональна количеству участвующих в электрохимическом окислении реагентов, то для получения тока большей величины увеличивают площадь поверхности электродов, применяя электроды с сильно развитой пористой структурой. Такие электроды дают ток до 600 мА/см².

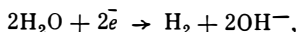
Экспериментальные данные по эксплуатации электродов, изготовленных из металлического никеля (гладкого, скелетного и в виде черни), кобальта, железа, платины, палладия, серебра, кадмия и магния, указывают на сложность процессов, протекающих на металлических электродах в щелочных растворах гидразина [454, 455]. Кроме основной реакции на металлических электродах

гидразинового топливного элемента имеют место и другие процессы:

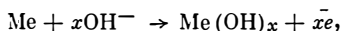
катодное восстановление гидразина



катодное восстановление водорода



окисление металлов (Me) (или их окислов в зависимости от потенциала электрода)



Изучены особенности работы гидрофобизированных пористых кислородных электродов, изготовленных с применением подложки из пористого никеля в присутствии 0,2—0,9 М N_2H_4 , 7М КОН при температуре 20—75° С [456]. Снижение характеристик кислородных электродов обусловлено в основном анодным током окисления гидразина и увеличением омического сопротивления, вызванного заполнением подложки катода газообразными продуктами реакции. На работу кислородного электрода в этом случае влияют такие факторы, как пористость подложки, температура, концентрация гидразина и перепад давления кислорода.

Вопросам разработки конструкций топливных элементов, позволяющих осуществлять непосредственное превращение химической энергии топлива в электрическую, уделяется большое внимание. В США фирма «Union Carbide» предлагает гидразин-воздушные топливные элементы с угольными электродами. Мощность таких элементов составляет 300 Вт при напряжении 28 В. Батарея элементов занимает объем 29 дм³ и весит 13—16 кг вместе с запасом гидразина на 12 ч непрерывной работы. Эксплуатация топливных элементов возможна при температурах от 51 до 120° С. Гидразин-воздушные топливные элементы мощностью 800 Вт устанавливались этой фирмой на микромотоцикле, который развивал максимальную скорость 40 км/ч. Мотоцикл бесшумен, не загрязняет воздуха. Заправка 3,8 л гидразина обеспечивает пробег 320 км [439].

Фирма «Monsanto Research» (США) установила гидразин-воздушные топливные элементы на грузовой автомобиль М-37 грузоподъемностью 0,75 т при общей массе 3,63 т. Каждый из четырех элементов имеет мощность 5 кВт. Тяговый электродвигатель постоянного тока мощностью 27 л. с., работающий при 3900 об/мин, заменяет обычный двигатель внутреннего сгорания мощностью 94 л. с., поскольку электромобиль лучше использует мощность силовой установки при движении. Электромобиль способен преодолеть подъем 20%, максимальная скорость его 76 км/ч [439]. Этой же фирмой для военно-воздушных сил и интендантской службы разработан гидразиновый топливный элемент, в котором в качестве окислителя использовалась перекись водорода [440].

Работы по созданию и изучению гидразин-кислородных и гидразин-воздушных топливных элементов проводят научно-исследовательские лаборатории фирмы «Allis Chalmers». Топливные элементы работают в щелочном или кислотном электролите; проводятся испытания на длительность работы. Первоначально технологи фирмы заинтересовались топливными элементами как энергетическим источником для использования на тракторах, грузовиках и землеройных машинах, а впоследствии — для установки на космических кораблях [440].

В 1964 г. фирма «Allis Chalmers» поставила гидразин-кислородный топливный элемент на научно-исследовательскую подводную лодку «Star» с одним человеком на борту [437]. Длительность пребывания лодки под водой 12 ч, после чего пополняются запасы гидразина и кислорода.

Французский институт нефти разрабатывает топливные элементы, работающие на метаноле, гидразине и водороде [439, 440, 447]. При этом используются электроды, полученные путем нанесения металлического порошка на металлическую сетку посредством пластикового связующего. Для кислых электролитов применяется сетка из тантала или вольфрама с присадкой платинированного угля, для щелочных — из никеля или нержавеющей стали. В электроды вводятся различные присадки, являющиеся катализаторами в зависимости от типа реагентов: в катод, через который подается кислород, — серебро или активированный уголь, а анод — никель или кобальт. Во избежание увеличения массы и стоимости установки во всех экспериментальных топливных элементах вместо кислорода применяется воздух, вследствие чего уменьшается мощность элемента. Гидразиновые топливные элементы имеют мощность 50—100 Вт и габаритные размеры $45 \times 60 \times 45$ см. Общая масса батареи 45 кг (масса топливных элементов 20 кг), общий объем 120 дм^3 (из которого 25 дм^3 приходится непосредственно на топливные элементы). Предполагаемый срок службы 1000 ч.

Фирма «Shell» (Англия) работает над гидразиновыми, метаноловыми, водородными и углеродными топливными элементами. Электроды изготавливаются напылением металла на пластмассовую основу. Гидразиновые и водородные топливные элементы легки и имеют небольшие размеры, плотность тока 100—150 мА/см^2 , напряжение 0,7—0,8 В при рабочих температурах 25—100° С [439, 440].

Гидразиновые топливные элементы английской фирмы «Chloride Technical Service» по конструкции подобны водородным элементам, но имеют сепаратор в верхней части для удаления азота. Рабочая температура элемента достигает 60° С. Топливные элементы этой фирмы имеют удельную мощность 16—20 кг/кВт и большой срок службы [439].

Таким образом, в настоящее время топливные элементы конкурируют не с двигателями внутреннего сгорания, а с аккумулято-

рами. Топливные элементы превосходят аккумуляторы по энергоемкости на единицу массы [457] и продолжительности работы, кроме того они не нуждаются в длительной зарядке. Сравнительная характеристика удельной энергоемкости (Вт · ч/кг) различных источников электрического тока следующая [457]:

Топливные элементы	220—780	Электрохимические источники тока	
Аккумулятор		ртутно-цинковые	100
никель-кадмиевый	48—60	серно-натриевые	95
никель-цинковый	35—65	серебряно-цинковые	90
свинцово-кислый	30—35	ртутно-кадмиевые	45—65
		серебряно-кадмиевые	57

Существенный недостаток топливных элементов — относительно высокая стоимость, однако использование их в различных областях (космосе, промышленности, коммунальном обслуживании и т. д.) весьма перспективно.

Другие области применения гидразина и его замещенных

Полимеры. Высокомолекулярные соединения на основе гидразина благодаря комплексу разнообразных свойств находят применение в различных областях народного хозяйства. При поликонденсации гидразина, алкилендигидразинов или дигидразидов кислот с двухосновными кислотами, их эфирами, хлорангидридами или ангидридами образуются полигидразиды. В зависимости от реакционной способности электрофильного реагента процесс получения полигидразида может протекать при комнатной или повышенной температуре [458, 459]. Полигидразиды дают термостойкие волокна, которые плохо растворяются в обычных растворителях, органических и минеральных кислотах. Для повышения растворимости получают N-метилированные полигидразиды, которые легче перерабатываются в волокна и пленки. Полигидразиды при нагревании легко циклизуются в поли-1, 3,4-оксидиазолы. Полигидразиды с ионами некоторых металлов образуют теплостойкие хелатные соединения.

В результате поликонденсации диальдегидов или дикетонов с гидразином получают полиазины [5, 142]. Такие полимеры представляют собой окрашенные порошки, которые разлагаются при повышенных температурах со значительным выделением азота, что используется в производстве поропластов из различных термопластичных полимеров. Полиазины с системой сопряженных связей обладают полупроводниковыми свойствами. При поликонденсации диальдегидов или дикетонов с дигидразидами кислот образуются полиацилгидразины, которые дают пленки с высокими термическими и электрофизическими характеристиками. Они могут применяться для изготовления лаков, красок, пленок, и волокон [5].

Полиамидоуретаны, содержащие уретановые и амидные группы, получают из дигидразидов двухосновных кислот и *бис*-хлорформатов [459]. При взаимодействии гидразина с диизоцианатами образуются полиуреилены, плохо растворяющиеся в органических растворителях. Для повышения растворимости получают N-замещенные полиуреилены [460]. Некоторые полиуреилены можно переработать в пленки. Однако большее применение нашли полиуретаноуреилены, которые синтезируют из гидразина, диизоцианатов и олигоэфиров. Разработан способ получения полиуретаноуреиленов как в органических растворителях, так и в виде водных дисперсий [461]. Из них готовят пленки и волокна с высокими физико-механическими показателями. Они легко и прочно окрашиваются различными красителями, с ионами металлов образуют полихелатные комплексы [462]. N-замещенные полиуретаноуреилены получают из гликолей или олигоэфиров, диизоцианатов и монозамещенных гидразина и дают пленки с высокой эластичностью при низких температурах [463—465]. Из полиуретаноуреиленов можно изготавливать пенопласты микропористых материалов и синтетическую кожу для верха обуви. Благодаря хорошим физико-химическим и механическим показателям полиуретаноуреилены используются в качестве адгезионного слоя при производстве мягких искусственных кож для одежды и кожгалантереи.

При взаимодействии дигидразидов кислот с диизоцианатами образуются поли-1-ацилсемикарбазиды [5, 463], которые дают прочные пленки и волокна с термостабильностью до 300° С. Полимеры, содержащие в макроцепи уретановые и ацилсемикарбазидные группы, называются полиуретаноацилсемикарбазидными группами. Они образуют эластичные прозрачные пленки с высокой прочностью на разрыв [466—470]. Большинство пленок сохраняет эластичность при низких температурах. Данное свойство зависит от применяемого олигоэфира и гидразидного фрагмента. Упругость полимера значительно изменяется при увеличении числа метиленовых групп в гидразидном фрагменте [471]. Полиуретаноацилсемикарбазиды на основе дигидразида изофталевой кислоты при нагревании выше 270° С теряют в массе около 5 % [472, 473]. Они устойчивы к действию 1 н. серной кислоты и едкого натра при 20° С.

Полиуретаносульфосемикарбазиды получают из олигоэфиров, диизоцианатов и дигидразидов алифатических и ароматических дисульфокислот [474—477]. Пленки на основе серусодержащих полиуретаносемикарбазидов обладают высокими прочностными показателями и повышенной растворимостью. На физико-механические свойства полиуретаносульфосемикарбазидов влияет строение применяемого дигидразида кислоты. Введение в полимерную цепь групп, способствующих увеличению межмолекулярного взаимодействия, повышает прочность полимеров и уменьшает относительное удлинение.

Фосфорсодержащие полиуретаносемикарбазиды образуются при взаимодействии дигидразида фенолтиофосфорной кислоты,

диизоцианатов и олигоэфиров [478—482]. Из них получают прозрачные эластичные пленки с высокой прочностью и износостойкостью. Они обладают хорошей адгезией к резинам и тканям, способны легко и прочно окрашиваться в растворе различными красителями. Для полиуретансемикарбазидов, содержащих α -алкилдигидразиды фенилтиофосфорной кислоты, характерна повышенная растворимость в органических растворителях.

Обзор работ по синтезу и свойствам разнообразных гетероцикльсодержащих полимеров на основе гидразина и их замещенных изложен в монографии [5].

Инициаторы процесса полимеризации. Гидразин и его замещенные иницируют процесс полимеризации непредельных соединений. Более подробно этот процесс исследован на системе метилметакрилат — гидразин. В качестве катализаторов полимеризации были использованы металлический палладий, сульфат меди, гидроокиси марганца [5]. При фотополимеризации виниловых мономеров применяются гидразины. Азо-*бис*-изобутирогидразид иницирует полимеризацию винильных мономеров с образованием олигомеров с концевыми гидразидными группами [483]. Акрилонитрил полимеризуется под влиянием солей гидразина. При воздействии смеси гидразина с диалкилцинком на окись пропилена образуется соответствующий полимер. В качестве катализаторов полимеризации окисей олефинов могут применяться диметил- и дифенилгидразины [5]. При действии на ϵ -капролактамы монозамещенных гидразина происходит полимеризация мономера с образованием полиамида [87—89, 484—486].

Модификация полимеров. Окисленный полиэтилен и его сополимеры, содержащие карбонильные группы, легко сшиваются гидразином [487]; при этом улучшаются некоторые физико-механические свойства. Полиолефины модифицируют полиаминотриазолами, что позволяет окрашивать полиолефиновые волокна в различные цвета [487]. Для улучшения некоторых свойств поливинилового спирта его обрабатывают гидразингидратом, который оказывает влияние на поливиниловый спирт только при небольшом содержании карбонильных групп в макроцепи. Пленки, обработанные гидразингидратом, обладают термостабильностью, светостойкостью и гидролитической устойчивостью [487].

При действии гидразингидрата на полиакрилонитрильные волокна происходит улучшение их физико-механических свойств. Обработка тиосемикарбазидом повышает теплостойкость акрилонитрильного волокна [487]. Взаимодействием полиакрилатов и полиметилметакрилатов с гидразингидратом синтезированы полигидразиды, представляющие собой белые, порошкообразные, гигроскопичные полимеры, легко растворяющиеся в воде. Они способны образовывать с альдегидами и кетонами полигидразоны. Полигидразид полиметакрилата с ионами металлов дает комплексные соединения [462].

Гидразин, дигидразиды дикарбоновых кислот и другие заме-

щенные гидразина могут применяться как отвердители эпоксидных смол. Такие полимеры обладают улучшенными физическими свойствами и устойчивы к некоторым химическим реагентам [5].

ϵ -Капролактам полимеризуется в присутствии полиоктаметиленаминотриазола-1,2,4 в линейный блок-сополимер [488, 489].

Некоторые катиониты, обработанные водными растворами гидразина, применяются для обескислороживания воды [462]. Полимеры на основе координационно-связанного гидразина служат сорбентами для извлечения из растворов карбонильных соединений [5].

Замещенные гидразина находят применение для предотвращения термоокислительной и световой деструкции пленок, покрытий и пластмасс. Для этой цели наиболее эффективными оказались гидразиды кислот, диацилгидразины, 1,2-дизамещенные гидразина и гидразоны. В качестве антиозонатов для каучуков применяют алкилендигидразины. Замещенные гидразина в комбинации с другими соединениями применяются как антикоррозионные, противокислительные и противозадирные присадки [5].

В качестве порофоров для пластмасс могут использоваться замещенные сульфонилгидразидов, которые при повышенных температурах разлагаются с выделением азота. Сульфонилгидразиды, содержащие атомы фосфора, кроме вспенивающего эффекта понижают горючесть полимеров [5]. Несимметричные замещенные гидразина являются пластификаторами каучука [5].

Красители. Оптические отбеливатели. Дигидразиды применяются в производстве печатных красок, лаков, для крашения синтетических волокон и пластмасс. Гидразиды, содержащие алкильные цепи, используются при крашении шерсти, а замещенные гидразина — в качестве азосоставляющих соединений при получении азокрасителей [142].

Такие производные гидразина, как 1,3,4-оксадиазолы, нашли применение как оптические отбеливатели синтетических волокон, которые становятся устойчивыми к воздействию света и стирки [5]. Продукты взаимодействия формальдегида с гидразидами применяются при отделке шерстяных изделий для придания им несминаемости и механической прочности [5].

Гидразин и его замещенные используются в целлюлозной промышленности для придания белизны и улучшения некоторых других свойств [5]. Сульфогидразиды, семикарбазиды и другие замещенные гидразина применяются в качестве фотопроявителей и сенсбилизаторов в цветной фотографии [142].

Восстановители. Гидразин и его замещенные используются в качестве селективных восстановителей органических соединений. Нитро- и нитрозосоединения восстанавливаются до аминосоединений гидразином при повышенных температурах. Весьма эффективным является метод восстановления нитрогруппы в иминную гидразином в присутствии никеля Ренея как катализатора. Процесс

протекает при обычных температурах с хорошим выходом конечного продукта [490—495]. В качестве катализаторов можно также применять палладий или рутений на угле. Некоторые нитросоединения восстанавливаются гидразингидратом в присутствии порошкообразного железа или меди [142].

Ароматические нитрилы также восстанавливаются гидразингидратом в присутствии катализаторов; при этом в зависимости от условий проведения реакции получают различные продукты восстановления.

Гидразин способен восстанавливать двойные связи в ненасыщенных кислотах до соответствующих насыщенных соединений. В качестве катализаторов восстановления двойных связей можно применять палладированный уголь или никель Ренея. Производные ацетилена также восстанавливаются гидразином в присутствии палладированного угля до соответствующих углеводородов [142]. Восстановлению гидразинов посвящена монография [366].

Анализ неорганических соединений. Гидразин и его замещенные широко применяются в аналитической химии. Свободный йод, йодаты и перйодаты определяются с помощью гидразина или гидразида изоникотиновой кислоты потенциметрически или визуально с применением раствора крахмала в качестве индикатора, бром и броматы в кислой или щелочной среде — потенциметрическим титрованием стандартным раствором гидразина. Реакция между хромом и гидразином протекает быстро и количественно, что используется для объемнометрического анализа хлора. Потенциометрическим методом определяют перманганат или ферроцианид, применяя гидразин или гидразид изоникотиновой кислоты.

Для анализа ионов меди (II) разработано много методов: фотометрический — с помощью тиосемикарбазида, гравиметрический — с помощью гидразида изоникотиновой кислоты и др.

Серебро (I) определяется потенциметрическим методом с помощью гидразида изоникотиновой кислоты; серебро (I) и золото (III) — потенциметрическим титрованием гидразинсульфатом; цинк (II) и кадмий (II) — гравиметрическим методом (в качестве осадителя применяется гидразид изоникотиновой кислоты в присутствии роданистого аммония); ртуть (II) — потенциметрическим восстановлением его йодатного (или броматного) комплекса гидразином в щелочной среде; алюминий (III) — гравиметрически с помощью фенилгидразина в присутствии большого количества посторонних катионов; таллий (III) — потенциметрическим титрованием раствором сернокислого гидразина; свинец (IV) — с помощью гидразида изоникотиновой кислоты в среде 1—10 %-соляной кислоты; кобальт (II) — фотометрически с помощью тиосемикарбазида. Церий (IV) после восстановления до церия (III) йодисто-водородной кислотой определяется по выделяющемуся йоду титрованием раствором гидразина. Описание этих методов изложено в монографиях [141—143, 496].

Применение гидразина и его замещенных в сельском хозяйстве. Замещенные гидразина широко используются в сельском хозяйстве, особенно гидразид малеиновой кислоты как регулятор роста растений. В малых дозах он стимулирует рост и развитие растений, в больших — вызывает задержку процесса роста, не нарушая других жизненно важных функций растений [497].

В связи с тем что гидразид малеиновой кислоты плохо растворяется в воде, его применяют в виде хорошо растворимых в воде солей. Мало токсичным и неканцерогенным является натриевая соль гидразида малеиновой кислоты, которая употребляется для обработки растений. Разработаны и рекомендованы режимы применения гидразида малеиновой кислоты в качестве средства задержки прорастания, уменьшения потерь клубней, корнеплодов и луковиц при длительном хранении их [497]. Гидразид малеиновой кислоты нашел применение для химической пинцировки семенных растений и торможения прорастания маточных корнеплодов сахарной свеклы, вершкования и пасынкования табака, химической чеканки маточников подвойных лоз винограда, торможения роста трав на газонах и древесных растений в живых изгородях [497]. Гидразид малеиновой кислоты рекомендуется для стимуляции зацветания периллы масличной и увеличения урожая зеленой массы мяты, повышения в ней содержания ментола, для борьбы с пыреем, горчаком розовым и сплошного уничтожения сорняков [497]. Большое количество разнообразных замещенных гидразина используется в качестве инсектицидов, гербицидов, фунгицидов и др. [142, 498].

Токсичность гидразина и его замещенных

Первые сообщения о токсичности гидразина относятся ко времени его открытия, когда было показано, что морские водоросли, семена, плесень, а также одноклеточные организмы быстро гибнут при действии разбавленных растворов гидразинсульфата. Тогда же было отмечено, что гидразинсульфат — сильный яд и для теплокровных животных: подкожное введение препарата морским свинкам вызывало клонические и тонические судорги, рвотные движения и парезы. Гидразин и многие его замещенные являются гепатотоксичными ядами, оказывая влияние на состав крови при введении их в организм животных и человека; при этом меняется количество оксигемоглобина и отмечается некоторое сгущение крови. При гидразиновых отравлениях затрагиваются такие жизненно важные системы организма теплокровных животных, как центральная нервная и сердечно-сосудистая, а также кровь, печень, сердце. При интоксикации гидразином и гидразингидратом отмечены гипотония, гепатиты, вегетоневрозы и нарушения кровообращения [499]. На основании опытов на мышах, крысах и хомяках систематизированы данные о канцерогенности гидразина, алкилгидразинов и их хлористоводородных солей [499—501] (табл. 66). В обзоре

Токсичность гидразина и его замещенных

Соединение	Вид животного	Способ введения препарата	Доза, мг/кг	Эффект	Литература
Гидразин	Мыши	п/о	59	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	163	ЛД ₅₀	—
	»	в/в	57	ЛД ₅₀	—
	»	и/п	0,33	ЛД ₅₀	—
	Крысы	п/о	60	ЛД ₅₀	—
	»	п/к	200	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	59	ЛД ₅₀	—
	»	в/в	55	ЛД ₅₀	—
	»	и/п	0,75	ЛД ₅₀	—
	»	в/ж	50	ЛД ₅₀	[517]
	Крысы молодые	и/п	0,03	ЛД ₅₀	[518]
	Крысы взрослые	и/п	1,56	ЛД ₅₀	[518]
	Крысы старые	и/п	1,19	ЛД ₅₀	[518]
	Кролики	п/к	91	ЛД ₅₀	—
	Кошки	в/в	150—225	ЛД ₅₀	—
Собаки	в/в	250—300	ЛД ₁₀₀	—	
»	в/в	25	ЛД ₅₀	—	
Гидразингидрат	Мыши	п/о	120	ЛД ₁₀₀	—
	»	п/о	83	ЛД ₅₀	—
	Крысы	п/о	129	ЛД ₅₀	—
	»	и/п	0,15—	ЛД ₁₀₀	—
	»		0,19		
	»	п/к	50—70	ЛД ₁₀₀	—
	»	в/в	20—25	ЛД ₅₀	—
	Морские свинки	п/о	40	ЛД ₅₀	—
Кролики	п/о	55	ЛД ₅₀	—	
»	п/к	10—20	ЛД ₁₀₀	—	
Метилгидразин	Мыши	п/о	33	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	32,3	ЛД ₅₀	—
	»	в/в	33,2	ЛД ₅₀	—
	»	и/п	0,105 мг/л	ЛД ₅₀	—
	Крысы	п/о	70,7	ЛД ₅₀	[509]
	»	в/б	20,5	ЛД ₅₀	[509]
	»	в/в	17,3	ЛД ₅₀	[509]
	»	и/п	0,139 мг/л	ЛД ₅₀	—
	»	и/к	183,4	ЛД ₅₀	[509]
	Хомяки	п/к	22,1	ЛД ₅₀	[509]
	»	и/к	239,4	ЛД ₅₀	[509]
	»	в/б	21,2	ЛД ₅₀	[509]
»	и/п	270 мг/л	ЛД ₅₀	—	
Собаки	в/в	12	ЛД ₅₀	—	
1,1-Диметилгидразин	Мыши	п/о	265	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	290	ЛД ₅₀	—
	»	в/в	250	ЛД ₅₀	—
	»	и/п	0,423 мг/л	ЛД ₅₀	—
	Крысы	п/о	122	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	102	ЛД ₅₀	—
»	в/в	119	ЛД ₅₀	—	

Соединение	Вид животного	Способ введения препарата	Доза, мг/кг	Эффект	Литература
1,1-Диметилгидразин	Крысы	и/п	0,618 мг/л	ЛД ₅₀	—
	Хомяки	и/п	0,962 мг/л	ЛД ₅₀	—
	Собаки	в/в	60	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	60—100	ЛД ₅₀	—
	»	и/к	5	ЛД ₅₀	[519]
	»	и/к	30	ЛД ₁₀₀	[519]
	Обезьяны	в/б	60—100	ЛД ₅₀	—
1,2-Диметилгидразин	Мыши	п/о	36	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	35	ЛД ₅₀	—
	»	в/в	29	ЛД ₅₀	—
1,2-Диметилгидразин	Крысы	п/о	160	ЛД ₅₀	—
	»	в/б	163	ЛД ₅₀	—
	»	в/в	175	ЛД ₅₀	—
	Собаки	в/в	100	ЛД ₅₀	—
Фенилгидразин	Лягушки	п/к	300	МЛД	—
	Мыши	п/о	175	ЛД ₅₀	—
	»	п/к	170	МЛД	—
	»	п/к	180	ЛД ₁₀₀	—
	Морские свинки	п/о	80	ЛД ₅₀	—
	Крысы	п/о	188	ЛД ₅₀	—
»	п/к	40	ЛД ₅₀	—	
Гидразинсульфат	Кролики	п/к	100	ЛД ₅₀	—
	Собаки	п/к	100	ЛД ₅₀	—
Гидразинборин	Крысы	в/ж	50	ЛД ₅₀	[517]
Смесь гидразина и гидразинборина	»	в/ж	59	ЛД ₅₀	[517]
Метилгидразинсульфат	Мыши	в/б	122—198	ЛД ₅₀	—
Метилгидразиннитрат	Крысы	и/к	285,3	ЛД ₅₀	[509]
	»	в/в	38,2	ЛД ₅₀	[509]
	»	п/о	133,3	ЛД ₅₀	[509]
	»	в/б	43,3	ЛД ₅₀	[509]
	Хомяки	п/к	72,1	ЛД ₅₀	[509]
	»	и/к	325,9	ЛД ₅₀	[509]
	»	в/б	44,5	ЛД ₅₀	[509]
Этилгидразинсульфат	Мыши	в/б	102—198	ЛД ₅₀	—
Проилгидразинсульфат	»	в/б	620—780	ЛД ₅₀	—
n-Бутилгидразинсульфат	»	в/б	82—158	ЛД ₅₀	—
Амилгидразинсульфат	»	в/б	218—282	ЛД ₅₀	—

Соединение	Вид животного	Способ введения препарата	Доза, мг/кг	Эффект	Литература
Гексилгидразин-сульфат	Мыши	в/б	75—106	ЛД ₅₀	—
Гептилгидразин-сульфат	»	в/б	109—191	ЛД ₅₀	—

Обозначения способов введения и доз: п/о — пероральное (через рот); п/к — подкожное введение; н/к — накожная аппликация; в/б — внутрибрюшное; в/в — внутривенное; и/п — ингаляция; в/ж — в желудок через металлический зонд; ЛД₅₀ — доза, вызывающая гибель 50% животных; ЛД₁₀₀ — доза, вызывающая гибель 100% животных; МЛД — минимальная летальная доза.

[502] особое внимание уделено индукции канцерогенеза под влиянием гидразина. В то же время отмечается радиосенсибилизирующий эффект метилгидразина [503] и радиозащитный эффект некоторых замещенных гидразина [504].

При изучении токсических свойств гидразина показано следующее [505]:

1. Гидразин — высокотоксичное вещество, опасное при любых путях поступления в организм (ингаляционном, накожном, внутрижелудочном), способное вызывать в определенных условиях тяжелую интоксикацию.

2. Смертельные концентрации паров гидразина составляют 1—2 мг/л. Концентрации порядка 0,5—0,8 мг/л оказываются переносными, хотя и обуславливают выраженные нарушения функциональной деятельности организма. Пороговой концентрацией гидразина, приводящей к минимальным нарушениям высшей нервной деятельности животных при однократном действии, является доза в 0,02 мг/л. Эта доза приводит к изменениям, характеризующимся повышенной возбудимостью центральной нервной системы.

Клиническая картина острого отравления гидразином характеризуется раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, верхних дыхательных путей и общим возбуждением, иногда сопровождающимся судорогами. Морфологические изменения со стороны внутренних органов заключаются в расширенных сосудистых растройствах, отеке легких и некробиотических изменениях печени и почек.

При длительном воздействии на организм паров гидразина (в малых концентрациях) может возникнуть хроническая интоксикация, проявлением которой является снижение массы тела, падение гемоглобина, нервные нарушения, морфологические изменения в легких, печени, почках. Концентрации паров гидразина, стоящие на пороге хронического действия, порядка 10^{-4} мг/л.

Способность гидразина проникать в организм через кожу, вызывая тяжелые и даже смертельные отравления, а также спо-

способность его оказывать резкое раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки глаз делают необходимой защиту глаз от прямого попадания.

Учитывая обратимость возникших хронических нарушений и значительный интервал, отделяющие хронически действующие концентрации от смертельно действующих, можно рекомендовать в качестве предельно-допустимой концентрации дозу в 0,0001 мг/л.

Общая картина интоксикации. Несмотря на определенные, а в ряде случаев и весьма значительные различия в химическом строении отдельных производных гидразина, патогенез интоксикации, вызываемый большинством из них, принципиально сходен и детально описан в обзоре Н. А. Богданова [506]. Одним из первичных механизмов токсического действия этих соединений является реакция гидразинов с пиридоксаль-5-фосфатом — коэнзимом ферментов, обеспечивающих переаминирование, декарбоксилирование и другие превращения аминокислот. В результате подобного взаимодействия подавляется, в частности, активность декарбоксилазы глутаминовой кислоты, которая своей альдегидной группой вступает в прочные соединения с гидразином. Последнее блокирует трансформацию глутаминовой кислоты в γ -аминомасляную. Гидразины активно действуют и на трансминазу γ -аминомасляной кислоты, нарушая процессы дальнейших превращений, а также тормозят действие фосфокиназы, катализирующей в организме синтез фосфопиридоксаля, что значительно усложняет характер описанных биохимических расстройств. Возникает ряд ферментативных сдвигов, влияющих на уровень содержания γ -аминомасляной кислоты в центральной нервной системе [507—509]. Эти сдвиги (ингибция декарбоксилазы глутаминовой кислоты), с одной стороны, препятствуют образованию данного соединения, а с другой — подавление активности трансминазы γ -аминомасляной кислоты задерживает процессы его разрушения.

С точки зрения генеза возникающих нарушений более существенное значение, по-видимому, имеет группа биохимических сдвигов, приводящая к дефициту γ -аминомасляной кислоты, что вызывает дезорганизацию деятельности центральной нервной системы. Последняя характеризуется расстройствами тормозных процессов, нормальное протекание которых обеспечивается оптимальным содержанием γ -аминомасляной кислоты в мозге. Указанными сдвигами объясняют наблюдаемые в период интоксикации неврологические расстройства, в том числе судорожный симптомокомплекс, возникающий подчас в процессе лечения лекарственными средствами (например, тубазидом) и при промышленных отравлениях гидразином, метил- и 1,1-диметилгидразином.

Взаимодействие замещенных гидразина с пиридоксаль-5-фосфатом нарушает и другой путь трансформации глутаминовой кислоты в мозгу — переаминирование ее со щавелевоуксусной

кислотой, в результате чего снижается образование α -кетоглутаровой кислоты. Вследствие этого нарушается необходимое для нормального функционирования головного мозга непрерывное окисление пировиноградной кислоты, одним из промежуточных звеньев которого является указанное соединение, что еще в большей степени усугубляет расстройство.

Определенное патогенетическое значение могут иметь и другие нарушения, наблюдаемые при отравлениях замещенными гидразина. К ним относятся ингибирование моноаминоксидазы, что приводит к накоплению в организме в избыточных количествах серотонина и других биогенных аминов (адреналина, норадреналина) [510, 511]. Однако подобное действие четко выражено лишь у отдельных представителей этой группы веществ, например ипразида и ниламида, что позволяет использовать их в клинической практике специально в качестве ингибиторов моноаминоксидазы [512, 513]. Удельный вес этих сдвигов в механизме интоксикации другими замещенными гидразина, по-видимому, менее существенен, поскольку гидразин и его соединения нарушают выработку серотонина вследствие инактивации пиридоксаль-5-фосфата декарбоксилазы, катализирующей образование названного медиатора из триптофана [514].

В патогенезе интоксикации, вероятно, следует придавать особое значение действию некоторых замещенных гидразина на хромосомный аппарат клеток, связанному с их влиянием на дезоксирибонуклеиновую кислоту. Подобным действием обладает гидразин и 1-метил-2-бензилгидразин (натулан), который особенно в опытах *in vitro* вызывал деполимеризацию кислоты, а в экспериментах *in vivo* тормозил ее синтез. В связи с указанными свойствами натулан предложен в качестве цитостатического препарата, оказывающегося достаточно эффективным при лечении экспериментальных лимфогрануломатоза, лимфосаркомы, хронического лимфаденоза, новообразований эпителиального и железистого происхождения.

Весьма важное патогенетическое звено гидразиновых отравлений как лекарственных, так и промышленных составляют токсические повреждения печени, определяемые как жировая дегенерация [515, 516]. Эти нарушения считаются характерным проявлением интоксикации и связываются с непосредственным действием ядра на печеночную ткань. Патогенетическая значимость описанных нарушений при острых и хронических отравлениях различна: в клинике острого отравления превалирующим является нейротропное действие, в клинике хронической интоксикации — гепатотропное [506].

Интоксикация гидразином и гидразингидратом. Проводилось сравнительное изучение устойчивости крыс различного возраста (см. табл. 66) к интоксикации парами гидразина в острых, подострых и хронических опытах [518]. Установлена повышенная чувствительность молодых крыс к острому и подострому отравлению

гидразином и старых крыс — к хроническому. В первой половине хронического опыта наибольшая степень нарушения отмечена у молодых, а во второй половине — у старых животных. Зарегистрирована высокая активность восстановительных процессов у взрослых и особенно молодых, тогда как у старых животных эти процессы протекают значительно медленнее, не обеспечивая к исходу наблюдения полного восстановления нарушенных функций и структур. Степень поражения системы крови нарастала с увеличением возраста животных; изменения в крови при различных режимах затравок наименее выражены у молодых животных.

Показано кожно-резорбтивное (всасывающее) действие паров гидразина при экспозиции в течение 1—4 ч на собаках [520]. При концентрации паров гидразина 0,1—0,2 мг/л и экспозиции 1 ч установлено легкое отравление организма животного. Концентрацию 0,04 мг/л, при которой работоспособность центральной нервной системы восстанавливается через 3—5 суток, отнесли к пороговой, а концентрацию 0,028 мг/л — к недействующей. При экспозиции в 4 ч концентрация в 0,007 мг/л признана недействующей, поскольку не обнаруживалось никаких изменений в функциональном состоянии коры головного мозга у всех животных. Под воздействием гидразина, введенным внутривенно, в организме крыс произошли заметные изменения липидов печени и крови [515]: в крови увеличилось содержание свободных жирных кислот, а в печени снизилась концентрация гликогена, но в 10 раз возросло содержание триглицеридов. Через 24 ч в печени слегка увеличилась концентрация фосфолипидов и эфиров холестерина. В сыворотке крови концентрация фосфолипидов превышала контрольную величину через 24—48 ч, в то время как концентрация эфиров холестерина снижалась через 8—24 ч и увеличивалась через 48 ч; содержание свободных эфиров холестерина не изменялось. Предполагают [515], что инъекция гидразина затрудняет секрецию триглицеридов из печени, уменьшая, возможно, липидсвязывающую способность липопротеидов. Действие гидразина, изученное на куриных эмбрионах, вызывает ряд патологических изменений в мозгу, нервной трубке, глазных пузырьках, сомитах и в меньшей мере — в сердце [521]. Гидразин оказывает влияние на внутриутробное развитие плода [522]. При длительном воздействии паров гидразина на глаза могут возникнуть ожоги, аналогичные ожогам, вызываемым дуговой сваркой [523]. Потребление мышами в течение всей жизни питьевой воды, содержащей 0,001 %-ный раствор гидразина, значительно увеличивало частоту опухолей легких [524].

Изучалось влияние острого отравления гидразингидратом на содержание глюкозы, гликогена, а также глутатиона в мышцах, головном мозге и печени морских свинок [525]. Гидразингидрат (50 ммоль/кг) вводили внутрибрюшным путем. Наибольшие изменения в организме морских свинок отмечались через 48 ч

после инъекции. Исследовано индуцированное гидразином (внутрибрюшное введение, 2 ммоль/кг) торможение включения аминокислот в белки печени крыс [526]. Через некоторое время вводили меченые ^{14}C -аминокислоты и анализировали их включение в суммарные белки печени и других органов. Гидразин подавляет включение ^{14}C -лейцина и ^{14}C -глицина в белки печени на 50—80% в ближайшие несколько часов после введения. Включение этих аминокислот в белки селезенки и поджелудочной железы также подавляется под действием гидразина, хотя механизм торможения в данном случае представляется отличным от механизма торможения в печени. Поступление ^{14}C -лейцина и ^{14}C -глицина в печень не зависит от действия гидразина. Следовательно, гидразин оказывает определенное влияние на механизм синтеза белков. Предполагается, что токсическое влияние гидразина на печень (ожирение) обусловлено, вероятно, его действием, нарушающим синтез белков.

При хроническом отравлении морских свинок гидразингидратом, вводимом перорально (в растворе 0,9% NaCl по 10 мг на 1 кг массы тела в течение шести дней), обнаружено ожирение печени, некротические изменения эпителия почечных канальцев, нарушения обмена углеводов и жиров. Исследование кислотно-щелочного равновесия показало в начальный период отравления наличие алкалоза, а в более поздний — метаболического ацидоза [527].

Гидразинсульфат нарушает работу печени; даже однократное подкожное введение нейтрализованного раствора гидразинсульфата вызывает у крыс изменения, заключающиеся в накоплении жира и исчезновении гликогена из печени [528]. Гидразинсульфат вызывает угнетение таких ферментов, как трансаминазы и цитохромоксидазы. Введение гидразинсульфата крысам повышало содержание перекисей липидов и снижало активность глюкозо-6-фосфатазы в печени. У крыс, получавших одновременно гидразинсульфат и этидин, перекисидации липидов не было и нормализовалась активность глюкозо-6-фосфатазы [529]. Инъекции гидразинсульфата (внутрибрюшные, 0,18 мг на 1 кг массы) мышам *Swiss* влияют на биосинтез нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) [530]. У взрослых самцов мышей *Swiss* введение гидразинсульфата не подавляет синтез РНК в печени и легких, а у мышей с трансплантированной опухолью — подавляет в опухоли и тканях легкого. В тоже время инъекции гидразинсульфата новорожденным мышам подавляют синтез ДНК в тканях печени, почек и легкого. Гидразинсульфат стимулирует активность рибо- и дезоксирибонуклеаз во всех трех изученных видах тканей как в кислой среде, так и в близкой к норме.

Гидразинсульфат не оказывает канцерогенного действия в опытах на 5—9-недельных золотистых хомячках, которые потребляли его ежедневно с питьевой водой [531]. В опытах на крысах с перевивными опухолями (саркомой-45 и раком молочных желез)

установлено, что комплексная соль гидразингидрата и акриловой кислоты ингибирует развитие рака молочных желез на 60% [532]. В связи с этим интересно выделить экспериментальные и клинические данные о противоопухолевом действии гидразинсульфата [533—535]. Он тормозил рост карциносаркомы Уокер-256, лимфосаркомы Плисса и быстрорастущей опухоли щитовидной железы у крыс и мышей [533]. Противоопухолевая активность гидразинсульфата заключается в его способности тормозить гликогенез в нормальных тканях. Предполагалось, что непрерывная реконверсия лактата (образованного опухолью) в глюкозу, которая затем утилизируется опухолью и таким образом истощает энергетические резервы, способствует развитию кахексии у онкологических больных [535]. Лечебного эффекта или субъективного улучшения не достигнуто. Гидразинсульфат оказывает нейротоксическое действие.

Инттоксикация метилгидразином и метилгидразиннитратом. Алкильные замещенные гидразина по токсичности не уступают гидразину, а в некоторых случаях даже превосходят его. Метилгидразин является более токсичным, чем гидразин и 1,1-диметилгидразин (см. табл. 66). Появление запаха метилгидразина свидетельствует об опасной концентрации паров. Присутствие метилгидразина в воздухе легче обнаружить, чем 1,1-диметилгидразина и гидразина. Средняя ощутимая концентрация паров метилгидразина в воздухе в 25—75 раз меньше, чем 1,1-диметилгидразина [190, 523]. При накожной аппликации метилгидразина собакам установлено появление его в крови животного через 30 с. При дозе, меньшей 3 ммоль/кг, концентрация метилгидразина в крови животного возрастала в течение 1 ч, в последующие 5 ч содержание постепенно снижалось. При увеличении дозы метилгидразина до 4—6 ммоль/кг наличие его в крови не снижалось в течение 6 ч, что объясняется влиянием метилгидразина на метаболизирующие системы или системы, способствующие его выделению [536].

Гибель крыс и хомяков, подвергавшихся действию водных растворов метилгидразина и метилгидразиннитрата, наступила в результате аноксии, обусловленной остановкой дыхания [509]. В легких животных обнаружены участки кровоизлияний. У выживших животных отмечены неврологические изменения с явлениями атаксии и усиленной агрессивности: в мозжечке отмечены деминерализация. Механизм действия метилгидразина и метилгидразиннитрата обусловлен как дефицитом витамина В₈ в организме, так и продуктами биотрансформации производных гидразина в более токсичные вещества. Метилгидразиннитрат наиболее опасен при непосредственном контакте с кожей, а метилгидразин — при вдыхании его паров [509].

Канцерогенная активность метилгидразина и метилгидразинсульфата испытывалась на мышах. Мыши, начиная с 5—6-недельного возраста, в течение всей жизни совместно с питьевой водой получали 0,01%-ный раствор метилгидразина и 0,001%-ный

раствор метилгидразинсульфата [524]. Введение метилгидразинсульфата (так же как и 0,001 %-ного раствора гидразина) резко увеличивало возникновение опухолей легких, тогда как метилгидразин сокращал латентный период развития этих опухолей.

Инттоксикация 1,1- и 1,2-диметилгидразином. 1,1-Диметилгидразин относится к сильным потенциальным ядам, проникающим, вероятно, через кожу. Опыты на собаках, на кожу которых наносили 1,1-диметилгидразин в дозах 5—50 ммоль/кг, сопровождались обильным слюнотечением, рвотой, судорогами [519]. 1,1-диметилгидразин обнаружен в крови через 30 с после нанесения на кожу, концентрация его повышается в течение 25 мин. С увеличением дозы концентрация 1,1-диметилгидразина в крови собаки повышается незначительно, но поддерживается дольше. 1,1-Диметилгидразин повышает уровень глюкозы в крови и обуславливает появление ее в моче. Содержание глутатиона не изменяется, а активность глутатионпероксидазы в эритроцитах понижается при аппликации 5 и 10 ммоль/кг, но повышается при дозе в 30 ммоль/кг. Предполагается, что токсический эффект 1,1-диметилгидразина реализуется и в других биохимических системах (возможно, в центральной нервной системе).

Высокая токсичность 1,1-диметилгидразина связана со значительной испаряемостью. По запаху в воздухе можно обнаружить 1,1-диметилгидразин в концентрации, в 50 раз выше допустимой. Действие 1,1-диметилгидразина на организм человека заключается в раздражении слизистых оболочек глаз, дыхательных путей и легких, сильном возбуждении центральной нервной системы, вплоть до судорог, расстройстве кишечного тракта, сопровождающемся тошнотой и рвотой. Попадание брызг 1,1-диметилгидразина в глаза может вызвать мгновенную боль, слезотечение и покраснение, являющееся характерным признаком конъюнктивита. При вдыхании паров 1,1-диметилгидразина возможны кашель, боли в грудной клетке, хрипота и учащение дыхания; при длительном вдыхании наступает отек легких, а при больших концентрациях происходит потеря сознания и судороги с последующим наступлением состояния прогрессирующей депрессии. Через два-три дня возможна анемия гемолитического типа, которая сопровождается разлитием желчи и появлением ее в моче [190, 523].

У крыс, получавших 1,1-диметилгидразин с пищей, развиваются опухоли кишечника [537]. Сделан вывод о гепатоксичности 1,1-диметилгидразина при добавке его в пищевой рацион индюков, поскольку наблюдалось уменьшение потребления пищи и снижение прироста массы тела. Величина гематокрита составляла 28% (на контрольных — 38%). К концу опыта обнаружена желтая атрофия печени с клеточной вакуолизацией. При электронномикроскопическом исследовании в клетках печени выявлены дегенеративные изменения гладкого эндоплазматического ретикулума, в расширенных цистернах которого содержалось повышенное количество связанного с липидами гликогена [538].

Изучено влияние гидразина, 1,1-диметил- и 1,2-диметилгидразина на обмен γ -аминомасляной кислоты в мозге мышей. Внутримышечная инъекция названных веществ в дозе, не вызывающей конвульсий, приводит к снижению активности глутаматдекарбоксилазы в мозге, причем гидразин обладает наибольшим эффектом, а 1,2-диметилгидразин — наименьшим. Действие 1,2-диметилгидразина не зависит от дозы введенного вещества (в отличие от гидразина и 1,1-диметилгидразина) [539].

В опытах на золотистых хомячках 5—9-недельного возраста изучали канцерогенные свойства дигидрохлорида 1,2-диметилгидразина, вводимого ежедневно с питьевой водой [531]. Установлено, что указанное соединение вызывало ангиосаркомы (89% случаев у самцов и 82% — у самок), аденомы толстого кишечника (34% у самцов, 12% — у самок) и опухоли печени (20% у самцов, 14% — у самок). Потребление 0,001%-ного раствора дигидрохлорида 1,2-диметилгидразина мышами понижало продолжительность жизни животных, появлялись опухоли кровеносных сосудов (ангиосаркома) и легких (аденома, аденокарцинома) [540]. Существует зависимость между химическим строением дигидрохлорида 1,2-диметилгидразина [540], 1,2-диметилгидразина [541] и развитием опухолей.

Инттоксикация другими замещенными гидразина. Как уже отмечалось, многие замещенные гидразина в токсических дозах оказывают большое влияние на состав крови. Наиболее сильное действие проявляется у фенил- и ацетилфенилгидразинов, интоксикация которыми является причиной деструкции эритроцитов, изменения кровяных пигментов и метгемоглобинемии [528]. Эти вещества не только нарушают картину крови, но и действуют как общеклеточные яды, приводя к общему истощению организма, причем степень истощения не всегда соответствует нарушениям состава крови. Способность фенилгидразина и ацетилфенилгидразина к гемолизу эритроцитов нашла практическое применение для лечения полицетамии. Фенилгидразин и другие арилгидразины вызывают четко выраженную гемолитическую анемию [542]. Значительно меньше влияют на состав крови гидразиды кислот и гидразоны.

Результаты экспериментального изучения особенностей и механизма действия гидразина и гидразинборина (H_3B) на гемопоэз у животных [517] показывают, что LD_{50} гидразинборина и его смеси с гидразином приводит к развитию выраженной лейкопении и лимфоцитопении. Введение гидразина в такой же дозе не приводит к изменению числа лейкоцитов и лимфоцитов на протяжении всего наблюдаемого периода (от 3 ч до 4 суток). Однако все три испытуемых вещества вызывали гипохромную анемию; наиболее выраженные сдвиги при этом наблюдались после введения гидразина. Возникавшая анемия сопровождалась небольшим рекутилоцитозом.

Необходимо отметить, что степень выраженности анемии при введении гидразинборина оказалась минимальной по сравнению

с гидразином и его смесью с гидразинборином. Более низкие концентрации испытуемых соединений ($1/3$ ЛД₅₀, а также $1/10$ ЛД₅₀) заметно не изменяли состав крови. Оценивая совокупность данных, авторы [517] констатируют, что гидразин и гидразинборин высокоактивные цитостатики и цитолитики, причем гидразин более активно влияет на клеточные элементы костного мозга, а гидразинборин — на лимфоидные клетки.

Таким образом, большие дозы гидразина и его замещенных оказывают токсическое действие на различные системы и органы. Сильнее всего при этом поражаются печень, центральная нервная система и кровь. Замещенные гидразина нарушают деятельность ряда ферментных систем, что приводит к серьезным нарушениям обмена веществ. Установлена зависимость между химическим строением и токсичностью. Токсичность гидразина понижается в ряду: гидразины > гидразида > гидразоны [499].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) * гидразина. Максимально допустимая концентрация гидразина в воздухе рабочих помещений не должна превышать 6 мг/м^3 . В США установлена величина ПДК паров гидразина в воздухе рабочих помещений, равная $1,3 \text{ мг/м}^3$ [505]. Согласно действующим в СССР санитарным нормам гидразингидрат, гидразин и его замещенные относятся к первому классу опасности (вещества чрезвычайно вредные). В табл. 67 помещены существующие в СССР нормы ПДК гидразина и некоторых его замещенных [543, 544].

Профилактика гидразиновых отравлений. Установление механизма гидразиновых отравлений явилось основанием для разработки эффективной патогенетической терапии. Одно из первых мест в ней принадлежит витамину В₆, который может рассматриваться в качестве антидотного средства. Из существующих препаратов витамина В₆ для лечения гидразиновых отравлений наиболее подходящий пиридоксин. В опытах на животных (и прежде всего на обезьянах) показано, что он наиболее эффективен среди других лекарственных форм витамина В₆ (пиридоксаля, пиридоксальфосфата, пиридоксамина), которые иногда усиливают степень отравления. Применение пиридоксаля и пиридоксальфосфата при отравлении подопытных животных 1,1-диметилгидразином в большинстве наблюдений показало, что уровень γ -аминомасляной кислоты в мозге, как правило, снижался, судорожный симптомокомплекс усиливался. Причины неидентичного действия различных препаратов витамина В₆ при отравлении гидразинами не установлены. Вероятно, одна из причин такого действия — неодинаковое средство названных препаратов с отдельными ферментными си-

* Под ПДК следует понимать такую концентрацию химического соединения, при ежедневном воздействии которого в течение длительного времени на организм человека не вызывается каких-либо патологических изменений или заболеваний. При установлении ПДК веществ в воздухе рабочей зоны или в воздушном бассейне населенных мест ориентируются на токсикологический показатель вредности или рефлекторную реакцию организма.

Предельно допустимые концентрации гидразина и его замещенных

Соединение	Воздух		Водоем		
	ПДК _{р.з}	ППК _{орг}	ППК _{с.р.в}	ППК _т	ПДК _в
Гидразин	0,1	—	—	—	0,01
Гидразингидрат	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01
1,1-Диметилгидразин	0,1	—	—	—	—
Фенилгидразин	22,0	250	—	—	0,01

Примечание. ПДК_{р.з} — предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м³; ППК_{орг} — подпороговая концентрация вещества в водоеме, определяемая по изменению органолептических характеристик (запах, цвет, вкуса), мг/л; ППК_{с.р.в} — подпороговая концентрация вещества, определяемая по влиянию на санитарный режим водоема (сапрофитная микрофлора, биологическая потребность в кислороде и др.), мг/л; ППК_т — подпороговая концентрация вещества в водоеме, определяемая по токсикологическим характеристикам, мг/л; ПДК_в — предельно допустимая концентрация вещества в воде водоема, мг/л.

стемами, нарушаемыми в процессе интоксикации. Восстановление активности декарбоксилазы глютаминовой кислоты препаратом витамина В₆ сопровождается смягчением течения отравления, а преимущественное активирование другого энзима (трансаминазы γ-аминомасляной кислоты) — его усилением.

Пиридоксин рекомендуется употреблять при появлении рвоты, являющейся одним из первых объективных признаков интоксикации. При тяжелых отравлениях пиридоксин применяют в больших дозах, до 25 мг на 1 кг веса пострадавшего: 1/4 дозы вводится внутривенно, 3/4 — внутримышечно. При необходимости (продолжающаяся рвота, судороги) инъекцию пиридоксина в той же дозе повторяют каждые 2 ч. При применении в качестве медикаментозных средств замещенных гидразина описанные расстройства можно предупредить или в значительной мере ослабить систематическим назначением пиридоксина с профилактической целью [506], что подтверждается опытами на крысах [545] и мышах [546].

Длительное вскармливание крыс гидразидом изоникотиновой кислоты вызывало уменьшение концентрации общего белка, альбумина и α₁-глобулина в сыворотке крови [545]. В случае применения гидразида изоникотиновой кислоты одновременно с солянокислым пиридоксином наблюдалось незначительное понижение содержания общего белка и α₁-глобулина, тогда как концентрация других фракций белков сыворотки оставалась без изменений. В других опытах мышам *Swiss* обоего пола подкожно вводили одно из замещенных гидразина: метилгидразин, солянокислый этилгидразин, солянокислый *n*-бутилгидразин, 1-метил-1-формилгидразин и агаритин [546]. Во всех случаях, за исключением 1-метил-1-формилгидразида, однократное подкожное введение

витамина В₆ препятствовало развитию судорог и гибели животных. Очевидно, защитное действие пиридоксина обусловлено его замещающим эффектом в качестве кофермента в ферментных системах, угнетаемых при воздействии гидразинов.

При комплексном лечении гидразиновых отравлений рекомендуется внутривенное введение значительных количеств жидкости, например физиологического раствора. При поражении печени лечебные мероприятия определяются степенью печеночной недостаточности. В число терапевтических средств, применяемых при отравлении гидразинами, возможно включение больших доз аскорбиновой кислоты (витамина С). Отравление гидразином приводит к значительно более интенсивному жировому перерождению печени, тогда как насыщение организма аскорбиновой кислотой смягчает это действие.

Благоприятное влияние при гидразиновых отравлениях оказывают оргинин и орнитин. Введение этих аминокислот подопытным животным за 30 мин до отравления гидразином вызывало выраженный защитный эффект: выживаемость увеличивалась, судорожный симптомокомплекс, как правило, не развивался. Механизм защитного действия представляется неясным и лишь частично может быть объяснен участием аргинина и орнитина в дезинтоксикации аммиака (продукта разложения гидразина в организме) за счет усиления ими процессов биосинтеза мочевины. Данные препараты в капсулах рекомендуется принимать с профилактической целью лицам, занятым на работах с гидразином и его производными. Необходимой предпосылкой лечения персонала промышленных предприятий при отравлении является отстранение от работы с гидразином и его замещенными, а в случае медикаментозной интоксикации — отмена соответствующего препарата.

Техника безопасности при работе с гидразином и его замещенными

Пожароопасность, взрывоопасность. Гидразин и его алкилзамещенные (метил-, 1,1-диметил- и 1,2-диметилгидразины) относятся к легко воспламеняющимся жидкостям. Жидкий безводный гидразин очень стоек и невзрывоопасен. В отсутствие катализаторов гидразин незначительно разлагается при нагревании до температуры 275° С, однако пары гидразина представляют большую пожарную опасность. Смесь паров гидразина с воздухом воспламеняется при концентрации гидразина 4,7—100 об. % и горит фиолетовым пламенем. Поскольку жидкий гидразин при 40° С имеет давление насыщенных паров, достаточное для создания концентрации его в воздухе выше 4,7 %, воздух, насыщенный парами гидразина, при температуре выше 40° С представляет собой воспламеняющуюся смесь.

Температура воспламенения гидразина в воздухе равна 270° С с периодом задержки 3,9 с, в кислороде — 204° С с периодом

Нижний предел воспламеняемости смеси паров гидразина с различными газами

Газ	Содержание гидразина, об.%	Давление, мм рт. ст. (кПа)		Температура паров, °С
		общее	гидразина	
Воздух	4,7	760 (101,31)	35 (4,66)	40,0
Азот	38,0	754 (100,50)	286 (38,12)	87,2
Азот	48,6	185 (24,66)	90 (1,20)	60,0
<i>n</i> -Гептан	85,6	705 (93,98)	600 (80,0)	106,1
Аммиак	61,2	147 (19,60)	90 (1,20)	60,0
Гелий	37,0	757 (100,90)	280 (37,32)	86,0
Водяной пар	30,9	840 (149,29)	260 (34,65)	83,9

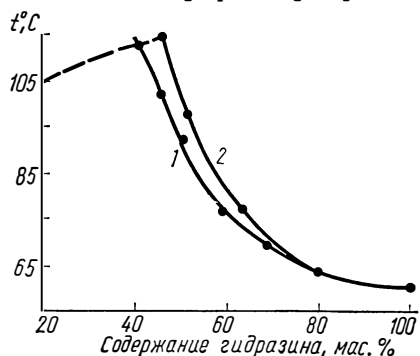
задержки 4,9 с. Катализаторами процесса самовоспламенения служат платина, окись железа, железо и нержавеющая сталь, причем наиболее эффективными оказались железо и его окись. В присутствии окиси железа гидразин воспламеняется при температуре 23° С. Воспламеняемость паров гидразина можно снизить разбавлением их инертным газом. Так, при разбавлении азотом нижний предел воспламеняемости составляет 38 об.%. Для предотвращения воспламеняемости гидразина рекомендуется использовать аммиак, гелий, водяной пар и т. д. (табл. 68). Водные растворы гидразина обладают меньшей воспламеняемостью, чем безводный гидразин. Растворы, содержащие до 40% гидразина, теряют способность к воспламенению (рис. 42). Аэрозин-50 имеет температуру самовоспламенения 270° С.

Задержку воспламенения газообразной смеси $N_2H_4-NO_2$ (самовоспламеняющегося ракетного топлива) можно рассчитать из экспериментально установленной зависимости

$$\tau P^2/T^4 = 3,04 \cdot 10^{-20} \exp(4550/T),$$

где τ — период задержки воспламенения, с; P — давление, атм; T — температура, К [547]. Ракетное топливо $N_2H_4-NO_2$ характеризуется меньшей реакционной способностью по сравнению с аналогичной смесью горючее — окислитель $(CH_3)_2NNH_2-NO_2$. Полученные данные могут быть использованы при разработке вопросов механизма воспламе-

Рис. 42. Зависимость температуры вспышки (1) и воспламенения (2) гидразина в смеси с воздухом от содержания воды (пунктиром отмечена температура кипения).



нения этих смесей в условиях низких температур и больших высот.

Температура вспышки для безводного гидразина составляет -40°C , для гидразингидрата она равна -52°C . Предложена математическая модель, описывающая зависимость температуры вспышки гидразина от размера капли [548]. В условиях установившегося равновесия между жидкостью и паром радиус капли остается постоянным, энергия процесса и масса реагирующих веществ (топлива и окислителя) сохраняются в результате реакции. Показано, что температура вспышки возрастает с уменьшением размера капель.

Гидразин чувствителен к удару и к статическому электроразряду с энергией 12,5 Дж в незамкнутом объеме, но в замкнутом объеме разлагается при разрядах с энергией более 2,63 Дж.

Область воспламенения паров метилгидразина в смеси с воздухом составляет 2,5—97 об. %. Даже при температуре 10°C концентрация паров метилгидразина в воздухе составляет 2,5 об. %. Метилгидразин, а также другие гидразиновые ракетные горючие хранят в атмосфере сухого азота. Воспламенившийся метилгидразин и гидразин тушат водой.

1,1-Диметилгидразин и метилгидразин образуют с воздухом взрывоопасные смеси в широких концентрационных пределах (2—99 об. %). В местах хранения 1,1-диметилгидразина следует избегать применения открытого огня, источников искры и т. п. Все оборудование, контактирующее с 1,1-диметилгидразином, должно быть заземлено во избежание накопления статического электричества. В местах, где проводятся работы с 1,1-диметилгидразином, следует применять осветительные приборы, электромоторы, проводку во взрывобезопасном исполнении. Воспламенившийся 1,1-диметилгидразин горит ровным и бесцветным пламенем; довольно легко гасится при разбавлении его двумя или большими объемами воды. При более высоких концентрациях водные растворы 1,1-диметилгидразина горят, но по мере уменьшения концентрации пламя постепенно ослабевает. Углекислота также эффективна при тушении, но не рекомендуется применять химическую пену, поскольку 1,1-диметилгидразин инактивирует поверхностно-активные вещества и разрушает пену. Пары 1,1-диметилгидразина легко воспламеняются при совместном хранении с азотной кислотой, четырехокисью азота, перекисью водорода и галогенсодержащими соединениями, поэтому его нужно хранить изолировано от названных окислителей [190].

Меры личной предосторожности. Помещения, в которых ведутся работы с гидразином, метил- и 1,1-диметилгидразином, необходимо хорошо проветривать во избежание образования взрывоопасных смесей с воздухом. Электрическое оборудование всех типов, применяемое на участках, где могут присутствовать пары горючего, должно быть взрывобезопасным. Все металлическое оборудование, контактирующее с гидразинами, заземляют для предупрежде-

дения накопления статического электричества. Для избежания отравления все работы с гидразином и его замещенными следует проводить в фильтрующих противогазах, защитной одежде, резиновых перчатках и сапогах. В случае высоких концентраций гидразинов для защиты органов дыхания необходимо использовать изолирующие и шланговые противогазы. Спецодежду нельзя хранить в жилых и служебных помещениях ввиду значительной адсорбируемости гидразинов. При проникновении через одежду происходит быстрое окисление с выделением большого количества тепла и резким повышением температуры на пораженных участках, что может вызвать ожоги кожных покровов. В этих случаях необходимо быстро снять одежду и пораженные участки кожи промыть обильным количеством воды, а затем протереть спиртом и 5%-ным раствором ментола. При попадании брызг гидразина или метилгидразина в глаза их необходимо промыть обильным количеством воды. При появлении симптомов конъюнктивита немедленно обратиться к врачу-окулисту [523].

При отравлении гидразиновым горючим пострадавшего следует немедленно удалить из зоны заражения и обеспечить ему покой, необходимо непрерывно давать кислород. Во избежание серьезных последствий отравления необходима квалифицированная медицинская помощь. Обычно при остром отравлении замещенными гидразина меры помощи сводятся к промыванию желудка, введению солевых слабительных или кислорода. Для стимуляции сердечной деятельности и дыхания применяют камфору, кофеин, лобелин, глюкозу и физиологический раствор. Пострадавшему необходимо назначить витамины В₆, аскорбиновую кислоту. При острых отравлениях более всего поражаются центральная нервная система, при хронических отравлениях — печень. Случаи острого отравления человека гидразином и его замещенными довольно редки и при соблюдении элементарных мер безопасности могут быть исключены полностью.

Обезвреживание сточных вод перекисью водорода. Сточные воды, содержащие гидразингидрат в концентрации не более 3 г/л, заливаются в емкость, куда при перемешивании добавляется 10%-ный раствор NaOH для установления pH 9,5—10. Перекись водорода вводят постепенно в виде 10—15%-ного раствора из расчета 3,7 кг 100 %-ной перекиси водорода на 1 кг гидразина при его концентрации более 0,1 г/л и 3,2 кг на 1 кг гидразина при меньших его концентрациях. Затем добавляется раствор меди (0,3 мг/л по иону меди). После прибавления раствор перемешивается 2—3 ч, затем производится анализ на содержание гидразингидрата (колориметрически) и перекиси водорода (йодометрически). При концентрации гидразингидрата не выше 0,01 мг/л разрушение перекиси водорода производится либо нагреванием воды при pH 11—12 и температуре 60—80° С в течение нескольких часов, либо добавлением сульфата натрия из расчета 4,5 кг безводного сульфата натрия на 1 кг перекиси водорода и перемешиванием в течение

0,5—1 ч. После нейтрализации до рН 6,5—8,5 очищенная сточная вода может быть слита в канализацию при трехкратном разбавлении.

Обезвреживание сточных вод хлорными окислителями. Сточные воды, загрязненные гидразингидратом, могут быть обезврежены хлорными окислителями: хлорной известью, 2/3-основной солью гипохлорита кальция (ДТС-ГК), гипохлоритом натрия и др. Содержание активного хлора в этих продуктах нужно предварительно установить. Перед проведением очистки необходимо знать содержание гидразингидрата в промывной воде (йодометрическим или колориметрическим методами). Начальная концентрация гидразина не должна превышать 3 г/л. Сточная вода, содержащая гидразингидрат, заливается в емкость, куда при перемешивании добавляется хлорная известь или ДТС-ГК из расчета 5,6 кг активного хлора на 1 кг гидразина. При меньшем содержании гидразина количество активного хлора, необходимое для его полного окисления, должно быть не менее 0,2 г/л. Продолжительность процесса 1—2 ч, после чего производится анализ на содержание гидразингидрата и активного хлора. При концентрации последнего не более 0,01 мг/л производится дехлорирование сульфитом натрия из расчета 1,8 кг Na_2SO_3 (безводного) на 1 кг активного хлора. Целесообразно растворить сульфит в небольшом количестве воды. Продолжительность процесса дехлорирования 0,5—1,0 ч при перемешивании. После нейтрализации до рН 6,5—8,5 очищенная сточная вода сливается в места, согласованные с санэпидстанцией.

Обезвреживание сточных вод кислородом воздуха. Сточные воды, содержащие гидразин и 1,1-диметилгидразин в концентрациях примерно 75 мг/л, периодически вводят в реактор, где смешивают с активированным углем, служащим катализатором, и аэрируют кислородом воздуха [549]. С целью ускорения процесса окисления гидразина и 1,1-диметилгидразина рекомендуется добавлять избыток хлорной извести. Метод проверен в лабораторных условиях при поступлении в реактор смеси гидразин — 1,1-диметилгидразин концентрации 150—160 мг/л в количестве 10 л/ч. Метод прост и дает хороший эффект очистки; остаточное содержание компонентов в воде 0,1—0,5 мг/л. Необходимо заметить, что окисление гидразина кислородом воздуха протекает достаточно быстро при комнатной температуре только в присутствии катализаторов (хлорида кобальта, хинона), разрушающихся при контакте с гидразином. Предложен новый катализатор — гидразид кобальтомалеиновой кислоты, не взаимодействующий с гидразином и добавляемый заранее в сточные воды в количестве 0,01—2,0% (в зависимости от содержания гидразина) [550].

Уникальные свойства гидразина и его производных способствуют интенсивному развитию работ по синтезу, исследованию свойств и практическому использованию гидразинов различного назначения во многих экономически развитых странах.

В настоящей монографии достаточно полно освещены вопросы строения и реакционной способности гидразинов. Особое внимание уделено изучению связи между химическим строением монозамещенных гидразина и их реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения и присоединения; рассмотрена роль структурных факторов. Реакции производных гидразина с электрофильными реагентами весьма чувствительны к каталитическому влиянию карбоновых кислот и их амидов, третичных аминов, металлоорганических соединений. Установлена корреляция между логарифмами констант скоростей реакций и донорными числами растворителей. Обнаружено, что гидразин и его производные обладают аномально высокой реакционной способностью, так называемым α -эффектом; обсуждены факторы обуславливающие данный эффект.

Подробно изложены результаты современных физических методов исследования с применением инфракрасной и фотоэлектронной спектроскопии, ЯМР (ПМР), ЭПР, масс-спектрометрии, рентгенографии и др.

Систематизированы сведения о термодинамических и термохимических свойствах гидразинов, которые могут быть использованы при создании оптимальных технологических процессов производств гидразина, при расчетах режимов горения гидразинсодержащих ракетных топлив, а также в производстве полимерных материалов на основе гидразина.

Приведены результаты работ о применении гидразина и его производных в различных областях науки и техники. Основное внимание при этом уделено новым аспектам использования гидразинов в ракетной технике, топливных элементах, химии высокомолекулярных соединений и сельском хозяйстве. Промышленное производство гидразинов повлекло за собой необходимость специального изложения методов обезвреживания и очистки промышленных стоков. В связи с тем, что гидразин и его производные все больше проникают в различные сферы народного хозяйства, в специальных разделах изложены основы токсикологии и техники безопасности при работе с гидразинами.

В последние годы в нашей стране продолжают интенсивно развиваться работы в области синтеза и физико-химических исследований гидразина и его производных. Большой вклад в развитие этих работ вносят научные школы А. Н. Коста, Б. В. Иоффе, Ю. П. Китаева, Е. В. Титова, И. С. Бердинского, О. П. Швайка и др.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harris W. G., Stone K. G.* Reaction of hydrazine with acetic acid at 25°. — *J. Org. Chem.*, 1958, 23, N 12, p. 2032—2034.
2. *Яичевский В. А., Греков А. П., Корнев К. А.* О реакции конденсации гидразидов карбоновых кислот с карбоновыми кислотами. — В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1966, с. 5—14.
3. *Яичевский В. А., Греков А. П., Корнев К. А.* Кинетика реакции дигидразида себаценовой кислоты с себаценовой кислотой в *m*-крезоле. — *Укр. хим. журн.*, 1965, 31, № 3, с. 290—297.
4. *Яичевский В. А., Греков А. П., Корнев К. А.* Кинетика реакций алифатических дикарбоновых кислот с дигидразидом себаценовой кислоты в *m*-крезоле. — *Журн. орган. химии*, 1965, 1, № 1, с. 40—44.
5. *Греков А. П., Суворукова С. А.* Полимеры на основе гидразина. — Киев: Наук. думка, 1976. — 215 с.
6. *Греков А. П., Марахова М. С.* Кинетика реакций бензидразида с бензоилхлоридом, пикрилхлоридом и ангидридом бензойной кислоты в бензоле. — *Журн. общ. химии*, 1963, 33, № 5, с. 1463—1469.
7. *Греков А. П., Марахова М. С.* Кинетика реакций между гидразидами алифатических карбоновых кислот и пикрилхлоридом в бензольном растворе. — *Журн. общ. химии*, 1963, 33, № 5, с. 1474—1478.
8. *Греков А. П., Марахова М. С.* Кинетика реакций некоторых мета- и пара-производных бензидразида с пикрилхлоридом и бензоилхлоридом в бензоле. — *Журн. общ. химии*, 1963, 33, № 5, с. 1552—1556.
9. *Греков А. П., Веселов В. Я.* Кинетика реакций арилгидразинов с фенолхлорформнатом и пикрилхлоридом в бензоле. — *Журн. орган. химии*, 1972, 8, № 2, с. 297—300.
10. *Шандрук М. И., Яичук Н. И., Греков А. П.* Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых кислот с пикрилхлоридом в бензоле. — *Журн. общ. химии*, 1973, 43, № 10, с. 2198—2202.
11. *Греков А. П., Соловьева М. С.* Кинетика реакции между гидразидами ароматических кислот с бензоилхлоридом в бензольном растворе. — *Укр. хим. журн.*, 1961, 27, № 3, с. 384—390.
12. *Греков А. П., Марахова М. С.* Кинетика реакций между гидразидами алифатических кислот и бензоилхлоридом в бензольном растворе. — *Журн. общ. химии*, 1962, 32, № 2, с. 542—549.

13. Греков А. П., Марахова М. С. О реакционной способности гидразидов карбоновых кислот. — В кн.: Корреляционные уравнения в органической химии. Тарту: Изд-во Тарт. ун-та, 1962, т. 1, с. 177—188.
14. Греков А. П., Марахова М. С. Строение и реакционная способность гидразидов карбоновых кислот. — В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1963, т. 3, с. 24—31.
15. Греков А. П., Веселов В. Я. Кинетика реакций этилхлорформатом с некоторыми нуклеофильными реагентами. — Журн. орган. химии, 1970, 6, № 2, с. 201—206.
16. Греков А. П., Веселов В. Я. Кинетика реакций ацилирования пара- и мета-замещенных бензгидразида этил- и фенилхлорформатом в бензоле. — Журн. орган. химии, 1971, 7, № 2, с. 323—326.
17. Греков А. П., Веселов В. Я. К кинетике взаимодействия арилгидразинов с фенилгалогенформатами. — Журн. орган. химии, 1977, 13, № 1, с. 107—112.
18. Джонсон К. Уравнение Гаммета. — М.: Мир, 1977. — 240 с.
19. Гаммет Л. Основы физической органической химии. — М.: Мир, 1972. — 534 с.
20. Греков А. П., Веселов В. Я., Замулина Л. И. Кинетика реакций гидразидов ароматических сульфокислот с хлорформатами в бензоле. — Журн. орган. химии, 1971, 7, № 4, с. 787—791.
21. Бердинский И. С., Посягин Г. С., Старостина Л. Н. Кинетика хлорацетилирования арилгидразинов дибутилгликолевой кислоты. — Реакц. способность орган. соединений, 1969, 6, № 1, с. 129—134.
22. Черных В. П., Макурина В. И., Петюнин П. А. Кинетика реакции ацилирования натриевых солей аренсульфогидазидов эфирами оксиминовых кислот. — Укр. хим. журн., 1974, 40, № 4, с. 414—416.
23. Греков А. П., Шевченко В. В. Про реакційну здатність монозаміщених гідразину. — Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1968, № 9, с. 808—811.
24. Греков А. П., Шевченко В. В. Кинетика реакций некоторых изоцианатов с гидразидами уксусной и бензойной кислот в бензоле. — Журн. орган. химии, 1966, 3, № 7, с. 1294—1300.
25. Греков А. П., Шевченко В. В. Исследование кинетики реакций арилгидразинов с фенилхлорформатом в бензоле. — Реакц. способность орган. соединений, 1968, 5, № 1, с. 37—46.
26. Греков А. П., Шевченко В. В. Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с фенилизоцианатом в бензоле. — Реакц. способность орган. соединений, 1968, 5, № 1, с. 47—59.
27. Шандрук М. И., Янчук Н. И., Греков А. П. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых и 0,0-диарилфосфорных кислот с фенилизоцианатом в бензоле. — Журн. общ. химии, 1973, 44, № 11, с. 2424—2432.
28. Шандрук М. И., Янчук Н. И., Греков А. П. Кинетика реакций 0,0-диарилтиофосфорных кислот с фенилизоцианатом в бензоле. — Журн. орган. химии, 1974, 10, № 11, с. 2357—2360.
29. Янчук Н. И., Шандрук М. И., Греков А. П. Кинетика реакций α -этилзамещенных гидразидов 0,0-диарилтиофосфорных кислот с фенилизоцианатом в бензоле. — Журн. орган. химии, 1975, 11, № 12, с. 2556—2560.
30. Греков А. П., Тицкий Г. Д., Веселов В. Я. Перекрестный корреляционный анализ реакций ацилирования производных гидразина в бензоле. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1976, № 3, с. 239—242.
31. Греков А. П., Веселов В. Я. Перекрестный корреляционный анализ реакций арилгидразинов с арилхлоридами в бензоле. — Журн. орган. химии, 1976, 12, № 7, с. 1476—1481.
32. Греков А. П., Веселов В. Я. О взаимном влиянии заместителей ядра в реакциях арилгидразинов с арилхлорформатами. — Укр. хим. журн., 1976, 42, № 11, с. 1179—1182.
33. Пальм В. А. Основы количественной теории органической химии. — Л.: Химия, 1977. — 360 с.
34. Тицкий Г. Д., Шпанько И. В., Литвиненко Л. М., Шулико В. М. Взаимное влияние заместителей в реакции ацилирования первичных арилами-

- нов ароилхлоридами. Перекрестная корреляция.— Реакц. способность орган. соединений, 1971, 8, № 1, с. 39—48.
35. Шпанько И. В., Тицкий Г. Д., Литвиненко Л. М., Еремеев М. А. Совместное влияние заместителей в реакции ацилирования ароилбромидами первичных ариламинов. Перекрестная корреляция.— Реакц. способность орган. соединений, 1973, 10, № 1, с. 187—204.
 36. Пальм В. А., Истолин Б. И. Изопараметрические зависимости. Обобщение изокINETического и аналогичных соотношений.— Реакц. способность орган. соединений, 1969, 6, № 2, с. 427—438.
 37. Swain C. G., Langsdorf W. P. Concerted displacement reactions. VI. *m*- and *p*-substituent effects as evidence for a unity of mechanism in organic halide reactions.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 6, p. 2813—2819.
 38. Днепровский А. С. Факторы, влияющие на структуру переходного состояния.— В кн.: Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976, с. 121—138.
 39. Греков А. П., Марахова М. С. Кинетика реакции между орто-производным бензгидразида и бензоилхлоридом в бензольном растворе.— Укр. хим. журн., 1962, 28, № 5, с. 632—637.
 40. Греков А. П., Марахова М. С. Кинетика реакций орто-производных бензгидразида с пикрилхлоридом в бензоле.— Журн. общ. химии, 1963, 33, № 5, с. 1469—1473.
 41. Греков А. П., Веселов В. Я. орто-Эффект в реакциях замещенных бензгидразида с этилхлорформиаом в бензоле.— Журн. орган. химии, 1972, 8, № 6, с. 1232—1236.
 42. Charton M. The application of the Hammett equation to ortho-substituted benzene reactions series.— Can. J. Chem., 1960, 38, N 12, p. 2493—2499.
 43. Маремья В. М. К вопросу о сущности «орто-эффекта».— Реакц. способность орган. соединений, 1965, 2А, № 3, с. 13—38.
 44. Греков А. П., Шандрук М. И. Амидный катализ в реакциях бензгидразида с 2,4-динитрофениловым эфиром уксусной кислоты в бензольном растворе.— Журн. орган. химии, 1970, 6, № 2, с. 206—209.
 45. Бердинский И. С., Посягин Г. С., Усть-Качкинцев В. Ф. Кинетика бензоилирования орто-замещенных фенилгидразидов бензиловой кислоты.— Реакц. способность орган. соединений, 1968, 5, № 2, с. 350—355.
 46. Литвиненко Л. М., Галушко Л. Я., Савченко А. С. Влияние структурных факторов на реакции арилхлорформиаомов с ариламинами.— Журн. орган. химии, 1975, 11, № 7, с. 1476—1481.
 47. Литвиненко Л. М., Савченко А. С., Галушко Л. Я. К кинетике взаимодействия арилгалогенформиаомов с ариламинами.— Журн. орган. химии, 1975, 11, № 9, с. 1899—1902.
 48. Попов А. Ф., Олейник Н. М., Литвиненко Л. М. К вопросу о строении промежуточного продукта в реакциях ацилирования аминов в неполярной среде.— Реакц. способность орган. соединений, 1966, 3, № 1, с. 11—19.
 49. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф. К вопросу о количественной оценке влияния уходящей группы X в реакциях нуклеофильного замещения $R-X + :N \rightarrow R-N + :X$.— Реакц. способность орган. соединений, 1965, 2, № 2, с. 44—56.
 50. Литвиненко Л. М., Попов А. Ф., Боровенский А. М. Влияние природы галоидного атома на реакционную способность арилсульфогалогенидов.— Реакц. способность орган. соединений, 1966, 3, № 2, с. 93—116.
 51. Семенюк Г. В., Олейник Н. М., Литвиненко Л. М. Изучение кинетики реакций бензоилирования ариламинов галоидангидридами бензойной кислоты.— Реакц. способность орган. соединений, 1967, 4, № 4, с. 760—777.
 52. Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Шпанько И. В. Кислород-нуклеофильный катализ. Кинетика катализируемых N-окисью пиридина реакций бензоилирования анилина различными бензоилгалогенидами.— Журн. орган. химии, 1972, 8, № 5, с. 1007—1011.

53. *Bender M. L., Jones J. M.* Nucleophilic reactions of morfoline with the benzoyl halides. The presence of an element effect.— *J. Org. Chem.*, 1962, 27, N 11, p. 3771—3774.
54. *Греков А. П., Веселов В. Я.* Кинетика ацилирования гидразид бензойной кислоты хлорформатами и производными бензонилхлорида в бензоле.— *Журн. орган. химии*, 1970, 6, № 8, с. 1685—1688.
55. *Греков А. П., Скрипченко В. К.* Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с бензойным ангидридом в бензоле и в смесях бензола с бензойной кислотой.— *Журн. орган. химии*, 1967, 3, № 7, с. 1251—1257.
56. *Греков А. П., Скрипченко В. К.* Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с искусным ангидридом в бензоле и в смеси бензола с искусной кислотой.— *Журн. орган. химии*, 1967, 3, № 7, с. 1287—1293.
57. *Греков А. П., Скрипченко В. К.* Кинетика реакций гидразидов масляной кислоты с ангидридом янтарной кислоты в бензоле с добавками различных органических кислот.— *Журн. орган. химии*, 1967, 3, № 10, с. 1844—1850.
58. *Греков А. П., Скрипченко В. К.* Кинетика реакций гидразидов масляной и бензойной кислот с янтарным и глутаровым ангидридом в бензольном растворе.— *Журн. орган. химии*, 1968, 4, № 2, с. 243—247.
59. *Греков А. П., Шандрюк М. И.* Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот с *n*-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты в диметилформамиде.— *Журн. орган. химии*, 1968, 4, № 6, с. 1077—1081.
60. *Греков А. П., Шандрюк М. И.* Кинетика реакций замещенных гидразина со сложными эфирами в бензоле и в смесях бензола с пиридином и бензойной кислотой.— *Реакц. способность орган. соединений*, 1969, 6, № 1, с. 183—196.
61. *Греков А. П., Сухорукова С. А., Отрошко Г. В.* Кинетика реакций тозилгидразина с фенилизотиоцианатом в донорных растворителях.— *Журн. орган. химии*, 1974, 10, № 3, с. 526—530.
62. *Греков А. П., Отрошко Г. В.* Кинетика реакций арилгидразидов и ариламинов с фенилизотиоцианатом в различных растворителях.— *Журн. орган. химии*, 1974, 10, № 4, с. 783—787.
63. *Греков А. П., Шандрюк М. И., Янчук Н. И.* Влияние растворителей на скорость и механизм реакций гидразидов дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом.— *Докл. АН СССР*, 1974, 214, № 5, с. 1077—1080.
64. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворителях.— М.: Мир, 1971.— 220 с.
65. *Греков А. П., Шандрюк М. И.* Кинетика реакций гидразидов карбоновых кислот со сложными эфирами в бензоле в присутствии пиридиновых оснований.— *Журн. орган. химии*, 1968, 4, № 7, с. 1270—1277.
66. *Греков А. П., Шандрюк М. И.* Амідний каталіз в реакціях монозаміщених гідрозину з складними ефірами.— *Доп. АН УРСР. Сер. Б*, 1969, № 3, с. 247—251.
67. *Греков А. П., Отрошко Г. В.* Кинетика реакций гидразидов сульфокислот с электрофильными реагентами в присутствии третичных аминов.— *Журн. орган. химии*, 1974, 10, № 3, с. 530—534.
68. *Греков А. П., Отрошко Г. В.* Кинетика реакций тозилгидразина с фенилизотиоцианатом в присутствии оловоорганических соединений.— *Журн. орган. химии*, 1974, 10, № 9, с. 1905—1908.
69. *Epstein J., Cannon P. L., Jr, Michel H. O. et al.* The «charge» effect in nucleophilic displacement reactions.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, N 12, p. 2937—2943.
70. *Klopman G., Tsuda K., Louis J. B., Davis R. E.* Supernucleophiles. I. The alpha-effect.— *Tetrahedron*, 1970, 26, N 18, p. 4549—4554.
71. *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973.— 1055 с.
72. *Caplow M.* Kinetics of carbamate formation and breakdown.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, N 24, p. 6795—6803.
73. *Dixon J. E., Bruce T. C.* α -Effect. III. The reaction of malachite green

- with primary amines, methoxylamine and hydrazines.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 97, N 13, p. 3248—3254.
74. Брюс Т., Бенкович С. Механизмы биоорганических реакций.— М.: Мир, 1970.— 392 с.
 75. Oae Shigeru, Kadoma Yoshihito. What are α -effects.— Kagaku Chem. Jap., 1972, 27, N 11, p. 1045—1054. — Яп.
 76. Fina N. J., Edwards J. O. The alpha-effect. A review.— Int. J. Chem. Kinet., 1973, 5, N 1, p. 1—26.
 77. Хадсон Р. Ф. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений.— М.: Мир, 1967.— 361 с.
 78. Оае С. Химия органических соединений серы.— М.: Химия, 1975.— 512 с.
 79. Бендер М. Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот.— М.: Мир, 1964.— 192 с.
 80. Джиджева А. Б., Тицкий Г. Д., Кононенко Г. Г., Дыханов Н. Н. Изучение кинетики реакций ацилирования арилсульфогидразидов акрилоилхлоридом в нитробензоле.— Реакц. способность орган. соединений, 1965, 2А, № 3, с. 129—139.
 81. Dixon J. E., Bruice T. C. α -Effect. V. Kinetic and thermodynamic nature of the α -effect for amine nucleophiles.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 6, p. 2052—2056.
 82. Bruice T. C., Donzel A., Huffman R. W., Butler A. R. Aminolysis of phenyl acetates in aqueous solutions. VII. Observations on the influence of salts, amine structure and base strength.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 9, p. 2106—2121.
 83. Dixon J. E., Bruice T. C. α -Effect. IV. Additional observation on the α -effect employing malachite green as substrate.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 24, p. 6592—6597.
 84. Кочетов Д. П., Спириин Ю. Л., Гриценко Ф. Р., Гриценко В. К. Кинетика реакции ацетгидразида с фенилглицидиловым эфиром.— Кинетика и катализ, 1978, 19, № 5, с. 1332 — 1335.
 85. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полнуретанов.— М.: Мир, 1968.— 470 с.
 86. Греков А. П., Шевченко В. В. Исследование реакционной способности некоторых изоцианатов в реакциях с гидразидами карбоновых кислот.— В кн.: Синтез и физико-химия полнуретанов. Киев: Наук. думка, 1967, с. 73—79.
 87. Греков А. П., Сухорукова С. А., Корнев К. А. Исследование процесса полимеризации ϵ -капролактама в присутствии гидразидов ароматических карбоновых кислот.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1969, 11, № 1, с. 206—211.
 88. Греков А. П., Сухорукова С. А., Корнев К. А. Про механізм ініціювання полімеризації ϵ -капролактаму сполуками, що містять аміногрупу.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1968, № 7, с. 630—632.
 89. Греков А. П., Сухорукова С. А. Кинетика реакции бензгидразида с ϵ -капролактамом в м-крезоле.— Журн. орган. химии, 1968, 4, № 12, с. 2155—2160.
 90. Page M. J., Jencks W. P. General base and acid catalysis in the hydrazinolysis of acetylimidazole.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 25, p. 8828—8838.
 91. Gregory M. G., Bruice T. C. The importance of the α -effect in amine general base catalyzed ionization of nitroethane.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 10, p. 2327—2330.
 92. Zolthewicz J. A., Deady L. W. A search for the α -effect among heteroaromatic nitrogen nucleophiles.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 8, p. 2765—2769.
 93. Worley S. D. Photoelectron spectroscopy in chemistry.— Chem. Revs., 1971, 71, N 3, p. 295—314.
 94. Bouchet P., Elguero J., Jacquier G., Pereillo J.—M.— Etude par RMN de la configuration d'hydrazides.— Bull. Soc. Chim. France, 1972, N 6, p. 2264—2271.

95. *Литвиненко Л. М., Дадали В. А., Лагутская Л. И.* Исследование электрической проводимости в системе фенилгидразинон.— Теорет. и эксперим. химия, 1968, 4, № 6, с. 735—741.
96. *Epstein J., Demek M. M., Rosenblatt D. H.* Reaction of paraxon with hydrogen peroxide in dilute aqueous solution.— J. Org. Chem., 1956, 21, N 7, p. 796—798.
97. *Bruice T. C., Willis R. G.* The reaction of aliphatic diamines with phenyl acetate.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 3, p. 531—536.
98. *Титов Е. В., Греков А. П., Рыбаченко В. И., Шевченко В. В.* Изучение связи между некоторыми параметрами ИК-спектров и характеристиками реакционной способности гидразидов карбоновых кислот.— Теорет. и эксперим. химия, 1968, 4, № 6, с. 742—750.
99. *Титов Е. В., Рыбаченко В. И.* Изучение влияния заместителей на спектроскопические характеристики карбонильной и аминогрупп в ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 2, с. 212—217.
100. *Титова Е. В. Марченко В. Н., Рыбаченко В. И., Терещенко О. Г.* Дипольные моменты и некоторые вопросы структуры гидразидов карбоновых кислот.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 7, с. 689—693.
101. *Рыбаченко В. И., Титов Е. В.* Изучение структуры гидразидной группировки методом CNDO/2.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 12, с. 1285—1287.
102. *Греков А. П., Веселов В. Я.* Кинетика реакций 1-алкил-1-арилгидразинов с электрофильными реагентами в бензоле. Проявление α -эффекта.— Журн. орган. химии, 1976, 12, № 10, с. 2171—2178.
103. *Шандрук М. И., Янчук Н. И., Греков А. П.* α -Эффект в реакциях фосфорорганических сполук гидразину с десятикими электрофильными реагентами.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1974, № 4, с. 349—352.
104. *Felton S. M., Bruice T. C.* Intramolecular general-base catalysed hydrolysis and aminolysis of the ester bond by imidazole and quinoline bases.— J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 24, p. 6721—6732.
105. *Liebman J. F., Pollack R. M.* Aromatic transition states and the α -effect.— J. Org. Chem., 1973, 38, N 19, p. 3444—3445.
106. *Parker A. J.* Protic-dipolar aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions.— Chem. Revs., 1969, 69, N 1, p. 1—32.
107. *Амис Э.* Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций.— М.: Мир, 1968.— 328 с.
108. *Дженк В.* Катализ в химии и энзимологии.— М.: Мир, 1972.— 467 с.
109. *Греков А. П., Сухорукова С. А., Отрошко Г. В.* Кинетика реакций тозилгидразину с фенилизоцианатом у різних розчинниках.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1973, № 9, с. 832—836.
110. *Sander E. G., Jencks W. P.* Equilibria for additions to the carbonyl group.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 22, p. 6154—6162.
111. *Fersht A. R., Requena Y.* Free energies of hydrolysis of amides and peptides in aqueous solution at 25°.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 14, p. 3499—3504.
112. *Bunton C. A., Paik C. H.* Reactions of carbocations with a nucleophilic surfactant and related alkoxide ions.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 1, p. 40—44.
113. *Reuben D. M. E., Bruice T. C.* Reaction of thiol anions with benzene oxide and malachite green.— J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 1, p. 114—121.
114. *Джилкрист Т., Сторр Р.* Органические реакции и орбитальная симметрия.— М.: Мир, 1976.— 352 с.
115. *Hudson R. F., Klopman G.* A general perturbation treatment of chemical reactivity.— Tetrahedron Lett., 1967, N 12, p. 1103—1108.
116. *Aubert J. D., Hudson R. F.* Enhanced reactivity of nucleophiles; orbital symmetry and so-called « α -effect».— Chem. Commun., 1970, N 13, p. 937—938.
117. *Hudson R. F.* Störungstheoretische Behandlung der Chemischen Reaktivität.— Angew. Chem., 1973, 85, N 2, S. 63—84.

118. Греков А. П., Веселов В. Я. α -Эффект в химии органических соединений.— Успехи химии, 1978, 47, Вып. 7, с. 1200—1230.
119. Шевченко В. В. Строение и реакционная способность монопроизводных гидразина: Дис. канд. хим. наук.— Киев, 1969.— 143 с.
120. Греков А. П., Веселов В. Я. α -Эффект в реакциях ацилирования производных гидразина.— Журн. орган. химии, 1977, 13, № 3, с. 571—576.
121. Pratt R. F., Bruice T. C. The lack of an α -effect for proton abstraction from carbon acids.— J. Org. Chem., 1972, 37, N 22, p. 3563—3564.
122. Hibbert F., Long F. A., Walters E. A. Proton transfer from cyanocarbon acids. II. General-base catalyzed detritiation and bromination of malononitriles. Rates of the reverse reactions.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 12, p. 2829—2835.
123. Biggi G., Pietra F. The role of the α -effect in determining nucleophilic reactivities: aromatic substitutions.— J. Chem. Soc. B, 1971, N 1, p. 44—48.
124. Gregory M. J., Bruice T. C. The α -effect. II. Displacements on sp^3 carbon.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 17, p. 4400—4402.
125. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии.— Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1966.— 470 с.
126. Литвиненко Л. М., Титов Е. В., Чешко Р. С. и др. Исследование положительного мостикового эффекта по данным измерения констант ионизации и частот валентных колебаний N-H двухядерных аминов.— Журн. орган. химии, 1966, 2, № 10, с. 1857—1864.
127. Fisher A., Harper D. A. R., Vaughan J. Dissociation constants of substituted phenylhydrazines.— J. Chem. Soc., 1964, N 10, p. 4060—4062.
128. Литвиненко Л. М., Сыровацка И. Г., Скорописова Т. С., Островская С. В. Исследование кинетики реакции между первичными ароматическими аминами и пикрилхлоридом в бензольном растворе.— Укр. хим. журн., 1959, 25, № 2, с. 189—195.
129. Pollet R., Vanden Eynde H. Application of the Taft equation to the ionization constants of negatively substituted monoalkylhydrazines.— Bull. Soc. Chim. belg., 1968, 77, N 5-6, p. 341—348.
130. Deles J. Stale dysocjacji chlorowodorow benzylohydrazyn podstawionych w pierścieniu.— Roczn. chem., 1969, 43, N 6, s. 1165—1172.
131. Титов Е. В., Литвиненко Л. М., Измайлов Н. А. Частоты полос валентных колебаний N—H и реакционная способность аминов. I. Одноядерные *m*- и *n*-замещенные производные анилина.— Укр. хим. журн., 1961, 27, N 1, с. 87—94.
132. Литвиненко Л. М., Александрова Д. М. Среда и реакционная способность. V. Кинетика реакции ацетилирования первичных ароматических аминов уксусным ангидридом в бензоле, содержащем небольшие добавки уксусной кислоты.— Укр. хим. журн., 1961, 27, № 2, с. 212—226.
133. Литвиненко Л. М., Попова Р. С., Попов А. Ф. Реакционная способность и электронная проводимость в ряду двухядерных мостиковых систем.— Успехи химии, 1975, 44, № 9, с. 1593—1620.
134. Литвиненко Л. М., Дадали В. А., Беспалый Б. Н. Сравнительное исследование реакционной способности и электронной проводимости в ряду бензиламинов и фенилгидразинов.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 10, с. 1020—1025.
135. Aroney M., Le Fevre R. J. W. Molecular polarizability. Conformations of certain arylamines, hydrazines, etc.— J. Chem. Soc., 1960, N 9, p. 3600—3608.
136. Bowden K. The transmission of polar effects.— Can. J. Chem., 1963, 41, N 11, p. 2781—2793.
137. Франковский Ч. С., Кацнельсон Е. З. Исследования в ряду *n*-оксимзамещенных бензола. V. Кислотно-основные свойства некоторых производных *n*-оксидифенилсульфоксида и *n*-оксидифенилсульфона.— Журн. орган. химии, 1968, 4, № 9, с. 1631—1635.
138. Титаренко Н. И., Федорова Л. С. О взаимодействии удаленных друг от друга атомных группировок по данным исследования кинетики реакций

- аминопроизводных бензанилида с пикрилхлоридом.— Вестн. Харьк. ун-та. Сер. хим., 1970, № 46, с. 102—105.
139. *Цветков Е. Н., Лобанов Д. И., Кабачник М. И.* Электронное влияние дифенилфосфино-группы.— Теорет. и эксперим. химия, 1965, 1, № 6, с. 729—733.
 140. *Цветков Е. Н., Махаматханов М. М., Лобанов Д. И., Кабачник М. И.* Электронное влияние фосфорсодержащих заместителей. Константы дифенилфосфино-, дифенилфосфинильной и дифенилтиофосфинильной групп.— Журн. общ. химии, 1970, 40, № 11, с. 2387—2390.
 141. *Брикуни И. К., Козловский М. Т., Никитина Л. В.* Гидразин и гидроксилламин и их применение в аналитической химии.— Адма-Ата: Наука, 1967.— 175 с.
 142. *Греков А. П.* Органическая химия гидразина.— Киев: Техніка, 1966.— 236 с.
 143. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые ред-окс-методы в аналитической химии.— М.: Химия, 1968.— 318 с.
 144. *Овербергер Ч. Дж., Ансэлм Ж.-П., Ломбардино Дж. Г.* Органические соединения со связями азот—азот.— Л.: Химия, 1970.— 128 с.
 145. *Wellman C. R., Ward J. R., Kuhn L. P.* Kinetics of the oxidation of hydrazine by hydrogen peroxide, catalyzed by hydrated copper (II).— J. Amer. Soc., 1976, 98, N 7, p. 1683—1684.
 146. *Иоффе В. В., Кузнецов М. А.* N-Нитрены.— Успехи химии, 1972, 41, № 2, с. 241—271.
 147. *Mishra S. K., Gupta Y. K.* Stoichiometry and kinetics of the reaction between cerium (IV) and hydrazine in acid solution.— J. Chem. Soc. A, 1970, N 18, p. 2918—2921.
 148. *Morrow J. I., Sheeres G. W.* Stoichiometry and kinetics of the ceric oxidation of hydrazine in acid media.— Inorg. Chem., 1972, 11, N 11, p. 2606—2608.
 149. *Kumar A., Prasad R. K.* Oxidation of hydrazine by some mono- and dielectronators.— J. Indian Chem. Soc., 1974, 51, N 2, p. 366—369.
 150. *Романов В. Ф.* Кинетика и механизм реакции окисления гидразина сульфатом церия (IV) в присутствии соединений иридия (III).— Укр. хим. журн., 1971, 37, N 11, с. 1090—1095.
 151. *Романов В. Ф.* Каталитические свойства соединений ванадия (V) в реакции окисления гидразина сульфатом церия (IV).— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 2, с. 132—137.
 152. *Романов В. Ф.* Влияние этилового спирта на каталитические свойства соединений ванадия (V) в реакции окисления гидразина сульфатом церия (IV).— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 2, с. 115—119.
 153. *Колтунов В. С., Тихонов М. Ф.* Кинетика восстановления нептуния гидразином. III. Восстановление Np (V) до Np (IV) в хлорнокислой среде.— Радиохимия, 1973, 15, № 6, с. 789—794.
 154. *Колтунов В. С., Тихонов М. Ф., Шаповалов М. П.* Кинетика восстановления нептуния гидразином. V. Восстановление Np (V) до Np (IV) в азотнокислой среде.— Радиохимия, 1976, 18, № 12, с. 255—263.
 155. *Колтунов В. С., Марченко В. И., Журавлева Г. И. и др.* Кинетика реакции окисления Np (IV) ионами Pu (IV), Fe (III) и Y (V) и восстановления Np (V) гидразином.— Радиохимия, 1976, 18, № 1, с. 65—76.
 156. *Колтунов В. С., Тихонов М. Ф.* Кинетика восстановления нептуния гидразином. IV. Восстановление Np (V) до Np (IV), катализируемое молибденом.— Радиохимия, 1975, 17, N 3, с. 394—400.
 157. *Колтунов В. С., Журавлева Г. И.* Кинетика восстановления плутония гидразином. II. Восстановление Pu (IV).— Радиохимия 1974, 16, № 1, с. 84—88.
 158. *Романов В. Ф., Конишевская Г. А.* Окислительно-восстановительные реакции с участием пентавалентного ванадия.— В кн.: Химия и технология ванадиевых соединений. Пермь, 1974, с. 381—385.
 159. *Швайка О. П., Мнацаканова Т. Р., Александрова Д. М.* Количественное определение гидразиновой группы, связанной с серой, потенциомет-

- рическим титрованием нитритом натрия.— Журн. аналит. химии, 1965, 20, № 1, с. 273—274.
160. *Huang T., Spence J. T.* The oxidation of hydrazine by molybdenum (VI).— *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, N 12, p. 4198—4202.
161. *Mishra H. C., Sinha R. N. P.* Oxidation of hydrazine by molybdenum (VI) in acid solutions.— *Indian J. Chem.*, 1971, 9, N 11, p. 1300—1301.
162. *Prasad R. K., Kumar O.* Oxidation of hydrazine with acid permanganate and dichromate.— *J. Indian Chem., Soc.* 1973, 50, N 9, p. 612—613.
163. *Gupta K. K. S., Gupta S. S., Chatterjee H. R.* Kinetics of the oxidation of hydrazine by chromium (VI).— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1976, 38, N 3, p. 549—552.
164. *Davies G., Kustin K.* The stoichiometry and kinetics of manganese (III) reactions with hydrazine and the methylhydrazines in acid perchlorate solution.— *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, N 7, p. 2248—2253.
165. *Греков А. П., Сухорукова С. А., Корнев К. А.* Потенциометрическое определение гидразидов дикарбоновых кислот иодатом калия.— Завод. лаб., 1963, № 12, с. 1436.
166. *Šrankowa B., Zyka J.* A study of the oxidation properties of Co (III). IV. The reaction of Co (III) with hydrazine, catalysed by Co (III) and Ag (I) ions.— *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 36, N 1, p. 125—136.
167. *Комарь Н. П., Науменко В. А., Сокольская Е. М., Шаповалова Т. Г.* Измерение параметров равновесия первой ступени протонизации гидразина на фоне NaCl.— Журн. физ. химии, 1973, 47, № 11, с. 2832—2834.
168. *Варафтик М. Н., Кацман Л. А., Сыркин Я. К.* Температурная зависимость скорости быстрых реакций переноса протона в водном растворе. Сообщение 3. Реакции протонирования азотсодержащих оснований.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 12, с. 2697—2703.
169. *Thiebault A., Herlem M., Belloni J.* Ammoniac liquide. IV. Proprietes acidbase de l'hydrazine.— *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 32, N 3, p. 456—458.
170. *Hinman R. L.* Base strengths of some alkyhydrazines.— *J. Org. Chem.*, 1958, 23, N 10, p. 1587—1588.
171. *Condon F. E., Reace R. T., Shapiro D. G. et al.* The influence of hydration on base strength. Part V. Hydrazines and oxyamines. Heats of solution and thermodynamics of ionization of the 20 methyl and ethyl substituted hydrazines. Isomerization equilibria for unsymmetrical hydrazinium ions. Substituent constants (σ^* — values) for amino-groups.— *J. C. S. Perkin. Trans.*, 1974, N 10, pt 2, p. 1112—1121.
172. *Deles J.* Attempts at determining the of protonation in benzylhydrazines.— *Rocz. chem.*, 1975, 49, N 12, p. 2107—2112.
173. *Stroh H. H., Westphal G.* Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen. IX. Die Basizitätskonstanten mehrfach substituierter Phenylhydrazine.— *Chem. Ber.*, 1964, 97, N 1, S. 83—87.
174. *Титов Е. В., Корженевская Н. Г., Рыбаченко В. И.* Константы кислотности ряда гидразидов карбоновых кислот.— Укр. хим. журн., 1968, 34, N 12, с. 1253—1256.
175. *Петюнин П. А., Черных В. П., Макурина В. И.* Константы ионизации аренсульфогидразидов щавелевой кислоты и ее замещенных амидов.— Реакц. способность орган. соединений, 1972, 9, № 1, с. 153—163.
176. *Коппель И. А., Маремяэ В. М., Туулметс А. В.* Обработка экспериментальных данных методом корреляционных уравнений с использованием ЭВМ. II. Корреляция констант кислотной диссоциации (pK_a) замещенных фенолов и нонов анилина в воде.— Реакц. способность орган. соединений, 1965, 2А, № 3, с. 39—68.
177. *Титов Е. В., Капкан Л. М., Рыбаченко В. И., Корженевская Н. Г.* Спектры ЯМР и кислотно-основные свойства некоторых гидразидов карбоновых кислот.— Реакц. способность орган. соединений, 1968, 5, № 3, с. 673—681.

178. *Одрит Л., Огг Б.* Химия гидразина.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954—237 с.
179. *Введенский А. А., Масалитинова Т. Н.* Термодинамические функции гидразина и его метилпроизводных.— Журн. физ. химии, 1966, 40, № 6, с. 1372—1377.
180. *Лебедева Н. Д., Рядненко В. Л.* Экспериментальное определение средней теплоемкости γ -ацетопрпилового спирта и гидразисульфата.— В кн: Термодинамика и кинетика химических процессов. Л.: Ин-т прикл. химии, 1976, с. 79—81.
181. *Цыкало А. Л., Савенков В. К., Селеванюк В. И., Якушев А. П.* Термодинамические свойства гидразина.— Журн. прикл. химии, 1974, 47, № 2, с. 441—444.
182. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив.— М.: Мир, 1969.— 488 с.
183. *Chang E. T., Gokcen N. A., Poston T. M.* Thermodynamic properties of gases in propellants. II. Solubilities of helium, nitrogen and argon gas in hydrazine, methylhydrazine and unsymmetrical dimethylhydrazine.— J. Phys. Chem., 1968, 72, N 2, p. 638—642.
184. *Дьячкова Н. Н., Виздорович Е. Н., Иванютин Л. А.* Давление насыщенного пара гидразин-гидрата и тетраэтоксилана.— Журн. физ. химии, 1973, 47, N 2, с. 456—457.
185. *Chang E. T., Gokcen N. A., Poston T. M.* Thermodynamic properties of gases in propellants. Solubilities of gaseous NH_3 , CO , CO_2 and SF_6 .— J. Chem. and Eng. Data, 1971, 16, N 4, p. 404—408.
186. *Иоффе Б. В.* Рефрактометрические методы химии.— Л.: Химия, 1970.— 400 с.
187. *McMillan J. A., Los S. C.* Hydrazine-water system; the water-rich eutectic.— Science, 1964, 145, N 3638, p. 1307—1308.
188. *McMillan J. A., Los S. C.* Hydrazine-water system. I. Phase-equilibria diagram.— J. Chem. Phys., 1965, 42, N 1, p. 160—161.
189. *McMillan J. A., Los S. C.* Hydrazine-water system. II. Nonequilibrium phase transformations.— J. Chem. Phys., 1965, 42, N 3, p. 829—834.
190. *Зрелов В. Н., Серегин Е. П.* Жидкие ракетные топлива.— М.: Химия, 1975.— 320 с.
191. *McMillan J. A., Los S. C.* 1,1-Dimethylhydrazine-water solid-liquid system.— J. Phys. Chem., 1967, 71, N 7, p. 2132—2137.
192. *Rastogi R. P., Singh H. J., Kishore K.* Studies on mixed fuels. Hydrazine and ethyl alcohol system.— AIAA Journal, 1974, N 2, p. 227—229.
193. *Боговкин И. М.* Физико-химическое исследование двойной системы гидразин — уксусная кислота.— Журн. общ. химии, 1959, 29, № 6, с. 1793—1797.
194. *Боговкин И. М.* Физико-химическое исследование системы гидразин — фенол.— Журн. общ. химии, 1959, 29, № 11, с. 3531—3535.
195. *Крупаткин И. Л., Балина Т. К.* Физико-химический анализ двойной системы «гидразин-гидрат — фенол». — Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология, 1971, 14, № 8, с. 1161—1164.
196. *Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б.* Комплексообразование в системах N_2H_4 — $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ и N_2H_4 — $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$.— Журн. неорган. химии, 1971, 16, № 3, с. 814—816.
197. *Росоловский В. Я., Сакк Ж. Г.* Гидразинаты перхлоратов элементов IIa группы.— Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 10, с. 2640—2643.
198. *Егоренко Г. А., Стасиневич Д. С., Антонов И. С.* Термический анализ системы боргидрид натрия — гидразин.— Докл. АН СССР, 1965, 164, № 4, с. 809—811.
199. *Сакк Ж. Г., Росоловский В. Я.* Растворимость некоторых неорганических солей в гидразине.— Журн. неорган. химии, 1972, 17, № 6, с. 1783—1784.
200. *Росоловский В. Я., Сакк Ж. Г.* Растворимость перхлоратов в гидразине.— Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 8, с. 2262—2264.
201. *Runtz G., Bain R.* Phase equilibria in the systems ethanol-hydrazine

- monochloride and deuterium oxide-ethanol-hydrazine monochloride.— J. Chem. and Eng. Data, 1968, 13, N 2, p. 178—179.
202. *Sieprawski M., Cohen-Adad R.* Le systeme ternaire $N_2H_4 - NH_3 - H_2O$. Etude a basse temperature.— Bull. Soc. chim. France, 1973, N 9-10, p. 2630—2633.
203. *Журавлев Е. Ф., Боева М. К.* Системы из нитрата неодима, воды и динитратов гидразина, этилендиамина.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1975, с. 45—48.
204. *Юркевич Р. В., Журавлев Е. Ф.* Изучение растворимости в тройных системах, состоящих из хлорида лантана, хлоридов диаминов и воды.— Журн. неорг. химии, 1972, 17, № 11, с. 3063—3065.
205. *Каданцева М. И., Журавлев Е. Ф.* Системы хлорид церия — солянокислый гидразин — вода и хлорид церия — солянокислый гидроксилан — вода.— Журн. неорг. химии, 1972, 17, № 11, с. 3066—3068.
206. *Балина Т. К., Крупаткин И. Л.* Исследование равновесия «жидкость — жидкость» в системах гидразин — вода — фенол или крезолы.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1974, с. 93—99.
207. *Балина Т. К., Крупаткин И. Л.* Исследование жидкофазных равновесий в системе гидразин — вода — гваякол.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1974, с. 100—104.
208. *Балина Т. К., Крупаткин И. Л.* Равновесие «жидкость — жидкость» в системах гидразин — вода — хлорфенолы.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1974, с. 105—112.
209. *Балина Т. К., Крупаткин И. Л., Щербакова Т. А. и др.* Равновесие «жидкость — жидкость» в системе гидразин — вода — бутиловые и амиловые спирты.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1975, с. 127—132.
210. *Балина Т. К., Крупаткин И. Л.* Равновесие «жидкость — жидкость» в системе гидразин — вода — третичный бутиловый спирт — NaOH.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1975, с. 139—144.
211. *Балина Т. К., Крупаткин И. Л.* Равновесие «жидкость — жидкость» в системах гидразин — вода — *n*-пропиловый (изопропиловый) спирт — NaOH.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1975, с. 133—138.
212. *Durig J. R., Harris W. C.* Infrared and Raman spectra of substituted hydrazines. III. Symmetrical dimethylhydrazine.— J. Chem. Soc., 1971, 55, N 4, p. 1735—1750.
213. *Durig J. R., Harris W. C., Wertz D. W.* Infrared and Raman spectra of substituted hydrazines. I. Methylhydrazine.— J. Chem. Phys., 1969, 50, N 3, p. 1449—1461.
214. *Anthoni U., Larsen C., Nielsen P. H.* Derivatives of hydrazine. I. Preparation and infrared spectra of partially deuterated mono- and dimethylhydrazines.— Acta chem. scand., 1968, 22, N 3, p. 1025—1035.
215. *Hadzi D., Jan J., Ocviřk A.* NH stretching bands of hydrazine derivatives as evidence for a lone pair-bond interaction.— Spectrochim. acta A, 1969, 25, N 1, p. 97—102.
216. *Prevorsek D.* Spectres infrarouges des hydrazides d'acides carboxyliques.— Bull. Soc. Chim. France, 1958, N 6, p. 795—801.
217. *Тимов Е. В., Капкан Л. М., Рыбаченко В. И., Червинский А. Ю.* Влияние заместителей на ИК- и ЯМР-спектроскопические характеристики аминогрупп некоторых фенилгидразинов.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 9, с. 927—929.
218. *Чекушин С. И., Тимов Е. В.* О частотах валентных колебаний N—H гидразидов карбоновых кислот.— Оптика и спектроскопия, 1970, 28, № 4, с. 817—818.
219. *Чекушин С. И., Тимов Е. В.* О расчете интенсивностей полос валентных колебаний N—H гидразидов карбоновых кислот.— Оптика и спектроскопия, 1971, 30, № 5, с. 982—984.

220. Чекушин С. И., Титов Е. В. Эмпирический расчет интенсивностей полос валентных колебаний N—H фрагмента NHNH_2 .— Оптика и спектроскопия, 1973, 35, № 5, с. 990—991.
221. Лаптий С. В., Луценко Т. Б., Ватулев В. Н. и др. О проявлении валентных колебаний N—H групп и ИК-спектрах гидразидов карбоновых кислот.— Журн. прикл. спектроскопии, 1972, 16, № 2, с. 367—369.
222. Ватулев В. Н., Дядюша Г. Г. К расчету частот и форм валентных колебаний N—H гидразидов карбоновых кислот.— Журн. прикл. спектроскопии, 1972, 17, № 4, с. 728—730.
223. Mielke Z., Ratajczak H. Normal coordinate analysis of diimide hydrazine and its protonated species.— J. Mol. Struct., 1973, 19, N 2, p. 751—759.
224. Титов Е. В., Поддубная М. В., Капкан Л. М. Изучение структуры первичных амидов карбоновых кислот методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.— Теорет. и эксперим. химия, 1970, 6, № 4, с. 516—522.
225. Абрамович М. А., Гинзбург И. М., Иоффе Д. В. Спектроскопическое изучение внутримолекулярной водородной связи в оксикарбоновых кислотах и их сложных эфирах.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 2, с. 225—231.
226. Погорелый В. К. Слабые водородные связи.— Успехи химии, 1977, 46, № 4, с. 602—638.
227. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул.— М.: Мир, 1971.— 348 с.
228. Ковалева А. Г. Физико-химические и спектральные характеристики ассоциированных соединений и их растворов.— Успехи химии, 1970, 39, № 1, с. 168—189.
229. Cremlyn R. J. W., Waters D. N. The infrared spectra of some sulphonyl hydrazides and sulphonylhydrazones.— J. Chem. Soc., 1964, N 2, p. 6243—6244.
230. Kamishina Y. Proton magnetic relaxation study of hydrazine.— J. Chem. Phys., 1974, 60, N 11, p. 4626.
231. Harrell J. W., Jr., Peterson E. M. NMR study of motion in hydrazine sulfate.— J. Chem. Phys., 1975, 63, N 8, p. 3609—3612.
232. Condon F. E. Effects of methyl substituents on the proton chemical shifts in the NMR spectra of the twenty methyl and ethyl substituted hydrazines. Electronegativity values for hydrazyl groups.— Org. Magn. Reson., 1974, 6, N 10, p. 517—521.
233. Титов Е. В., Капкан Л. М. Химические сдвиги протонов аминогруппы в гибридном состоянии атома азота.— Докл. АН СССР, 1973, 208, № 3, с. 658—660.
234. Капкан Л. М., Титов Е. В. Chemical shifts of the protons of the primary amine group and its structure.— J. Mol. Struct., 1973, 19, N 2, p. 365—369.
235. Титов Е. В., Капкан Л. М. О протонном обмене в гидразидах карбоновых кислот.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 6, с. 1342—1345.
236. Титов Е. В., Капкан Л. М., Червинский А. Ю. Протонный обмен в производных гидразина.— Теорет. и эксперим. химия, 1972, 8, № 2, с. 202—209.
237. Капкан Л. М., Титов Е. В., Червинский А. Ю. Изучение кислотного катализа протонного обмена в ряду фенилгидразинов методом ЯМР.— Теорет. и эксперим. химия, 1975, 11, № 3, с. 392—397.
238. Стопский В. С., Лебедев В. Б., Иоффе Б. В., Петров А. П. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов групп N—N—N и H—C=N—N.— Докл. АН СССР, 1966, 166, № 2, с. 399—402.
239. Капкан Л. М., Красноцкий Е. А., Белобров В. М., Титов Е. В. Конформации гидразидов фенилуксусных кислот.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 3, с. 256—259.
240. Юнда Н. Г., Лагодзинская Г. В., Манелис Г. Б. Изучение самоассоциации в гидразидах методом ЯМР.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 6, с. 1284—1287.

241. *Титов Е. В., Рибаченко В. И.* Про розподіл електронної густини в гідрозидній групі.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1970, № 10, с. 943—945.
242. *Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Ерофеев Л. Н. и др.* Исследование растворов гидразинборана в гидразине методом ядерного магнитного резонанса. I. Качественная интерпретация температурной зависимости ^1H и ^{14}N (^{13}C и ^{14}N)-спектров.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 9, с. 2238—2243.
243. *Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Нечипоренко Г. Н., Манелис Г. Б.* Исследование растворов гидразинборана в гидразине методом ядерного магнитного резонанса. II. Протонные обмены.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 9, с. 2244—2248.
244. *Dewar M. J. S., Shanshal M.* Ground states of σ -bonded molecules. Part XII. MINDO/1 studies of inversion barriers, rotational barriers, Tautomerism and hydrogen bonding.— J. Chem. Soc. A, 1971, N 1, p. 25—29.
245. *Dewar M. J. S., Jennings W. B.* Conformational interchange in acyclic hydrazines.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 5, p. 1562—1569.
246. *Riggs N. V., Verma S. M.* Restricted rotation about N—N bonds in some bridged diphenic acid derivatives.— Austral. J. Chem., 1970, 23, N 9, p. 1913—1917.
247. *Walter W., Reubke K. J.* Zur Structur der N, N-Dialkylhydrazide.— Chem. Ber., 1970, 103, N 7, S. 2197—2207.
248. *Бежан И. П., Хрусталева В. А., Зеленин К. А. и др.* О Z, E-изомерии гидразидов.— Журн. орган. химии, 1978, 14, № 4 с. 754—759.
249. *Notura Y., Masai N., Takeuchi Y.* Double inversion at two nitrogen atoms in bicyclic hydrazines: a carbon-13 nuclear magnetic resonance study.— Chem. Commun., 1974, N 8, p. 288—289.
250. *Finocchiaro P., Caccamese S.* Dynamic stereochemistry of diimides. The one-acetyl flip as threshold mechanism in the stereoisomerization of N, N'-diacetyl-N, N'-dimethylhydrazine.— Gazz. chim. ital., 1975, 105, N 5-6, p. 569—576.
251. *Bopp T. T., Havlicek M. D., Gilje J. W.* Restricted rotation in a bisphosphinohydrazine.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 12, p. 3051—3053.
252. *West R., Bichlmeir B.* New anionic rearrangements. XIV. Temperature-dependent proton nuclear magnetic resonance of organosilylhydrazine anions.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 5, p. 1649—1655.
253. *Нефедов В. И.* Валентные электронные уровни химических соединений (по данным фотоэлектронной, рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии).— М.: ВИНТИ, 1975.— 175 с.— (Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и хим. связь; Т. 3).
254. *Бейкер А., Беттеридж Д.* Фотоэлектронная спектроскопия.— М.: Мир, 1975.— 200 с.
255. *Зверев В. В., Китаев Ю. П.* Фотоэлектронная спектроскопия и реакционная способность органических соединений.— В кн.: Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976, с. 241—271.
256. *Rademacher P.* Photoelectronenspektroskopische Konformationanalyse aliphatischer Hydrazine. I. Acyclische Hydrazine.— Chem. Ber., 1975, 108, N 5, S. 1548—1556.
257. *Kimura K., Katsumata S., Osafune K.* Photoelectron spectroscopic study of skew compounds. Methylhydrazine and unsymmetrical dimethylhydrazine.— Bull. Chem. Jap., 1975, 48, N 10, p. 2736—2738.
258. *Вовна В. И., Вилесов Ф. И., Лопатин С. Н.* Фотоэлектронные спектры гидразина и ряда его алкилпроизводных.— Оптика и спектроскопия, 1975, 38, № 2, с. 259—262.
259. *Nelsen S. E., Buschek J. M.* Photoelectron spectra of hydrazines. III. Evidence for similar lone pair-lone pair dihedral angles for acyclic hydrazines.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 8, p. 2392—2397.
260. *Nelsen S. F., Buschek J. M.* Photoelectron spectra of hydrazines. IV. Empirical estimation of lone pair-lone pair dihedral angles and prediction of lone pair ionization potentials for some cyclic and bicyclic hydrazines.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 22, p. 6982—6987.

261. *Nelsen S. E., Buschek J. M.* Photoelectron spectra of hydrazines. I. Dependence of the lone pair-lone pair splitting on dihedral angle for tetraalkylhydrazines.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, N 6, p. 2011—2013.
262. *Bodor N., Dewar M. J. S., Jennings W. B., Worley S. D.* Photoelectron spectra of molecules. IV. Ionization potentials and heats of formation of some hydrazines and amines.— *Tetrahedron*, 1970, 26, N 17, p. 4109—4113.
263. *Rademacher P., Koopmann H.* Photoelektronenspektroskopische Konformationsanalyse aliphatischer Hydrazine. 2. Cyclische und bicyclische Hydrazine.— *Chem. Ber.*, 1975, 108, N 5, S. 1557—1569.
264. *Nelsen S. F., Buschek J. M.* Photoelectron spectra of hydrazines. II. Conformation of hexahydropyridazines.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, N 6, p. 2013—2014.
265. *Osafune K., Katsumata S., Kimura K.* Photoelectron spectroscopic study of hydrazine.— *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 19, N 3, p. 369—372.
266. *Акопян М. Е., Вилесов Ф. И., Теренин А. Н.* Масс-спектрометрическое исследование фотоионизации молекул и распада возбужденных молекулярных ионов.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1963, 27, № 8, с. 1083—1087.
267. *Kimura K., Osafune K.* Photoelectron spectroscopic study of skew compounds. III. N, N'-Dimethylhydrazine, dimethyl peroxide and dimethyl disulfide.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, 48, N 9, p. 2421—2427.
268. *Fantachi R., Helcke G. A.* Electron spin resonance and CNDO/2 study of the radicals produced during fast electron irradiation of substances containing nitrogen. Part 2. Hydrazine.— *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2*, 1972, 68, N 6, p. 924—933.
269. *Malatesta V., Lindsay D., Horswill E. C., Ingold K. U.* The EPR spectra of hydrazyl and some 1-substituted hydrazyl radicals in solution.— *Can. J. Chem.*, 1974, 52, N 5, p. 864—866.
270. *Malatesta V., Ingold K. U.* The electron paramagnetic resonance spectra of 1,1-dialkylhydrazyl radicals in solution.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, N 18, p. 6110—6113.
271. *Malatesta V., Ingold K. U.* Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. XIV. 1,1-Dialkylhydrazyl radicals.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, N 12, p. 3949—3954.
272. *Smith P., Stevens R. D., Kaba R. A.* Electron paramagnetic resonance spectroscopic study of radical cations from hydrazine, methylhydrazine and dimethylhydrazines.— *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, N 13, p. 2048—2055.
273. *Lunazzi L., Ingold K. U.* Electron paramagnetic resonance spectra of alkylhydrazyl radicals in solution.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, N 17, p. 5558—5560.
274. *Wood D. E., Wood C. A., Lathan W. A.* Electron paramagnetic resonance of free radicals in an adamantane matrix. V. Neutral alkylhydrazyl radicals.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, N 26, p. 9278—9280.
275. *Balaban A. T., Istratoin R.* N-Arenesulphonyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-1)-aminyls, hydrazyls with no nitrogen-bonded aromatic groups.— *Tetrahedron Lett.*, 1973, N 21, p. 1879—1880.
276. *Ahrens W., Berndt A.* Zur Elektronenstruktur von Hydrazonyl-Radicalen.— *Tetrahedron Lett.*, 1975, N 27, p. 2295—2296.
277. *Stilbs P., Ahlgren G., Akermark B.* ESR evidence for the intermediacy of diazenium radicals in the photolysis of azoesters.— *Tetrahedron Lett.*, 1972, N 23, p. 2387—2390.
278. *West R., Bichlmeir B.* Organosilylhydrazyl radicals and a possible triazol radical.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, N 23, p. 7897—7898.
279. *Neugebauer F. A., Weger H.* Some 1,2-dialkyl-1,2-diarylhydrazine radical cations, a contribution to the geometry of hydrazine radical cations.— *Tetrahedron Lett.*, 1976, N 24, p. 2083—2086.
280. *Nelsen S. F., Hintz P. J., Buschek J. M., Weisman G. R.* Electron transfer between tetraalkylhydrazine radical cations and tetraalkylhydrazines.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, N 17, p. 4933—4936.

281. Forrester A. R., Hay J. M., Thomson R. H. Organic chemistry of stable free radicals.— London; New York: Acad. press, 1968.— 405 p.
282. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение.— М.: Химия, 1973.— 408 с.
283. Родионов В. А., Розанцев Э. Г. Долгоживущие радикалы.— М.: Наука, 1972.— 199 с.
284. Нонгбел Дж., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. Структура и механизм реакций.— М.: Мир, 1977.— 606 с.
285. Williams D. E. Crystal structure of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl free radical.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 17, p. 4280—4287.
286. Коряков В. И., Губанов В. А., Беляков Ю. М. и др. Параметры спектров ЭПР ряда гидразинильных радикалов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 11, с. 2468—2472.
287. Губанов В. А., Коряков В. И., Чирков А. К., Матевосян Р. О. Расчет ряда стабильных гидразильных радикалов методами МО Хюккеля и Мак-Лаклана.— Тр. Ин-та химии Урал. науч. центра АН СССР, 1971, № 21, с. 56—65.
288. Губанов В. А., Чирков А. К., Матевосян Р. О. Спиновые плотности в замещенных радикалах гидразинового ряда.— Журн. структур. химии, 1971, 12, № 3, с. 538—541.
289. Chen M. M., Sane K. V., Walter R. I., Weil J. A. Solution paramagnetic resonance studies of para-substituted hydrazyl free radicals.— J. Phys. Chem., 1961, 65, N 5, p. 713—717.
290. Walter R. I. Substituent effects on the properties of stable aromatic free radicals.— J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 9, p. 1930—1937.
291. Которленко Л. А., Самойленко С. А. Колебательные спектры свободных радикалов.— Успехи химии, 1977, 46, № 4, с. 639—659.
292. Абрамова Н. И., Матевосян Р. О., Абрамов Ю. А. и др. Синтез и исследование свойств α, α -(6-метилбензтиазолил-2)- α -фенил- β -2,6-динитрофенилгидразила, α, α -(2-метилбензтиазолил-6)- α -фенил- β -2,6-динитрофенилгидразила и соответствующих гидразинов.— Химия гетероцикл. соединений, 1971, № 11, с. 1484—1490.
293. Pirkle W. H., Gravel P. L. Cyclic diacylhydrazyl radicals from 1,3,4-oxadiazolidine-2,5-diones, pyridazine-3,6-diones and phtalazine-1,4-diones.— J. Org. Chem., 1977, 42, N 2, p. 1367—1369.
294. Матевосян Р. О., Икрина М. А. Исследование в области химии свободных радикалов гидразинового ряда. XVI. α, α -Дифенил- β -2,4,6-триметилфенилгидразин и его свойства.— Журн. общ. химии, 1964, 34, № 2, с. 664—668.
295. Рыжманов Ю. М., Яблоков Ю. В., Козырев Б. М. и др. Сверхтонкая структура в ЭПР некоторых производных бензоилгидразильных свободных радикалов.— Докл. АН СССР, 1965, 162, № 1, с. 116—119.
296. Валитова Ф. Г., Рыжманов Ю. М. Электронный парамагнитный резонанс в растворах некоторых свободных радикалов тиофосфонгидразильного ряда.— Докл. АН СССР, 1969, 170, № 5, с. 1124—1125.
297. Арбузов А. Е., Валитова Ф. Г., Ильясов А. В. и др. Электронный парамагнитный резонанс в растворах некоторых свободных радикалов фосфонгидразильного ряда.— Докл. АН СССР, 1962, 147, № 4, с. 839—842.
298. Heidberg J., Weil J. A. Dihydrazyl. Synthesis and magnetic properties.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 23, p. 5173—5174.
299. Розанцев Э. Г. Свободные иминокислородные радикалы.— М.: Химия, 1970.— 216 с.
300. Коряков В. И., Губанов В. А., Чирков А. К., Матевосян Р. О. Обменные взаимодействия в гидразильных бирадикалах.— Докл. АН СССР, 1972, 206, № 3, с. 649—652.
301. Морозова И. Д., Дяткина М. Е. Новые данные о бирадикалах.— Успехи химии, 1968, 37, № 5, с. 863—897.

302. *McLain W. L., Haven Y., Shieds H.* Isotope effect in the decay of triplet-state radicals in x-ray irradiated carbonylhydrazide.— *Radiat. Res.*, 1974, 60, N 2, p. 226—232.
303. *Полумбрик О. М.* Успехи химии вердазильных радикалов.— *Успехи химии*, 1978, 47, № 8, с. 1444—1478.
304. *Fischer P. H. H.* LCAO-MO calculations on verdazyls.— *Tetrahedron*, 1967, 23, № 4, p. 1939—1952.
305. *Neugebauer F. A., Brunner H., Hausser K. H.* Spin densities in 1,3,5-triphenylverdazyl an NMR study.— *Tetrahedron*, 1971, 27, N 15, p. 3623—3628.
306. *Neugebauer F. A.* Substituent effects in *p*-substituted 3-tert-butyl-1,5-diarylverdazyls.— *Tetrahedron*, 1970, 26, N 20, p. 4853—4857.
307. *Neugebauer F. A.* Hydrazidinyl Radicale: 1,2,4,5-Tetraazapentyle, Verdazyle und Tetrazolinyle.— *Angew. Chem.*, 1973, 85, N 11, S. 485—493.
308. *Которленко Л. А., Гарденина А. П.* Расчет электронной плотности гетероцикла радикала трифенилвердазила, соответствующих ионов и лейкооснования расширенным методом Хьюкеля.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1972, 8, № 4, с. 454—458.
309. *Дегтярев Л. С., Горлов Ю. И.* Электронное строение, спектры ЭПР и структура вердазильных радикалов.— *Журн. структур. химии*, 1975, 16, № 5, с. 769—773.
310. *Williams D. E.* Crystal structure of 2,4,6-triphenylverdazyl.— *Acta crystallogr. B*, 1973, 29, N 1, p. 96—102.
311. *Полумбрик О. М., Нестеренко А. М., Марковский Л. Н.* Электронная структура гетероцикла вердазильных радикалов.— *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1977, № 6, с. 523—526.
312. *Kuhn R.* Über Verdazyle und verwandte Stickstoffradicale.— *Angew. Chem.*, 1964, 76, N 15, S. 691.
313. *Kuhn R., Neugebauer F. A., Trischmann H.* Über ein Triradical.— *Angew. Chem.*, 1965, 77, N 1, S. 43.
314. *Neugebauer F. A., Fisher H., Bernhardt R.* Verdazyls. XXIV. Tetrakis [4-(3-tert-butyl-5-phenylverdazyl-1-yl) phenyl] methan, ein Tetraradical.— *Chem. Ber.*, 1976, 109, N 7, S. 2389—2394.
315. *Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П.* Колебательные спектры многоатомных молекул.— *М.: Наука*, 1970.— 559 с.
316. *Gilbert M., Gundersen G., Hedberg K.* On a reinvestigation of the structure of dinitrogen tetrafluoride, N₂F₄, by gaseous electron diffraction. — *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, N 4, p. 1691—1697.
317. *Jonsson P.-G.* Hydrogen bond studies. Diffraction studies of some hydrogen-bonded structures.— *Uppsala: Inst. Chem., Univ. Uppsala*, 1973. —42 p.
318. *Liminga R.* Hydrogen bond studies. IX. The crystal structure of hydrazinium dihydrogen phosphate N₂H₅H₂PO₄.— *Acta chem. scand.*, 1965, 19, N 7, p. 1629—1642.
319. *Powel L. F., Turner K. E., Kind J. A., Moore F. H.* A refinement of the crystal and molecular structure of hydrazinium sulphate by neutron diffraction.— *Acta crystallogr. B*, 1975, 31, N 10, p. 2470—2474.
320. *Liminga R., Lundgren J.-O.* Hydrogen bond studies. 8. The crystal structure of dihydrazinium sulphate (N₂H₅)₂SO₄.— *Acta chem. scand.*, 1965, 19, N 7, p. 1612—1628.
321. *Lazarini F., Vardian-Jares M.* Hydrazinium (1+) hydrogen sulphide.— *Acta crystallogr. B*, 1975, 31, N 9, p. 2355—2356.
322. *Colić L., Lazarini F.* Die Kristallstruktur des Hydraziniummonofluorids.— *Monatsh. Chem.*, 1974, 105, N 4, S. 735—741.
323. *Chiglien G., Etienne J., Jaulmes S., Laruell P.* Structure cristalline de l'azoture d'hydrazinium, N₂H₅.— *Acta cristallogr. B*, 1974, 30, N 9, p. 2229—2233.
324. *Hady S. A., Nahringbauer I., Olovsson I.* Nitrogen bond studies. 38. The crystal structure of hydrazinium acetate.— *Acta chem. scand.*, 1969, 23, N 8, p. 2764—2772.

325. *Thomas J. O.* Hydrogen-bond studies. LXXV. An x-ray diffraction study of normal and deuterated hydrazinium hydrogen oxalate, $N_2H_5HC_2O_4$ and $N_2D_5DC_2O_4$.— *Acta crystallogr. B*, 1973, 29, N 9, p. 1767—1776.
326. *Conant J. W., Roof R. B., Jr.* The crystal structures of the isostructural compounds hydrazinium fluoroborate and hydrazinium perchlorate.— *Acta crystallogr. B*, 1970, 26, N 12, p. 1928—1932.
327. *Anderson M. R., Vilminot S., Brown I. D.* The crystal structure of hydrazinium fluoroberyllate.— *Acta crystallogr. B*, 1973, 29, N 12, p. 2961—2962.
328. *Anderson M. R., Brown I. D.* A neutron diffraction refinement of lithium hydrazinium fluoroberyllate.— *Acta crystallogr. B*, 1975, 31, N 5, p. 1500—1501.
329. *Алиев П. Я., Мусаев Д. Б., Абдуллаев Г. К., Джафаров Г. Г.* Синтез и рентгенографическое исследование некоторых комплексных соединений празеодима, неодима и самария с гидразином.— *Журн. неорганической химии*, 1976, 21, № 9, с. 2563—2565.
330. *Bukovec P., Golic L.* Hydrazinium (1+) tetrafluoroaquoindate (III).— *Acta crystallogr. B*, 1976, 32, N 3, p. 948—950.
331. *Liminga R.* Hydrogen bond studies. XXVII. The crystal structure of hydrazine bismethanol, $N_2H_4 \cdot 2CH_3OH$, at $-90^\circ C$.— *Arkiv. Kemi*, 1968, 28, N 5, p. 471—481.
332. *Liminga R., Sorensen A. M.* Hydrogen bond studies. XXII. The crystal structure of hydrazine tetramethanol.— *Acta chem. scand.*, 1967, 21, N 10, p. 2669—2678.
333. *Hoekstra A., Vos A., Braun P. B., Hornstra J.* The crystal and molecular structures of tetraphenylhydrazine and related compounds at $-160^\circ C$. I. The crystal structure and physical properties of tetraphenylhydrazine (TPH).— *Acta crystallogr. B*, 1975, 31, N 6, p. 1708—1715.
334. *Ottersen T.* The structure of diformylhydrazine at $19^\circ C$ and $-165^\circ C$.— *Acta chem. scand. A*, 1974, 28, N 10, p. 1145—1149.
335. *Miravittlas C., Brianso J. L., Plana F., Font-Altaba M.* Estructura cristallina y molecular de la dihidrazida malonica anhidra.— *Acta geol. hisp.*, 1975, 10, N 1, p. 10—16.
336. *Miravittlas C., Brianso J. L., Font-Altaba M. et al.* Malonic dihydrazide monohydrate $C_3H_8N_3O_4 \cdot H_2O$.— *Cryst. Struct. Commun.*, 1973, 2, N 2, p. 315—318.
337. *Germanin G., Viterbo D.* 3-Methyl-4-furoxancarboxylic acid hydrazide, $C_4H_6N_4O_3$.— *Cryst. Struct. Commun.*, 1972, 1, N 4, p. 411—414.
338. *Датт И. Д., Озеров П. П.* Кристаллохимия водородсодержащих соединений по нейтронографическим данным. Обзор.— *Кристаллография*, 1972, 17, № 2, с. 437—455.
339. *Hoekstra A., Vos A.* The crystal and molecular structures of tetraphenylhydrazine and related compounds at $-160^\circ C$. III. Discussion of the conformation of the molecules.— *Acta crystallogr. B*, 1975, 31, N 6, p. 1722—1729.
340. *Blair J. A., Gardner R. J.* The mass spectra of mono substituted hydrazine salts.— *Org. Mass. Spectrom.*, 1970, 4, Suppl., p. 291—298.
341. *Dibeler V. H., Franklin J. L., Reese R. M.* Electron impact studies of hydrazine and the methyl-substituted hydrazines.— In: *Advances in mass spectrometry*. London ets: Pergamon press, 1959, p. 443—457.
342. *Расулев У. X.* Поверхностная ионизация алкилазамещенных гидразинов на окислах вольфрама.— *Журн. орган. химии*, 1973, 9, № 8, с. 1573—1580.
343. *Beynon J. H., Saunders R. A., Williams A. E.* The mass spectrum of trimethylhydrazine.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, N 2, p. 288—289.
344. *Cristy S. S., Mamontov G.* Cryogenic mass spectrometry of reactive fluorine-containing species. I. The mass spectra of sulfur hexafluoride, chlorine trifluoride, chlorine monofluoride, nitrosyl fluoride and tetrafluorohydrazine.— *Int. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 1970, 5, N 3-4, p. 309—317.

345. Porter Q. N., Seif A. E., Mrs. Mass spectrometric studies. VIII. Double hydrogen migration in 1,1-dimethyl-2,2-dibenzolyhydrazine.— Org. Mass Spectrom., 1970, 4, Suppl., p. 361—363.
346. Attanasi O., Frigerio A., Gasparrini F., Secchi L. Mass spectra of some acyl tosylhydrazides.— Boll. chim. farm., 1975, 114, N 9, p. 494—500.
347. Wolkoff P., Hammerum S. The mass spectra of some simple phenylhydrazides and a reexamination of the fragmentations of phenylhydrazine.— Org. Mass Spectrom., 1976, 11, N 4, p. 375—382.
348. Филилеева Л. И., Ковальчук В. Н., Коростышевский И. З., Александрин М. М. Диссоциация гидразина в полевом масс-спектрометре.— Теорет. и эксперим. химия, 1974, 10, № 4, с. 541—544.
349. Sagher de R. M., Leenheer de A. P., Clayes A. E., Cruyl A. A. Electron impact mass-spectral studies of hydrazine monoamine oxidase inhibition drugs.— Biomed. Mass Spectrom., 1975, 2, N 2, p. 82—89.
350. Block J. Chemisorption und Feldionisation von Hydrazin an Platinoberflächen.— Z. physik. Chem. Neue Folge (BRD), 1972, 82, N 1-4, S. 1—10.
351. Панисова В. И., Шляпникох В. Я., Васильев Р. Ф. Хемилюминесценция и кинетика химических реакций.— Успехи химии, 1965, 34, № 8, с. 1416—1447.
352. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская Н. М. Хемилюминесцентный анализ.— Киев: Техніка, 1966.— 250 с.
353. White E. H., Roswell D. F. The chemiluminescence of organic hydrazides.— Accounts Chem. Res., 1970, 3, N 2, p. 54—62.
354. Kubal J. Mechanismus chemiluminiscence luminolu a cyklickych hydrazidu.— Chem. listy, 1970, 64, N 2, s. 113—127.
355. Люминесцентные материалы и химические вещества: Каталог/Отд-ние НИИТЭХИМ.— Черкассы, 1975.— 203 с.
356. Красовицкий В. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры.— Л.: Химия, 1976.— 344 с.
357. Пилипенко А. Т., Митрополитская Е. В., Луковская Н. М. Хемилюминесцентная реакция окисления люминола кислородом и перекисью водорода в водных растворах в присутствии ванадия (IV).— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 5, с. 525—529.
358. Луковская Н. М., Богословская Т. А. Хемилюминесцентная реакция окисления люминола хлоридом золота (III).— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 5, с. 529—534.
359. Зинчук В. К., Скоробогатый Я. П., Марковская Р. Ф., Дутка В. С. Влияние ингибиторов свободнорадикальных реакций на хемилюминесценцию люминола с перкаприновой кислотой.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 7, с. 731—735.
360. Maeda Kouko. Kagaku no ryoki.— J. Jap. Chem., 1975, 29, N 9, p. 640—653.— Яп.
361. Gundermann K.-D. Konstitution und Mechanismus der Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide.— Chimia, 1971, 25, N 8, S. 261—269.
362. White F. H., Bursay M. M., Roswell D. F., Hill J. H. M. The chemiluminescence of some monoacylhydrazides.— J. Org. Chem., 1967, 32, N 4, p. 1198—1202.
363. Rapoport E., Cass M. W., White E. H. Chemiluminescence of linear hydrazides.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 9, p. 3153—3159.
364. Тимофеева В. Р., Новаковский М. С. О некоторых свойствах комплексов циркония с орто-карбоксифенилгидразином.— Журн. общ. химии, 1974, 44, № 5, с. 971—975.
365. Dilworth J. R. The coordination chemistry of substituted hydrazines.— Coord. Chem. Revs, 1976, 21, N 1, p. 29—62.
366. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны.— М.: Наука, 1974.— 415 с.
367. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии.— Л.: Химия, 1975.— 352 с.
368. Weinberg N. L., Weinberg H. R. Electrochemical oxidation of organic compounds.— Chem. Revs., 1968, 68, N 4, p. 449—523.

369. Кононенко Л. В., Греков А. П., Безуглый В. Д. Полярографическое исследование гидразидов ароматических карбоновых кислот.— Журн. общ. химии, 1976, 46, № 4, с. 753—756.
370. Титов Е. В., Попова И. В., Лагутская Л. И. Анодная полярография гидразидов карбоновых кислот.— Теорет. и эксперим. химия, 1970, 6, № 6, с. 789—794.
371. Титов Е. В., Попова И. В., Самусенко О. Л., Ягупольский Л. М. Про полярографічне окислення деяких заміщених у кільці анілінів і фенілгидразинів.— Доп. АН УРСР. Сер. Б, 1972, № 7, с. 647—649.
372. Безуглый В. Д. Полярография в химии и технологии полимеров.— Л.: Химия, 1968.— 231 с.
373. Китаев Ю. П., Будников Г. К. Изучение структуры и реакционной способности азотсодержащих производных карбонильных соединений. Сообщение 16. Полярографическое изучение гидразида никотиновой кислоты и некоторых никотиноилгидразонов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 1, с. 17—22.
374. Перрин Ч. Л. Механизмы органических полярографических реакций.— В кн.: Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969, с. 95—206.
375. Лагутская Л. И., Дадали В. А. К вопросу о полярографическом окислении замещенных анилинов.— Реакц. способность орган. соединений, 1967, 4, № 3, с. 588—598.
376. Nelsen S. F., Peacock V., Weisman G. R. Single-electron oxidation equilibria of tetraalkylhydrazines. Comparison of solution E^0 values and vapor-phase.— J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 17, p. 5269—5277.
377. Nelsen S. F., Echevoya I., Evans D. H. Electrochemical detection of conformational equilibria in tetraalkylhydrazines.— J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 12, p. 3530—3532.
378. Pedersen L., Morokuma K. *Ab initio* calculations of the barriers to internal rotation of CH_3CH_3 , CH_3NH_2 , CH_3OH , N_2H_4 , H_2O_2 and NH_2OH .— J. Chem. Phys., 1967, 46, N 10, p. 3941—3947.
379. Tsunekawa S. Microwave spectrum of hydrazine-1,2- d_2 .— J. Phys. Soc. Jap., 1976, 41, N 6, p. 2077—2083.
380. Lattimer R. P., Harmony M. D. Microwave spectrum of methylhydrazine; rotational isomerism, internal motions, dipole moments and quadrupole coupling constants.— J. Chem. Phys., 1970, 53, N 12, p. 4575—4583.
381. Lattimer R. P., Harmony M. D. The N—N torsional potential function in methylhydrazine.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 2, p. 351—356.
382. Тобиас П. С. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния в неорганической химии.— В кн.: Применение спектров комбинационного рассеяния. М.: Мир, 1977, с. 13—20.
383. Cowley A. H., White W. D., Damasco M. C. The structures of and bonding in some A_2X_4 molecules.— J. Amer. Chem. Soc., 1969, N 8, p. 1922—1928.
384. Durig J. R., Bush S. F., Mercer E. E. Vibrational spectrum of hydrazine- d_4 and a Raman study of hydrogen bonding in hydrazine.— J. Chem. Phys., 1966, 44, N 11, p. 4238—4247.
385. Durig J. R., Harris W. C. Infrared and Raman spectra of substituted hydrazines. II. Unsymmetrical dimethyl hydrazine.— J. Chem. Phys., 1969, 51, N 10, p. 4457—4468.
386. Durig J. R., Harris W. C., Wertz D. W. Infrared and Raman spectra of substituted hydrazines. I. Methylhydrazine.— J. Chem. Phys., 1969, 50, N 3, p. 1449—1461.
387. J. de Villepin J., Novak A. Spectres infrarouge et Raman des cristaux de chlorure et bromure l'hydrazinium a basse temperature. II. Vibrations externes.— Mol. Cryst. and Liquid Cryst., 1974, 28, N 1-2, p. 21—36.
388. Savoie R., Guay M. Vibrational spectra of $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$ and $\text{N}_2\text{D}_5\text{DC}_2\text{O}_4$.— Can. J. Chem., 1975, 53, N 9, p. 1387—1392.
389. Balaban A. T., Frangopol P. T., Marculescu M., Bally J. Factors affecting stability and equilibria of free radicals: Steric factors in hydrazyls.— Tetrahedron, 1961, 13, N 4, p. 258—267.

390. *Несынов Е. П., Пелькис П. С.* Зависимость между строением и УФ- и ИК-спектрами замещенных эфиров, амидов и гидразидов угольной кислоты.— Журн. общ. химии, 1967, 37, № 5, с. 1051—1055.
391. *Стерлева Т. Г., Киприанова Л. А., Левит А. Ф., Грагеров А. П.* Исследование кинетики и механизма окисления фенилгидразинов хиноном с помощью химической поляризации ядер.— Журн. орган. химии, 1976, 12, № 9, с. 1927—1931.
392. *Стародуб В. А., Новаковский М. С., Кириченко В. Г. и др.* Исследование комплексов FeCl_2 с фенилгидразином и его производными методом ЯГР-спектроскопии.— Координац. химия, 1975, 1, № 12, с. 1706—1710.
393. *Новаковский М. С., Стародуб В. А., Головинова Е. В.* Комплексы хлорида железа (II) с фенилгидразином и его нитро- и галогидропроизводными.— Журн. неорган. химии, 1974, 19, № 12, с. 3288—3293.
394. *Титов Е. В., Кальницкий Н. Р.* Дипольные моменты *n*-замещенных арилсульфогидразидов и их *N*-ацетильных производных.— Укр. хим. журн., 1972, 38, № 11, с. 1149—1152.
395. *Зазаров А. Г., Казаров Ю. К.* Транспортируемая космическая система.— М.: ВИНТИ, 1976.— 284 с.— (Итоги науки и техники. Сер. Ракетостроение; Т. 7).
396. *Пат. 3953261 (США).* Liquid monopropellant compositions including hydrazine and methoxylamine hydrochloride/Duncan W. A., Phillips J. F., Murfree J. A., Jr, Wharton W. W.— Оpubл. 27.04.76.
397. *Пат. 3953262 (США).* Monopropellant composition comprising hydrazine and methoxylamine nitrate/Duncan W. A., Murfree J. A., Martignoni P., Wharton W. W., Phillips J. F.— Оpubл. 27.04.76.
398. *Пат. 3941626 (США).* Energetic liquid monopropellant compositions containing hydrazine and methoxylamine perchlorate/Phillips J. F., Murfree J. A., Jr, Wharton W. W., Duncan W. A.— Оpubл. 02.03.76.
399. *Pannetier G., Margineanu F.* Diagrammes de solidification et masses volumiques de melanges azoture d'hydrazinium-hydrazines deversement hydratees.— Bull. Soc. chim. France, 1972, N 10, p. 3725—3728.
400. *Штегер М. С.* Топлива и рабочие тела ракетных двигателей.— М.: Машиностроение, 1976.— 302 с.
401. *Мелькумов Т. М., Мелик-Пашаев Н. И., Чистяков П. Г. и др.* Ракетные двигатели.— М.: Машиностроение, 1976.— 400 с.
402. *Пат. 3732694 (США).* Method for catalytic decomposition of monopropellant hydrazine/Blumenthal J. L., Guth E. D.— Оpubл. 15.05.73.
403. *Пат. 3710573 (США).* Hydrazine monopropellant process using a gas generating bed/Hubbuch T. N., Murfree J. A., Jr, Duncan W. A.— Оpubл. 16.01.73.
404. *Пат. 3657028 (США).* Plastizols and propellants containing alkylene dihydrazines/Pannel C. E.— Оpubл. 18.04.72.
405. *Пат. 3228814 (США).* Hydrazine solutions of hydrazinium polyhydrododecaborates and their preparation/Jenkins W. A., Knoth W. H., Jr., Rothrock H. S., Smiley R. A.— Оpubл. 11.01.66.
406. *Пат. 3472636 (США).* Hydrazinium salts of tetradecahydrondodecaborates/Knoth W. H., Jr.— Оpubл. 14.10.69.
407. *Пат. 3383185 (США).* Hydrazine-nonaborane compounds and synthesis thereof/Hough W. V., Hefferan G. T.— Оpubл. 14.05.68.
408. *Пат. 3455661 (США).* Bis-(hydrazine) decaborane (12) compounds/Hough W. V., Cooper W. J.— Оpubл. 15.07.69.
409. *Пат. 3250651 (США).* Polyethylenehydrazine propellants and preparation thereof/Bell R. C., Haldeman R. G.— Оpubл. 10.05.66.
410. *Пат. 3268376 (США).* Rocket propellants containing polyethylenehydrazine and boron compounds/Haldeman R. G., Bell R. C.— Оpubл. 23.08.66.
411. *Чулков А. З.* Повышение активности взаимодействия органических горючих с окислителями на основе азотной кислоты и окислов азота.— В кн.: Ракетные топлива (по материалам зарубеж. печати). М.: Мир, 1975, с. 147—170.

412. *Смалъ Ф. В., Чулков А. З.* Составы и свойства гелеобразных топлив.— В кн.: Ракетные топлива (по материалам зарубеж. печати). М.: Мир, 1975, с. 114—146.
413. Пат. 3676232 (США). Preparation of uniform and storable fuel mixtures/ Lucas J. M.— Оpubл. 11.07.72.
414. Пат. 2207086 (Франция). Procède pour la preparation de gels d'hydrazine et produits obtenus/ Vallet A.— Оpubл. 14.06.74.
415. Пат. 38577443 (США). Thixotropic metal-containing monomethylhydrazine fuel and method of preparing the same/ Allan B. D.— Оpubл. 31.12.74.
416. Пат. 3301721 (США). Hydrazine gel compositions containing metal and micro-dimensional fibers./ McCoy F. C., Knowles E. C.— Оpubл. 31.01.67.
417. Пат. 3811970 (США). Gelled hydrazine propellant compositions containing hydrazine nitrate and a finely divided metal/ Henderson C. B.— Оpubл. 21.05.74.
418. Пат. 3821043 (США). Hydrazine gel composition/ Sippal N. J.— Оpubл. 28.06.74.
419. Пат. 3861138 (США). Method of propulsion using stable, high energy compositions with hydrazine containing working fluid/ Bridgeforth R. M., Jr, Sutherland G. S.— Оpubл. 21.05.75.
420. Пат. 3634154 (США). Solid propellant composition containing gelled hydrazine/ Burdette G. W.— Оpubл. 11.01.72.
421. *Разумев В. Ф., Ковалев Б. К.* Основы проектирования баллистических ракет на твердом топливе.— М.: Машиностроение, 1976.— 356 с.
422. *Леви Дж. Б., Фон Эльбе Г., Фридман Р. и др.* Дефлаграция перхлората гидразина.— В кн.: Современная химия ракетного топлива. М.: Атомиздат, 1972, с. 62—78.
423. *Грелекки Ч. Дж., Крюс У.* Термический распад моноперхлората и диперхлората гидразина.— В кн.: Современная химия ракетного топлива. М.: Атомиздат, 1972, с. 78—87.
424. Пат. 3537924 (США). Perchlorate preparation/ Byrne J. J.— Оpubл. 03.11.70.
425. Пат. 3523840 (США). Polymer solution of eutectic of hydrazine perchlorate and lithium perchlorate/Bedell S. F.— Оpubл. 11.08.70.
426. *Асин М. В.* Разработка твердых ракетных топлив с улучшенными характеристиками.— В кн.: Ракетные топлива (по материалам зарубеж. печати). М.: Мир, 1975, с. 7—23.
427. *Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б.* Кинетика термического распада нитрата гидразония.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 2, с. 396—400.
428. *Жеваков А. Ф., Струнин В. А., Манелис Г. Б.* Механизм горения нитрата гидразония и влияния добавок щелочных металлов.— Физика горения и взрыва, 1976, 12, № 12, с. 185—191.
429. Пат. 3658609 (США). Low freezing hydrazine based fuels/ Lum A. F., Tannenbaum S.— Оpubл. 25.04.72.
430. Пат. 3708359 (США). Hydrazinium nitroformate propellant with saturated polymeric hydrocarbon binder/ Low G. M., Haurly V. E.— Оpubл. 02.01.73.
431. Пат. 3658608 (США). Hydrazinium nitroformate propellant stabilized with nitroguanidine/ Low G. M., Haurly V. E.— Оpubл. 25.04.72.
432. Пат. 3862864 (США). Plasticized nitrocellulose propellant compositions containing hydrazinium nitroformate and aluminum hydride./ Flynn J. P., Lane G. A., Flomer J. J.— Оpubл. 28.01.75.
433. Пат. 3309248 (США). Solid propellants containing hydrazinium azide and boron compounds/ Rausch D. A.— Оpubл. 14.03.67.
434. *Херст Г. Л., Каят С. И.* Гидролиз фторидов азота.— В кн.: Современная химия ракетного топлива. М.: Атомиздат, 1972, с. 255—270.
435. *Hattori S.* Present and future of fuel cells.— Chem. Econ. Eng. Rev., 1976, 8, N 1-2, p. 13—19.

436. Bronoel G. Materials for new electrochemical power sources.— Ann. Chem., Paris, 1976, 1, N 2-4, p. 209—215.
437. Сорокин А. И., Коротаев Ю. П. Топливные элементы как промышленные источники энергии: Темат. науч.-техн. обзор.— М.: ВНИИЭгазпром, 1970.— 46 с.
438. Tamura K., Kahara T. Exhaust gas compositions and fuel efficiencies of hydrazine-air fuel cells.— J. Electrochem. Soc., 1976, 123, N 6, p. 776—780.
439. Лучинин Б. Н. Топливные элементы и перспективы их применения на автомобилях: Реф. обзор.— М.: НИИНавтопром, 1968.— 30 с.
440. Юсти Э., Винзель А. Топливные элементы.— М.: Мир, 1964.— 480 с.
441. Багоцкий В. С. Новые электрохимические источники тока.— Вестн. АН СССР, 1976, № 7, с. 41—52.
442. Пат. 7548436 (Япония). Hydrazine fuel cell operation / Tsuji S., Sawada K., Yufu H.— Оpubл. 30.04.75.
443. Kohlmüller H., Naschwitz W. Hydrazine-oxygen fuel cell battery central distributor for media.— Metalloberflaeche-Angew. Electrochem., 1973, 27, N 9, p. 317—319.
444. McMullen G. L. Hydrazine as an alternative to petroleum.— PACE, 1974, 27, N 3, p. 54—56.
445. Пат. 7326514 (Япония). Liquid fuel for fuel cell / Iwai K.— Оpubл. 11.08.73.
446. Пат. 7530029 (Япония). Fuel cells / Yanagihara N., Manabe H.— Оpubл. 26.03.75.
447. Ichino Hidetoshi, Yamashita Masamichi, Kubokawa Masao. Hydrazine-hydrogen peroxide fuel cells by liquid flow-through type electrodes.— Nippon Kagaku Kaishi, 1974, 4, p. 669—672.— Яп.
448. Verger M. B., Chiller D., Melle N. Hydrazine as a fuel cell fuel.— Progr. Hydrazine Ses Appl. Source Energ. Colloq. Int., 1975, p. 233—243.— Цит. по Chem. Abstr., 1976, 85, N 16, 110740d.
449. Kober F. P. Hydrazine-hydrogen peroxide fuel for under water applications.— Power Sources Symp. Proc., 1972, N 25, p. 186—188.
450. Пат. 7527931 (Япония). Hydrazine fuel cells / Yufu H., Sawada K., Doi M.— Оpubл. 22.03.75.
451. Пат. 3847673 (США). Hydrazine concentration sensing cell for fuel electrolyte / Kordesch K. V., Clark M. B.— Оpubл. 12.11.74.
452. Perry J., Jr. Investigation of hydrazine system reaction product formation.— Gov. Rep. Announce. Index (U. S.), 1976, 76, N 22, p. 183.
453. Пат. 3802922 (США). Stabilization of nickel boride catalyst in potassium hydroxide electrolytes / Meibuhr S. G.— Оpubл. 09.04.74.
454. Коровин Н. В. Электроокисление гидразина в щелочных растворах.— В кн.: Топливные элементы: Кинетика электродных процессов. М.: Наука, 1968, с. 247—264.
455. Колесникова И. П., Софронков А. Н. Исследование окисления гидразина на платине, никеле и кобальте в щелочном растворе.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 1, с. 13—16.
456. Аршинов А. И., Голин Ю. А., Попов В. Н., Поспелов Б. С. Исследование особенностей работы пористых кислородных электродов в присутствии гидразина.— Электрохимия, 1976, 12, № 3, с. 376—379.
457. Левинсон В. С. Химические источники тока.— М.: ВИНТИ, 1975.— 256 с.— (Итоги науки и техники. Сер. Генераторы прямого преобразования тепловой и хим. энергии в электр.; Т. 2).
458. Греков А. П. Кинетика и механизм образования гидразинсодержащих полимеров.— В кн.: Кинетика и механизм реакций образования полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, с. 60—76.
459. Греков А. П., Шевченко-Корженевская И. К. Синтез и исследование линейных полиамидоуретанов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1970, вып. 6, с. 61—66.
460. Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Греков А. П. N-Замещенные полиуретаноуреилены.— Синтез и физико-химия полимеров, 1972, вып. 10, с. 3—8.

461. Греков А. П. Полиуретановые водные дисперсии.— Синтез и физико-химия полимеров, 1977, вып. 21, с. 48—55.
462. Греков А. П., Отрошко Г. В. Исследование влияния солей металлов на некоторые физико-химические свойства полиуретаносемикарбазидов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1978, № 23, с. 56—59.
463. Греков А. П., Янголь Г. А. Полиуретаны на основе гидразина.— В кн.: Успехи химии полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1972, с. 103—131.
464. Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Греков А. П. Синтез полиуретаносульфидов на основе моноалкилгидразинов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, вып. 11, с. 99—101.
465. Шевченко В. В., Греков А. П., Васильевская Г. А. Полиурелены и полиуретаносульфиды на основе алкилгидразинов и их производных.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, вып. 8, с. 54—57.
466. Греков А. П. Нові полімерні матеріали на основі гідразину.— Вісн. АН УРСР, 1973, № 12, с. 62—66.
467. Греков А. П., Медведева В. В., Ткач В. П. Синтез и исследование полиуретаносемикарбазидов.— Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), 1968, вып. 5, с. 39—43.
468. А. с. 258581 (СССР). Способ получения эластичных полиуретанов / Греков А. П., Медведева В. В., Мушко С. И.— Опубл. в Б. И., 1970, № 1.
469. Греков А. П., Медведева В. В., Васильевская Г. А. Синтез и исследование эластичных полимеров, содержащих уретановые и семикарбазидные группы.— Синтез и физико-химия полимеров, 1970, вып. 6, с. 39—42.
470. А. с. 284296 (СССР). Способ получения полимерного материала, содержащего уретановые, мочевиные или семикарбазидные группы / Греков А. П., Ткач В. П., Медведева В. В., Мишко В. В.— Опубл. в Б. И., 1970, № 32.
471. Павлов В. И., Святенко Г. П., Греков А. П. О влиянии молекулярного строения на релаксационное поведение полиуретаносемикарбазидов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1972, вып. 10, с. 48—51.
472. Греков А. П., Ткач В. П., Медведева В. В., Мишко В. В. Исследование линейных полиуретанов с семикарбазидными, мочевиными и 1,3,4-оксадиазольными группировками.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, вып. 12, с. 143—148.
473. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Греков А. П., Шаповал Р. Л. Исследование множественных переходов в полиуретаносемикарбазидных.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 5, с. 1187—1192.
474. Греков А. П., Сухорукова С. А., Отрошко Г. В. Исследование в ряду серусодержащих полиуретанов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, вып. 12, с. 136—139.
475. Греков А. П., Сухорукова С. А., Отрошко Г. В. О синтезе полиуретаносульфосемикарбазидов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 15, с. 122—125.
476. Греков А. П., Сухорукова С. А., Отрошко Г. В. Исследование в ряду линейных серусодержащих полимеров.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 16, с. 126—129.
477. Сухорукова С. А., Греков А. П., Усенко Ю. Н. и др. Синтез и исследование полиуретанов на основе гидразинпроизводных сульфолана.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, вып. 11, с. 102—105.
478. Янчук Н. И., Шандрук М. И., Греков А. П. Полиуретаносемикарбазиды на основе смеси фосфорсодержащих олигоэфиров.— Синтез и физико-химия полимеров, 1977, вып. 20, с. 90—97.
479. Янчук Н. И., Шандрук М. И., Греков А. П. Полиуретаносемикарбазиды на основе фосфорсодержащих олигоэфиров.— Синтез и физико-химия полимеров, 1976, вып. 19, с. 54—57.
480. Шандрук М. И., Касперский В. А., Греков А. П. Синтез и исследование некоторых свойств фосфорсодержащих полиуретаносемикарбазидов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1976, вып. 18, с. 20—23.

481. Шандрук М. И., Касперский В. А., Греков А. П. Полиуретаносемикарбазиды, содержащие тиофосфорильные группы.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 16, с. 18—23.
482. Шандрук М. И., Греков А. П., Касперский В. А. Синтез фосфорсодержащих полиуретаносемикарбазидов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1974, вып. 14, с. 9—13.
483. Грищенко Ф. Р., Спириц Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. Синтез азо-бис-изобутирогидразида и олигодиенов с концевыми гидразидными группами.— Докл. АН СССР, 1974, 214, № 3, с. 569—571.
484. Янчевский В. А., Греков А. П., Корнев К. А., Сухорукова С. А. Исследование процесса полимеризации капролактама в присутствии органических оснований.— Полимеры в машиностроении, 1968, вып. 5, с. 150—157.
485. Grekov A., Yanchevsky V., Kornev K., Suchorukova S. Investigation of the ϵ -caprolactam polymerization process in the presence of hydrazine derivatives.— J. Polymer Sci., 1966, pt. C, N 6, p. 3301—3308.
486. Янчевский В. А., Греков А. П., Корнев К. А. Исследование процесса полимеризации ϵ -капролактама в присутствии гидразидов карбоновых кислот.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, 8, № 3, с. 490—498.
487. Греков А. П., Сухорукова С. А. Проблемы модификации полимеров производными гидразина.— В кн.: Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений. Киев: Наук. думка, 1975, с. 143—167.
488. Греков А. П., Сухорукова С. А., Корнев К. А. Метод определения молекулярного веса полиаминотриазолов по концевым группам.— Пласт. массы, 1964, № 8, с. 50—51.
489. Греков А. П., Сухорукова С. А., Корнев К. А. Исследование процесса полимеризации ϵ -капролактама в присутствии полиоктаметиленамино-триазола-1,2,4.— Высокомолекуляр. соединения, 1965, 7, № 2, с. 255—258.
490. Литвиненко Л. М., Греков А. П. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 2,2'-галогенпроизводных 4-аминобифенила и 4-амино-4'-нитробифенила.— Журн. общ. химии, 1956, 26, № 12, с. 3391—3399.
491. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Верховод Н. Н., Дзюба В. П. Синтез некоторых галогенсодержащих амино- и нитропроизводных бифенила.— Журн. общ. химии, 1956, 26, № 9, с. 2524—2531.
492. Литвиненко Л. М., Греков А. П. Синтез некоторых производных бифенила.— Учен. зап. Харьк. ун-та, 1956, 15, с. 113—117.
493. Литвиненко Л. М., Греков А. П. Кинетика ацилирования 2-аминофлуорена и 2-амино-7-нитрофлуорена.— Журн. общ. химии, 1957, 27, № 1, с. 234—239.
494. Литвиненко Л. М., Греков А. П. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 4-амино-1,1'-бинафтила и 4-амино-4-нитро-1,1'-бинафтила.— Укр. хим. журн., 1957, 23, № 2, с. 228—232.
495. Литвиненко Л. М., Цукерман С. В., Греков А. П. Передача влияния атома галогена через систему бифенила на реакционную способность аминогруппы.— Хим. реактивы и препараты, 1961, вып. 24, с. 81—86.
496. Malone H. E. The determination of hydrazino-hydrazide groups.— Oxford ets: Pergamon press, 1970.— 393 p.
497. Гидразид маленовой кислоты как регулятор роста растений / Под ред. Ю. В. Ракитина.— М.: Наука, 1973.— 367 с.
498. Федорова Н. М. Применение гидразина в различных областях народного хозяйства.— Л.: ВИНТИ, 1956.— 24 с.
499. Кола В. Э., Бердинский И. С. Фармакология и химия производных гидразина.— Йошкар-Ола: Марийск. кн. изд-во, 1976.— 264 с.
500. Toth V. Synthetic and naturally occurring hydrazines as possible cancer causative agents.— Cancer Res., 1975, 35, N 12, p. 3693—3697.
501. Prough R. A., Coomes M. L., Dunn D. L. The microsomal metabolism of carcinogenic and / or therapeutic hydrazines.— Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 1976, 357, N 8, S. 1050.

502. *Kimball R. F.* The mutagenicity of hydrazine and some of its derivatives.— *Mutat. Res.*, 1977, 39, N 2, p. 111—126.
503. *Ту Ле Суан, Янушевская М. И., Смирнова И. Б., Граевский Э. Я.* О механизме радиосенсибилизирующего действия метилгидразина.— *Радиобиология*, 1975, 15, № 5, с. 754—757.
504. *Пискарев А. В., Нестеренко В. С.* Радиозащитный эффект некоторых производных пиразолона и гидразина.— *Радиобиология*, 1974, 14, № 3, с. 418—421.
505. *Кулагина Н. К.* Токсикологическая характеристика гидразина.— В кн.: Токсикология новых промышленных химических веществ. М.: Медгиз, 1962, с. 65—81.
506. *Богданов Н. А.* Отравления гидразинопроводными: Обзор лит.— *Воен.-мед. журн.*, 1972, № 11, с. 46—49.
507. *Wood J. D., Peesker S. J.* The anticonvulsant action of GABA-elevating agents: a reevaluation.— *J. Neurochem.*, 1975, 25, N 3, p. 277—288.
508. *Wood J. D., Abrahams D. E.* The comparative effects of various hydrazides on γ -aminobutyric acid and its metabolism.— *J. Neurochem.*, 1971, 18, N 6, p. 1017—1025.
509. *Gregory A. R., Legg C. A., Cornish M. H., Evans D. Q.* Space propellant residues.— *Clin. Toxicol.*, 1971, 4, N 3, p. 435—450.
510. *Хавронова-Гуреева З. П., Гилеев А. П.* Влияние новых производных гидразина на разрушение серотонина в гомогенатах печени и мозга крыс. Сообщение II.— *Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. биол.-мед. науки*, 1970, № 5, с. 138—140.
511. *Голенева А. Ф., Бердинский И. С.* Влияние арилгидразидов замещенных гликолевых кислот на очаг воспаления, вызванный серотонином.— *Изв. Естеств.-науч. ин-та при Перм. ун-те*, 1974, 15, № 2, с. 50—52.
512. *Ho B. T.* Monoamine oxidase inhibitors.— *J. Pharm. Sci.*, 1972, 61, N 6, p. 821—837.
513. *Рябов А. Ф., Колла В. Э.* Влияние ипразида, арилгидразидов замещенных гликолевых и глиоксиновых кислот на активность митохондриальной моноаминоксидазы печени человека и различных животных.— *Изв. Естеств.-науч. ин-та при Перм. ун-те*, 1974, 15, № 2, с. 75—78.
514. *Мак-Ильвейн Г.* Биохимия и центральная нервная система.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 420 с.
515. *Clark D. A., Leeder L. G., Foulds E. L., Trouf D. L.* Changes in lipids of rat liver after hydrazine injection.— *Biochem. Pharmacol.*, 1970, 19, N 5, p. 1743—1752.
516. *Sievers M. L., Herrier R. N.* Treatment of acute izoniazid toxicity.— *Ariz. Med.*, 1974, 31, N 12, p. 905—911.
517. *Симонов Е. Е.* Особенности и механизм действия гидразина и гидразинборина на гемопоэз.— *Сб. науч. работ Волгогр. мед. ин-та*, 1975, вып. 27, с. 136—140.
518. *Савченко М. Ф., Бенеманский В. В., Бажанов О. В.* Токсичность гидразина для животных разного возраста.— *Гигиена и санитария*, 1975, № 3, с. 29—33.
519. *Smith E. B., Clark D. A.* Absorbtion of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) through canine skin.— *Toxicol. and Appl. Pharmacol.*, 1971, 18, N 3, p. 649—659.
520. *Галшат В. К., Кфанов В. И., Удинцев И. Г.* Кожно-резорбтивное действие парообразного гидразина.— *Гигиена труда и проф. заболевания*, 1972, № 6, с. 53—54.
521. *Telang N. T., Mulherkar L.* *In vitro* studies on the effect of hydrazine on the morphogenesis of chick embryos and mechanism of its action.— *Oncology*, 1974, 30, N 6, p. 529—541.
522. *Савченко М. Ф.* Влияние гидразина на внутриутробное развитие плода.— *Санитария и гигиена*, 1974, № 19, с. 23—25.
523. *Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей.*— 7-е изд., доп.: В 3-х т.— Л.: Химия, 1977. Т. 3. Неорганические и элементоорганические соединения.— 607 с.

524. *Toth B.* Hydrazine, methylhydrazine and methylhydrazine-sulfate carcinogenesis in Swiss mice. Failure of ammonium hydroxide to interfere in development of tumors.— *Int. J. Cancer*, 1972, 9, N 1, p. 109—118.
525. *Swiecicki W., Kwarecki K., Rozynski J.* Wplyw ostrego zatrucia wodzianem hydrazyny na poziom glukozy, glikogenu oraz glutationu w miesniach, mozgowiu i watrobie swinek morskich.— *Farm. pol.*, 1971, 27, N 4, s. 311—315.
526. *Lopez-Mendoza D., Villa-Trevino S.* Hydrazine induced inhibition of amino acid incorporation into rat liver protein.— *Lab. Invest.*, 1971, 25, N 1, p. 68—72.
527. *Swiecicki W., Kwarecki K., Rozynski J., Sarol Z.* Badania morfologiczne i biochemiczne przewleklego zatrucia wodzianem hydrazyny u swinek morskich.— *Acta pol. pharm.*, 1973, 30, N 2, s. 213—221.
528. *Колла В. Э.* К токсикологии гидразина и его производных (Обзор лит.). — Изв. Естеств.-науч. ин-та при Перм. ун-те, 1968, 14, № 9, с. 5—38.
529. *Майоре А. Я., Зариня Л. А., Дубурс Г. Я., Берман Э. С.* Действие антиоксиданта этидина на печень крыс, пораженную серноокислым гидразином.— Изв. АН ЛатвССР, 1972, № 7, с. 107—112.
530. *D'Souza R. A., May G. B., Bhide S. V.* Effect of hydrazine sulfate (HS) on nucleic acids in biosynthesis and activities of nucleases in Swiss mice.— *Indian J. Cancer* 1976, 13, N 3, p. 252—256.
531. *Toth B.* Tumorigenesis studies with 1,2-dimethylhydrazine dihydrochloride, hydrazine-sulfate and izonicotinic acid in golden hamsters.— *Cancer Res.*, 1972, 32, N 4, p. 804—807.
532. *Леонтьева Т. М., Вережкина Г. А., Панков А. К. и др.* Изучение противоопухолевого действия ряда мономеров, способных к свободно-радикальной полимеризации.— Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1972, № 266, с. 86—88.
533. *Dilman V. M., Anisimov V. N., Kolosov A. I., Bulovskaya L. N.* On the relationship between the activity of acelation, growth of experimental tumors and efficacy of their suppression by hydrazine sulphate.— *Oncology*, 1976, 33, N 5-6, p. 219—224.
534. *Сейц И. Ф., Гершанович М. Л., Филов В. А. и др.* Экспериментальные и клинические данные о противоопухоловом действии гидразин-сульфата.— *Вопр. онкологии*, 1975, 21, № 1, с. 45—52.
535. *Ochoa M., Jr, Wittes R. E., Krakoff I. H.* Trial of hydrazine sulfate (NSC — 150014) in patients with cancer. — *Cancer Chemother. Repts*, 1975, 59, N 6, pt 1, p. 1151—1154.
536. *Smith E. B., Clark D. A.* The absorption of monomethylhydrazine through canine skin.— *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1969, 131, N 1, p. 226—232.
537. *Rogers A. E., Herndon B. J., Newberne P. M.* Induction by dimethylhydrazine of intestinal carcinoma in normal rats and rats fed high or low levels of vitamin A.— *Cancer Res.*, 1973, 33, N 5, p. 1003—1009.
538. *Simpson C. F., Barrow M. V.* Toxicity of a substituted hydrazine for turkeys.— *Arch. Environ. Health*, 1972, 25, N 5, p. 349—353.
539. *Wood J. D., Peesker S. J.* Development of an expression which relates the excitable state of the brain to the level of GAD activity and GAVA content with particular reference to the action of hydrazine its derivatives.— *J. Neurochem.*, 1974, 23, N 4, p. 703—712.
540. *Toth B., Wilson R. B.* Blood vessel tumorigenesis by 1,2-dimethylhydrazine dihydrochloride (symmetrical). Gross, light and electron microscopic descriptions.— *Amer. J. Pathol.*, 1971, 64, N 3, p. 585—600.
541. *Pozharisskii K. H., Shaposhnikov Ya. D., Petrov A. S., Likhachev A. Ya.* Distribution and carcinogenic action of 1,2-dimethylhadrazine (SDMH) in rats.— *Z. Krebsforsch. Klin. Onkol.*, 1976, 87, N 1, p. 67—80.
542. *Itano H. A., Hollister D. W., Fogarty W. M., Jr, Mannen S.* Effect of ring substitution on the hemolytic action of arylhydrazines.— *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1974, 147, N 3, p. 656—658.
543. *Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и*

воде: Справоч. пособие для выбора и гигиен. оценки методов обезвреживания пром. отходов / Беспамятнов Г. П., Богушевская К. К., Беспамятнова А. В. и др.— 2-е перераб. и доп. изд.— П.: Химия, 1975.— 456 с.

544. *Грушко Я. М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах.— Л.: Химия, 1976.— 128 с.
545. *Sharma A. K., Chatterjee P. C., Susanta D., Bani B.* Effect of continued oral administration of isonicotinic acid hydrazide on changes in serum protein pattern with special reference to γ -globulin.— *Indian J. Exp. Biol.*, 1975, 13, N 5, p. 501—503.
546. *Toth B., Erickson J.* Reversal of the toxicity of hydrazine analogues by pyridoxine hydrochloride.— *Toxicology*, 1977, 7, N 1, p. 31—36.
547. *Miyajima H., Sakamoto H.* Gas phase ignition of hydrazine with nitrogen dioxide.— *Combust. Sci. and Technol.*, 1973, 8, N 4, p. 199—220.
548. *Ahlert R. C., Peskin R. Z.* Ignition temperature vs droplet size for hydrazine and pentaborane in air.— *AIAA Journal*, 1971, 9, N 10, p. 1889—1890.
549. Пат. 1517634 (ФРГ). Verfahren zum Entgiften von mit Hydrazin, Dimethylhydrazin und Stickstofftetroxyd belastetem abwasser / Höke B.— Оубл. 30.08.73.
550. Пат. 2232548 (ФРГ). Verfahren zur Beseitigung von Sauerstoff aus Wasser mittels Hydrazine und hydrazinhaltige Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens / Yamaguchi H., Kume H., Naruto M.— Оубл. 02.01.75.
551. *Осинов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам.— 3-е перераб. и доп. изд.— М.: Высш. школа, 1971.— 416 с.

- 1-Алкил-1-арилгидразины
 ИК-спектры 96
 основность 68
 реакционная способность 40
- Алкилгидразины
 масс-спектры 149
 основность 65
 полярография 165
 ИК-спектры 95
 протонный обмен 108
 токсичность 215
 ядерный магнитный резонанс 103
- 1-Алкил-1-фенилгидразины
 ИК-спектры 96
 основность 66—68
 реакционная способность 40
- Алюминизин 190
- Ариламины 37
- Арилгидразины 10—17
 окисление 53
 основность 66
 полярография 166
 реакционная способность 10—17
- Арилизотианаты 11
- Арилхлорформаты 13
- Аррениуса уравнение 199
- Арилхлориды 13
- Аэрозин-50 5, 181
 давление паров 180
 коэффициент вязкости 180
 плотность 180
 удельная теплоемкость 180
- Бензоилхлорид 15, 36
- Бифункциональный катализ 22
- Бренстеда уравнение 12, 20
- Вердазилы 136—140
- Восстановители 211
- Гаммета уравнение 12
- Гаммета-Тафта уравнение 10
- Гидразиды
 алифатических карбоновых кислот 9
 ароматических карбоновых кислот 9
- внутримолекулярная водородная связь 18
- диарилфосфиновых кислот 12
- диарилфосфиновых кислот 12
- диарилфосфорных кислот 12
- 3,5-динитробензойной кислоты 14, 15, 17
- дипольные моменты 176—178
- дифенилфосфиновой кислоты
- изопараметрические точки 15—17
- ИК-спектры 96, 100
- кислород-нуклеофильный катализ 23
- кислотность 69
- масс-спектры 154
- орто-метоксибензойной кислоты 18
- орто-эффект 17
- основность 68
- переходные состояния 35—36
- полярография 167
- принцип полилинейности 14
- реакционная способность 9, 16
- рентгеноскопия 146, 149
- салициловой кислоты 18
- сульфокилот 103
- укусной кислоты 9
- ультрафиолетовая спектроскопия 174
- ядерный магнитный резонанс 105
- Гидразилы
 бирадикалы 134, 138—140
 спиновая плотность 128
 тетрадикал 140
 трирадикалы 140
 фосфоргидразильные радикалы 133
- Гидразин
 азид 184, 200
 взрываемость 228
 воспламенение паров с различными газами 227
 вязкость 8
 динитрат 200
 давление критическое 8
 диперхлорат 8, 198

- дипольные моменты 8, 176
 диэлектрическая проницаемость 8
 замещенные 8, 21
 изобарно-изотермический потенциал 80
 кислотно-основные равновесия 63—68
 комплексы 7
 константы равновесия реакции образования 77
 коэффициент вязкости 78, 82, 87
 коэффициент объемного расширения 8
 молекулярная масса 8
 молекулярная рефракция 8,
 мононитрат 198
 моноперхлорат 8, 196
 нитроформат 200
 окислительно-восстановительные системы 52—62
 парахор 8
 плотность 8
 поверхностное натяжение 8, 9
 пожароопасность 226
 показатель преломления 8, 85
 получение 7
 предельно допустимые концентрации 225
 протонный обмен 108
 профилактика отравлений 224
 разложение 7, 184
 ракетное топливо 183
 растворимость 7
 рентгенокопия 141
 свободная энергия 76
 свободная энергия образования 76
 свойства 7, 9
 соли 8, 9
 спектры комбинационного рассеяния 173
 температура вспышки 8, 227
 температура кипения 8
 температура критическая 8
 температура самовоспламенения 8
 теплоемкость 75, 78
 теплота испарения 77
 теплота образования 76
 теплота плавления 77
 теплота сгорания 81
 тетраперхлорат 198
 техника безопасности 226—229
 тетрафторгидразин 200
 токсикология 213—216
 топливные элементы 201
 удельная электропроводность 8, 87
 упругость пара 77
 фотохимическое разложение 184
 фотоэлектронные спектры 113
 энтальпия 75
 энтальпия образования 80, 81
 энтропия 75
 энтропия образования 76
 ядерный магнитный резонанс 103, 105
 Гидразиназиды 200
 Гидразингидрат
 давление насыщенных паров 8
 коэффициент преломления 8
 молекулярная масса 8
 парахор 8
 плотность 8
 поверхностное натяжение 8
 свойства 9
 температура вспышки 8
 температура замерзания 184
 температура кипения 8
 температура плавления 8
 температура самовоспламенения 8
 теплота образования 76
 теплота разбавления 77
 теплота растворения 76
 токсикология 218
 Гидроксамовые кислоты 26
 Гидроксиламин 39
 Глицил-глицин 40
 Глицин 40
 Глицинамид 40
 Диазоуксусный эфир 7
 α, α -Диарил- β -ацетилгидразилы 133
 α, α -Диарил- β -триарилметилгидразилы 132
 3-Диметиламинопропилгидразин 33
 2-Диметиламиноэтилгидразин 33
 1,1-Диметилгидразин 186
 ракетное топливо 186, 182
 термическое разложение 186—187
 Диметилсульфоксид 23, 37
 2,4-Динитрофенол 22
 Дипольные моменты 176
 α, α -Дифенил- β -пикрилгидразил 124
 замещенные в ядре 128, 129
 спиновая плотность 128
 Жидкие ракетные топлива
 азрозин-50 181
 разложение 184
 температура замерзания 183
 удельная тяга 182, 183
 хайдин 181
 энергетические характеристики 183
 Изопараметрические характеристики 183
 Изопараметрическая точка 14—17
 Изоцианаты 11—13
 Инициаторы процесса полимеризации 210
 Интоксикация 214
 общие признаки 214
 патогенез 218—225
 профилактика 224—226

- Карбоновые кислоты
 ампды 22, 23, 101
 ангидриды 27
 галогидангидриды 13—17
 гидразиды 10—17
 эфирь 22
- Катализ
 бифункциональный 22
 кислород-нуклеофильный 23
 металлоорганическими соединениями 25
 органическими основаниями 24
- Красители 211
- Люминол 159—162
 катализаторь окисления 162
 механизм окисления 163
 производные 163
 свечение 159
- Масс-спектрометрия 149—159
- Меры личной предосторожности 228
- Метилзамещенные гидразина
 вязкость 8
 давление критическое 8
 давление насыщенных паров 8
 дипольные моменты 8
 изобарно-изотермический потенциал 80
 ИК-спектры 95
 константы равновесий реакции образования 77
 масс-спектры 149
 микроволновая спектроскопия 172
 плотность 8
 предельно допустимые концентрации 225
 ракетные топлива 186
 свободная энергия образования 76
 спектры комбинационного рассеяния 173
 температура вспышки 8
 температура кипения 8
 температура критическая 8
 температура плавления 8
 температура самовоспламенения 8
 теплоемкость 79
 теплота образования 81
 теплота сгорания 81
 техника безопасности 226
 токсикология 222, 223
 упругость пара 77
 фотоэлектронные спектры 113—120
 энтальпия 75
 энтальпия образования 80, 81
 энтропия 75
 ядерный магнитный резонанс 103—105
- 3-Метилпиридин 24
 2-Метилпиридин 24
 Микроволновая спектроскопия 172, 173
- α -Нуклеофилы
 определение 26
 основность 26
 реакционная способность 27—32
 свойства 26
 строение 39
- Оптические отбеливатели 211
- Оловоорганические соединения 25
- Окислители ракетных топлив 196—201
- Перекрестная корреляция 36
- Пикрилхлорид 36
- Пиридин 24
- Полимеры 208
 модификация 210
- Полярграфия 165
- Предельно допустимые концентрации
 гидразина 225
 гидразингидрата 225
 1,1-диметилгидразина 225
 фенилгидразина 225
- Применение 208
 в анализе 212
 в сельском хозяйстве 213
- Профилактика гидразиновых отравлений 224
- Ракетные топлива
 гелеобразные 189
 жидкие 182
 классификация 180
 окислители 196—201
 твердые 195
 энергетические характеристики 181, 183
- Растворимость солей в гидразине 89
- Рентгеноструктурный анализ 141—149
- Семикарбазид 26
- Системы многокомпонентные 83
 двухкомпонентные 83
 трехкомпонентные 90
 четырекомпонентные 94
- Спектры комбинационного рассеяния 198
- Тетраперхлорат гидразиндиаммония 198
- Тетрафенилгидразин 176
- Тетрафторгидразин 200
- Токсикология 213
- Толуолсульфобромид-пара 21
- Топливные элементы 201
 гидразин-воздушный 204
 гидразин-кислородный 204
 гидразин-перекисьводородный 204
 перспективы применения 206—208
- Триарилгидразилы 123, 124
- Ультрафиолетовая спектроскопия 174
- Хемилюминесценция 159—164

- Химическая поляризация ядер 174
Хинолин 24
Хлоруксусной кислоты хлорангидрид 10
Хлорформаты 10
Хэммонда постулат 17
g-Фактор
 вердазилов 135
 гидразилов 129—133
 катион-радикалов 122, 123
Фенилгидразид дибутилгликолевой кислоты 10
 фенилбромформат 19
 фенилгалогенформаты 19
 фенилгидразин 11, 27—31, 105
 фенилизоцианат 11, 12, 23, 25, 30, 37, 40
 фенилтиоизоцианат 40
 фенилхлорформат 19
 фенилфторформат 19
Фотоэлектронная спектроскопия 113
Фосфоргидразильные радикалы 133
Фгальгидразид 160
Эйринга уравнение 199
Электронный парамагнитный резонанс 120
Электронная проводимость мостиковых групп 43—49
Электрохимическое восстановление 165
Электрохимическое окисление 168
1-Этил-1-арилгидразины 42
Этилацетат 23, 37
 α -Эффект 26
 количественная оценка 40
 примеры реакций 26
 причины проявления 33
Эффекты заместителей 10—19
Эффект растворителей 23, 37
Ядерный квадрупольный резонанс 174
Ядерный магнитный резонанс 103
 протонный обмен 108
 химические сдвиги 105
Ядерный протонный резонанс 95
 конформационные равновесия 110
 структурные изомеры 110

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие	5
Г л а в а	Химические свойства гидразина	
I	и его замещенных	7
	Общие вопросы	7
	Реакционная способность	9
	Роль структурных факторов	13
	Орто-эффект	17
	Влияние природы уходящих групп	19
	Катализ	21
	α -Эффект	26
	Электронная проводимость мостиковых групп	41
	Окислительно-восстановительные системы	52
Г л а в а	Термодинамика гидразина и его замещенных	63
II	Кислотно-основные равновесия	63
	Термодинамические функции	74
	Многокомпонентные системы	83
Г л а в а	Молекулярные свойства и структура гидразина	
III	и его замещенных	95
	Инфракрасная спектроскопия	95
	Ядерный магнитный резонанс	103
	Фотоэлектронная спектроскопия	113
	Гидразилы — стабильные радикалы. Электронный парамагнитный резонанс	120
	Рентгеноструктурный анализ	141
	Масс-спектрометрия	149
	Хемилюминесценция	159
	Полярография	165
	Другие методы исследования	172
Г л а в а	Применение гидразина и его замещенных	179
IV	Гидразинсодержащие ракетные топлива	179
	Топливные элементы на основе гидразина	201
	Другие области применения гидразина и его замещенных	208
	Токсичность гидразина и его замещенных	213
	Техника безопасности при работе с гидразином и его замещенными	226
	Список цитированной литературы	232
	Предметный указатель	259
		263

АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ ГРЕКОВ
ВИТАЛИЙ ЯКОВЛЕВИЧ ВЕСЕЛОВ

**ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
ГИДРАЗИНА**

Печатается по постановлению
ученого совета Института химии
высокомолекулярных соединений АН УССР

РЕДАКТОР

Л. П. Кругляк

РЕДАКТОР-БИБЛИОГРАФ

Л. П. Шевченко

ОФОРМЛЕНИЕ ХУДОЖНИКА

В. Г. Самсонова

ХУДОЖЕСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

В. П. Кузь

ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР

Б. М. Кричевская

КОРРЕКТОРЫ

Л. Я. Постолова,

Є. А. Дубарь,

Л. П. Тищенко

Информ. бланк № 2764

Сдано в набор 03.07.78.

Подп. в печ. 31.01.79.

БФ 01061. Формат 60×90/16.

Бумага машмелов. Гарн. обычн. нов. Выс. печ.

Усл. печ. л. 16,5. Уч.-изд. л. 17,98.

Тираж 1100 экз. Заказ 9—91.

Цена 3 руб. 10 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601,
Киев, ГСП, Репина, 3.

Отпечатано с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, 252057, г. Киев-57, Довженко, 3 на книжной ф-ке «Жовтень», 252053, г. Киев-53, Артема, 23а.

