

УДК 546.162 : 546.171.3

О ХИМИИ ДИФТОРАМИНА

A. B. Фокин и Ю. М. Косырев

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1897
2. Физические свойства и строение молекулы дифторамина	1898
3. Методы получения дифторамина	1901
4. Химические свойства и реакционная способность дифторамина	1906
5. О взрывчатых свойствах дифторамина	1918

1. Введение

До последнего времени дифторамин HNF_2 крайне мало изучен. Основные публикации о нем^{1, 2, 3} относились преимущественно к физическим свойствам и к истории методов его получения, в то время как химические свойства, вследствие крайней опасности работы с ним, оставались почти не обследованными.

В ряду фторзамещенных аммиака из трех теоретически мыслимых соединений к настоящему времени известны два: трифторид азота NF_3 и дифторамин HNF_2 . Физические и химические свойства трифторида азота достаточно хорошо изучены^{1, 2, 3}. Связь фтор — азот в NF_3 носят полярный характер, который определяет смещение электронной плотности к основанию правильной пирамиды с атомом азота в вершине и атомами фтора в основании. Общеизвестно также, что молекула аммиака за счет неподеленной пары электронов у атома азота обладает большой нуклеофильностью. По мере замещения в ней атомов водорода на атомы фтора у атома азота создается все возрастающий дефицит электронной плотности (в компенсации которого свободная электронная пара азота должна принимать все большее участие). Таким образом, следствием мощного индуктивного влияния атомов фтора является возрастающая со степенью замещения существенная деактивация этой электронной пары и резкое падение основных свойств у фторпроизводных аммиака. В молекуле трифторида азота эта деактивация должна быть максимальной.

Однаковое распределение электронной плотности вдоль каждой связи азот — фтор в молекуле NF_3 и почти полное отсутствие у атома азота нуклеофильных свойств придают трифториду азота высокую химическую инертность при температурах до $300—400^\circ$ и обусловливают исключительно гомолитическое расщепление связей при более интенсивном термическом воздействии. Именно поэтому все известные к настоящему времени реакции с участием трифторида азота, как правило, пиролитические и носят радикальный характер.

Особенности строения молекулы дифторамина придают ему реакционную способность, свидетельствующую о высокой степени поляризации связи азот — водород $\text{H} \rightarrow \overset{\delta+}{\text{N}} \text{F}_2^-$, которая способна в подходящих условиях к гетеролизу с образованием дифторамидного аниона NF_2^- .

Если трехвалентный атом азота в молекуле амиака рассматривать находящимся в восстановленном состоянии, а трехвалентный атом азота в NF_3 — в окисленном, то молекула дифторамина должна подвергаться как окислению, так и восстановлению.

Таким образом, молекула дифторамина, наделенная достаточно активной свободной парой электронов у атома азота и способным к отщеплению в виде протона атомом водорода, обладает как бы амфотерной природой. Наличие в ней связи $\text{N}-\text{H}$, способной окисляться, и связи $\text{N}-\text{F}$, способной восстанавливаться, придает ей двойственный характер реакционной способности в окислительно-восстановительных превращениях. Совокупность такого многообразия качеств обуславливает, как правило, неоднозначность химических реакций, идущих с участием дифторамина.

2. Физические свойства и строение молекулы дифторамина

Дифторамин — бесцветный газ с характерным резким запахом, напоминающим запах окислов азота, сжижающийся при температуре ниже -23° в прозрачную, бесцветную подвижную жидкость. Важнейшие физические свойства дифторамина изучены в последние годы Кеннеди, Колбормом, Лоутоном и Уебером^{4, 5, 6}.

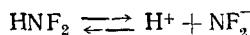
Исследован микроволновый спектр дифторамина и дейтерированного дифторамина⁷. Молекула HNF_2 характеризуется следующими параметрами⁷:

длина связи азот—фтор	$r_{\text{N}-\text{F}} = 1,400 \pm 0,002 \text{\AA}$
длина связи азот—водород	$r_{\text{N}-\text{H}} = 1,026 \pm 0,002 \text{\AA}$
угол между связями $\text{F}-\text{N}-\text{F}$	$102,9^\circ$
угол между связями $\text{H}-\text{N}-\text{F}$	$99,8^\circ \pm 0,2^\circ$

Эти данные свидетельствуют о том, что молекула дифторамина представляет собой неправильную трехгранную пирамиду с атомом азота в вершине.

Энергия связи азот — водород в дифторамине $D(\text{F}_2\text{N}-\text{H})$ равна 72,5 ккал⁸.

Дипольный момент молекулы HNF_2 равен 1,93 D , его вектор направлен под углом 19° по отношению к направленности связи азот — водород. Это хорошо согласуется с предположением о поляризации связи азот — водород и склонностью дифторамина к диссоциации по уравнению



Исследован ИК спектр дифторамина в интервале частот 250—4000 cm^{-1} для газообразного состояния. Он включает сильные дублеты на 7,0; 7,8 и 10,2 μ и триплет на 11,2 μ ³.

Спектр ЯМР протона состоит из триплета, как должно следовать из протонного спин-спинового взаимодействия с двумя эквивалентными ядрами фтора. Центр триплета смешен примерно на 6 герц в сторону полей большей напряженности относительно бензола. Спин-спиновое расщепление соответствует приблизительно 24 герцам.

Спектр ЯМР F^{19} состоит из двух широких полос, возникающих от спин-спинового взаимодействия ядер фтора с протоном. Пик этого дублета, соответствующий большей напряженности поля, расположен в области 2100 герц в сторону полей меньшей напряженности по отношению к трифторацетонитрилу^{3, 6}.

Подробно изучен также масс-спектр дифторамина^{4, 6}.

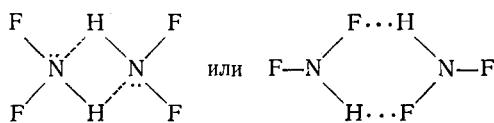
Аномально высокое значение температуры кипения дифторамина ($-23,6^{\circ}$) в сравнении со значением, которое можно ожидать, исходя из температур кипения амиака ($-33,4^{\circ}$) и трифтормида азота (-129°), высокое значение дипольного момента молекулы HNF_2 и другие данные табл. I с несомненностью говорят о том, что в конденсированной фазе дифторамин представляет собой сильно ассоциированную жидкость.

ТАБЛИЦА I

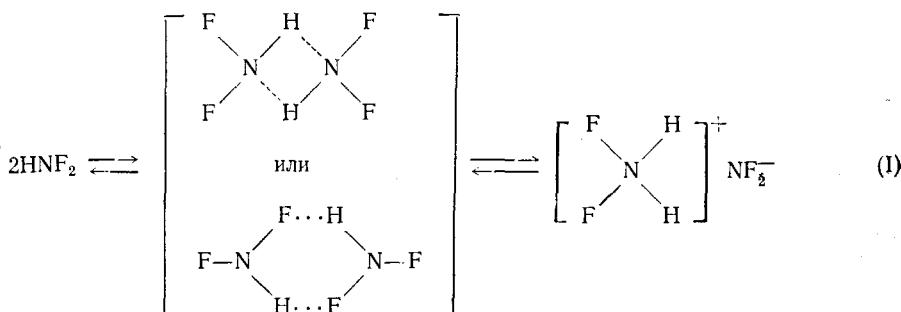
Некоторые свойства амиака и ряда его фторпропизводных

Формула соединения характеристика	NH_3	HNF_2	CINF_2	NF_3
Молекулярный вес	17	53	87	71
Температура кипения, $^{\circ}\text{С}$	-33	-23,6	-67	-129
Теплота испарения, ккал/моль	5581	5940	4350	2769
Константа Тротона	23,3	23,7	21,0	19,94
Дипольный момент, в дебаях	1,43	1,93	—	0,21
Растворимость в воде	очень хоро- шая	растворим	—	не растворим

Молекула дифтормамина обладает амфотерной природой и проявляет способность к комплексообразованию как за счет водородных связей с фторидами щелочных металлов ^{11, 12, 13}, так и за счет льюисовской основности с рядом аprotонных кислот ¹⁴. Правомерно предполагать, что ассоциация в жидкой фазе реализуется, по-видимому, путем образования димера за счет возникновения водородных связей, наличие которых в твердом дифторамине показал Крейг методом ИК спектроскопии ¹⁴:



Не исключено, что подобный ассоциат-димер дифторамина играет роль активированного комплекса, фиксирующего четырех- или шестичленное переходное состояние в равновесии:



Дифторамин достаточно хорошо растворим в ряде полярных растворителей, например, в воде ^{5, 9, 15, 16} и, вопреки утверждению ², стабилен в обескислороженных водных и сернокислых растворах. Нагревание этих растворов или негерметичное хранение приводят к почти количественной десорбции из них HNF_2 .

Описаны примеры получения 0,15 M растворов дифторамина в 0,1 M серной кислоте ⁵. При нагревании водных растворов, подкисленных сер-

ной, азотной, фосфорной, сернистой и другими минеральными или карбоновыми кислотами, его можно полностью выделить из них^{15, 17}. Описан пример количественного выделения около 6,6 г HNF₂ из его раствора в 100 мл 5%-ной серной кислоты, при нагревании последнего в течение 30 минут при 90°.

Дифторамин плохо растворим в концентрированной серной кислоте, при пониженном давлении и комнатной температуре¹⁸. Это свойство используется для его количественного выделения при получении из трифенилметилдифторамина (тритилдифторамина). Вакуумированием удается, например, полностью извлечь 0,053 г HNF₂ из его раствора в 10 мл концентрированной серной кислоты.

Исследована растворимость дифторамина в диметиловом, метилэтиловом, диэтиловом, диизопропиловом, дигидрокарбонатном эфирах, метилале, диметоксиэтане, анизоле, тетрагидрофуране, тетрагидропиране и окиси этилена^{5, 19}, при этом образуются гомогенные растворы дифторамина с этими растворителями в довольно широком интервале соотношений. Для диметилового, диэтилового эфиров и окиси этилена получены растворы, содержащие до 10 вес. частей, для метилаля 5,8 вес. частей и для диметоксиэтана 5,2 вес. части HNF₂ на 1 вес. часть растворителя.

Растворы дифторамина в простых эфирах оказались весьма стабильными в достаточно широком интервале температур и были запатентованы в качестве однокомпонентных и двухкомпонентных жидкых ракетных топлив^{15, 19}. Смесь диметилового эфира и дифторамина, например, стабильна при температуре от -142° до комнатной. Порядок смешения эфиров с дифторамином, а также агрегатное состояние компонентов смеси (кроме твердого) могут быть любыми, однако скорость смешения должна быть достаточно медленной, так как при этом наблюдается значительный экзотермический эффект. Все смеси обладают сильным отрицательным отклонением от закона Рауля, что еще раз подтверждает предположение об ассоциации дифторамина в жидкой фазе.

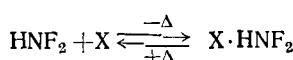
Наиболее тщательно изучены растворы дифторамина в диметиловом, диэтиловом эфирах и окиси этилена⁵. Установлено, что эти эфиры образуют с дифторамином молекулярные аддукты в соотношении 1 : 1 состава R₂O · HNF₂. Однако при комнатной температуре эти аддукты полностью диссоциированы на составляющие их молекулы.

ТАБЛИЦА 2

Свойства некоторых молекулярных аддуктов дифторамина⁵

Эфир	Т. кип., °С экстраполяция	ΔH исп., ккал/моль	Константа Труттона	Зависимость давления пара от температуры lg P, м.м. рт. ст.
Диметиловый	0	7,66	28,1	-1674/T+9,005
Диэтиловый	36	7,41	24,0	-1619/T+8,124
Окись этилена	22	6,92	23,5	-1512/T+8,015

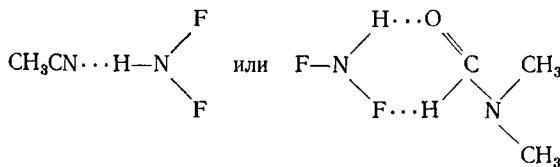
Исследована также растворимость дифторамина в метаноле, этаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксида²⁰. Показано, что эквимолекулярные растворы дифторамина в этих растворителях, подобно растворам в простых эфирах и окиси этилена⁵, представляют собой равновесные системы вида:



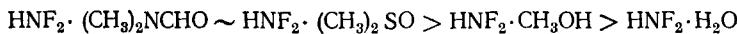
где $X = H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3CN, (CH_3)_2NCHO, (CH_3)_2SO$, для которых понижение температуры способствует смещению равновесия вправо.

Прочность образующихся комплексов (аддуктов) зависит от природы X . Наиболее прочны комплексы с диметилформамидом и диметилсульфоксидом, в то время как комплексы с водой отличаются незначительной прочностью.

Методом ИК спектроскопии было показано, что комплексообразование в этих случаях осуществляется за счет возникновения межмолекулярных водородных связей, например:



при этом сила ассоциации падает в ряду:



Для некоторых из этих систем равновесное состояние характеризуется следующими показателями и зависимостями:

$$\ln K_p_{HNF_2 \cdot CH_3OH} = -\frac{4143,2}{T} + 23,22 \quad \Delta H = 8,24 \text{ ккал/моль}$$

$$\ln K_p_{HNF_2 \cdot CH_3CN} = -\frac{6538,2}{T} + 31,464 \quad \Delta H = 13,02 \text{ ккал/моль}$$

где $K_p = \frac{p^2}{4}$.

Приведенные примеры обратимого комплексообразования дифторамина с водой и рядом органических соединений с несомненностью указывают на то, что его склонность к межмолекулярному координационному взаимодействию за счет образования водородных связей является одной из важнейших предпосылок к пониманию характера реакционной способности этого соединения. Молекула дифторамина при этом может выступать, по-видимому, как в роли акцептора (за счет атома водорода), так и в роли донора (за счет атомов азота или фтора).

3. Методы получения дифторамина

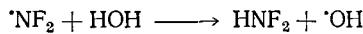
Несмотря на утверждения Руффа и Штауба^{21, 22} о синтезе ими дифторамина электролизом расплавленного бифторида аммония, совершенно ясно^{1, 2, 3}, что это соединение впервые получили Кеннеди и Колборн в 1959 г.⁶ Исследуя пиролиз трифторида азота над мышьяком в присутствии водяного пара с целью получения тетрафторгидразина, они нашли⁶, что при 250—300° наряду с N_2F_4 образуется небольшое количество дифторамина.

Нельзя согласиться с предположением⁶, что появление HNF_2 в этом процессе обусловлено промежуточным образованием мышьяковистого водорода. Окислительный характер взаимодействия трифторида азота с мышьяком и тетрафторгидразина с арсином²³, по-видимому, исключает возможность образования в этих условиях такого сильного восстановителя как мышьяковистый водород. Скорее всего дифторамин образуется за счет взаимодействия дифтораминных радикалов, возникающих в боль-

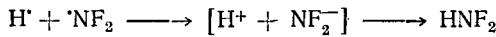
ших количествах при дефторировании трифтотида азота мышьяком:



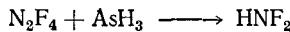
непосредственно с молекулами воды:



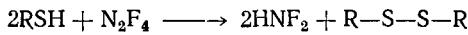
На высокой способности дифтораминного радикала к отрыву атома водорода, носящему по существу характер реакции окисления:



построена группа методов получения дифторамина²³. Так, при нагревании смеси тетрафторгидразина с мышьяковистым водородом в автоклаве (1 час, 50—60°) дифторамин может быть получен с выходом 52%:



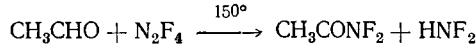
Взаимодействие тетрафторгидразина с меркаптанами также приводит к образованию дифторамина:



В результате реакции тетрафторгидразина с тиофенолом при 50° в стеклянном реакторе дифторамин образуется с выходом 75%, в то время как при реакции с бутилмеркаптаном в автоклаве из нержавеющей стали он получается с выходом лишь 9%.

Во всех перечисленных случаях выделение дифторамина из газообразной реакционной массы было сопряжено со значительными preparативными трудностями и осуществлялось путем дробной конденсации продуктов в вакууме с помощью серии ловушек, требующих охлаждения до —80° и ниже.

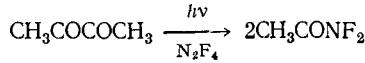
Разновидностью этой группы методов является синтез дифторамина нагреванием смеси тетрафторгидразина и ацетальдегида до 150°²⁴:



По-видимому, наблюдается иерархическая цепная реакция, в которой инициирующая роль принадлежит радикалам $\cdot\text{NF}_2$:



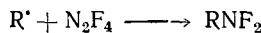
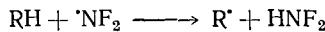
Это тем более вероятно, что последняя стадия успешно реализуется после гомолитического фотолиза диацетила в атмосфере тетрафторгидразина²⁴:



На наш взгляд, не случайно, что до сих пор не описано ни одного случая образования дифторамина при действии тетрафторгидразина на спирты, карбоновые кислоты или амины, являющиеся типичными представителями соединений с подвижным водородом. Более того, известно¹⁶, что действие тетрафторгидразина на диметиламин при 80° в течение 2 часов в газовой фазе приводит лишь к получению небольших ко-

личеств метилазида, диазометана и азометана и не дает дифторамина, а действие хлордифторамина на избыток диметиламина в эфирном растворе приводит к количественному образованию тетрафторгидразина и хлоргидрата диметиламина.

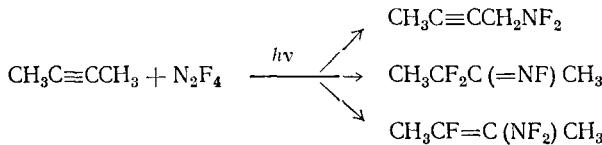
С другой стороны, Гржеховяк с сотрудниками сообщали, что нагревание некоторых алканов⁸ или ацетона²⁶ с тетрафторгидразином приводит к отрыву радикалом $\cdot\text{NF}_2$ атома водорода от алкана и образованию дифторамина и соответствующих алкилдифтораминов:



где $\text{R} = \text{CH}_3\text{COCH}_2$, углеводородный радикал.

Авторам, по-видимому, не удалось выделить алкилдифторамины в чистом виде, так как в условиях реакции они разлагались в сложную смесь смолообразных продуктов.

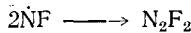
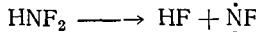
Бамгарднер²⁶ наблюдал образование алкил-, алкенил- и алкинилдифтораминов при фотохимической реакции между тетрафторгидразином и некоторыми насыщенными и ненасыщенными углеводородами:



Хроматографический анализ продуктов реакции на хромосорбе, пропитанном силиконовым маслом, показал отсутствие в них дифторамина. Инициирующую роль в этом процессе за счет отрыва атома водорода от углеводорода, Бамгарднер приписывает исключительно атому фтора, образующемуся при распаде возбужденного радикала $\cdot\text{NF}_2$:



Однако если учесть легкость, с которой дифторамин в контакте с твердыми материалами подвергается дегидрофторированию с образованием фторазена, дающего затем дифтордиазин⁵:



и вероятность того, что это превращение могло иметь место в хроматографической колонке, то одни лишь хроматографические данные нельзя считать вполне достаточными для вывода об отсутствии дифторамина в этом процессе за счет отрыва атома водорода радикалом $\cdot\text{NF}_2$.

Из этих фактов следует, что образование дифторамина можно ожидать далеко не во всех случаях взаимодействия тетрафторгидразина с веществами, несущими подвижный водород, как это утверждается², а только тогда, когда вещество способно к легкому отщеплению не прото-

на, а атома водорода, вступающего в дальнейшем в рекомбинацию с радикалом $\cdot\text{NF}_2$.

До последнего времени был наиболее приемлемым метод синтеза дифторамина⁴, заключающийся в действии элементарного фтора, разбавленного азотом, на мочевину при 0°. Этот способ неоднократно воспроизводили другие исследователи^{5, 27}. Он обеспечивает хотя и невысокие (до 30% по израсходованному фтору⁵), но, по-видимому, достаточно устойчивые выходы дифторамина. Если учесть, что образующаяся в этом процессе с высоким выходом N,N-дифтормочевина может быть почти количественно разложена при нагревании ее водных растворов до 90° с серной кислотой по уравнению^{15, 17, 27}:



то суммарный практический выход дифторамина следует считать значительно более высоким.

Модификацией данного способа¹¹ предложено выделять дифторамин из жидкости, получаемой при фторировании мочевины по Лоутону и Уеберу, в одну стадию путем подкисления ее серной кислотой. На основе этой реакции показана возможность организации непрерывного процесса получения дифторамина¹⁵.

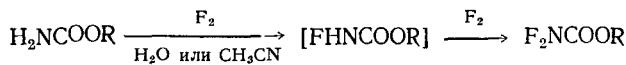
Для получения дифторамина путем кислотно-гидролитического разложения могут быть использованы продукты фторирования биурета, аминогуанидина, диаминомочевины, 5-аминотетразола, гуанидингидрохлорида²⁸, а также практически любые производные вида:



где R и R' могут быть арилом, нитроарилом, алкилом; а X = атомы кислорода серы или группа NH, легко получаемые по уравнению¹⁵:

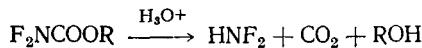


По-видимому, способность N,N-дифторамидных производных давать дифторамин при действии на них водных растворов кислот, является одной из важнейших черт реакционной способности этого класса соединений. При фторировании алкилкарбаматов элементарным фтором в воде или ацетонитриле с хорошим выходом образуются моно- и ди-N-фторкарбаматы²⁹:

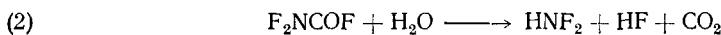
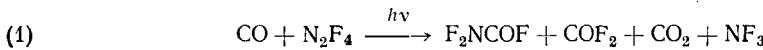


где R = метил, этил, n-пропил, изопропил, n-бутил.

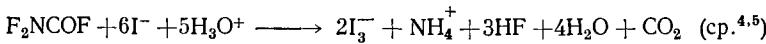
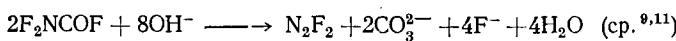
Эфиры N,N-дифторкарбаминовой кислоты, так же как N,N-дифтормочевина, при нагревании с водными растворами кислот с количественным выходом дают дифторамин:



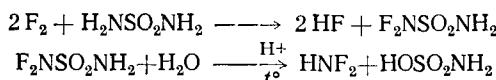
Дифторамин с хорошим выходом можно получить гидролизом N,N-дифтораминокарбонилфторида³⁰, получаемого при УФ облучении смеси окиси углерода и тетрафторгидразина:



Дифтораминокарбонилфторид гидролизуется мгновенно, даже при действии следов влаги, поэтому, реагируя в водных растворах с другими веществами, он ведет себя подобно дифторамину^{4,5,6,9,11}, например:

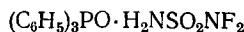


Дифторамин можно приготовить с хорошим выходом кислотно-гидролитическим разложением N,N-дифторсульфамида³¹, получаемого фторированием водного раствора сульфамида фтором при температуре ниже -5° .



Для подкисления можно использовать фосфорную или серную кислоты с концентрацией не более 1*N*. По наблюдению авторов, применение концентрированной серной кислоты ведет к снижению выхода дифторамина и повышенному образованию тетрафторгидразина.

С тем же успехом дифторамин можно получать и кислотным гидролизом некоторых комплексов N,N-дифторсульфамида, например:



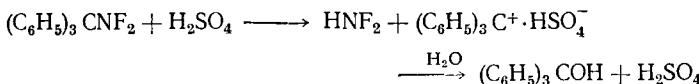
которые, в отличие от N,N-дифторсульфамида, могут быть выделены в чистом виде.

«Сульфамидный» способ получения дифторамина следует считать более предпочтительным, чем «карбамидный», так как он на последней стадии не дает никаких газообразных продуктов кроме дифторамина, в то время как при получении из N,N-дифтормочевины он выделяется из раствора в виде эквимолекулярной смеси с двуокисью углерода, разделение которой представляет известные препаративные трудности.

Попытку осуществить синтез дифторамина парофазным фторированием амиака элементарным фтором³² нельзя считать удачной, так как при этом образуется сложная трудноразделяемая смесь продуктов реакции:



Небольшие количества дифторамина высокой степени чистоты в лабораторных условиях легко можно получать разложением тритилядифторамина концентрированной серной кислотой при комнатной температуре¹⁸:



Метод обеспечивает 99 %-ный выход практически чистого дифторамина, что в сочетании с относительной доступностью тритилядифторамина делает его весьма привлекательным. Тритилядифторамин в свою очередь легко можно приготовить из тритиляхлорида при действии на последний тетрафторгидразина в присутствии ртути¹⁸. Однако метод мало применим для препаративных целей, так как отработан на примере разложения 0,30 г (0,001 *M*) тритилядифторамина и получения всего 23 см³ газообразного дифторамина.

Применение концентрированной серной кислоты не мешает количественному образованию и выделению дифторамина и не ведет к окисительно-восстановительной реакции с образованием тетрафторгидразина, как это наблюдалось при разложении N,N-дифторсульфамида или его комплексов³¹. Вероятно, причина противоречивости этих двух наблюдений кроется в различных температурных условиях.

Способность тритилядифторамина давать дифторамин при действии концентрированной серной кислоты является пока уникальной в ряду дифтораминоалканов. Действие серной кислоты на этил-, трет.-изобутил-, норм.- и втор.-бутил-N,N-дифторамины не приводит к образованию дифторамина³³. Наблюдающиеся при этом превращения подробно рассмотрены в разделе 4.

Следует упомянуть еще об одном случае образования дифторамина: при действии этилового спирта на N,N-дифторацетамид образуется этилацетат и дифторамин²⁴:



Этот пример, как и многочисленные случаи гидролитической нестабильности N,N-дифторамидных производных, описанные выше, позволяет предположить наличие у них галогенангидридных свойств и псевдогалогенного характера у группы NF₂.

4. Химические свойства и реакционная способность дифторамина

Обзор химических свойств дифторамина целесообразно начать с рассмотрения его способности к комплексообразованию с различными реагентами.

Амфотерный характер молекулы HNF₂ обусловливает возможность образования дифторамином координационных комплексов как за счет акцепторных свойств атома водорода, так и за счет донорности атомов фтора и азота, имеющих достаточно активные неподеленные пары электронов.

Исследуя взаимодействие ряда органических и неорганических дифтораминопроизводных типа XNF₂, в том числе некоторых алкилдифтораминов, дифторамина, хлордифторамина и трифтормида азота с такими кислотами Льюиса как BF₃, BCl₃, PF₅, SO₂, Крейг нашел¹⁴, что реакционная способность этих дифтораминопроизводных определяется главным образом донорными свойствами атома азота, несущего неподеленную пару электронов.

Активность этой пары находится в прямой зависимости от электроотрицательности заместителей X у атома азота. Чем выше электроотрицательность X, тем больший дефицит электронной плотности образуется у атома азота и тем в большей степени неподеленная пара электронов участвует в компенсации этого дефицита, тем самым электронодонорные свойства молекулы подавляются, и их льюисовская основность падает.

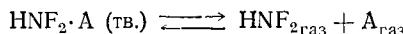
Экспериментально Крейг показал, что основные свойства соединений вида XNF₂ падают слева направо в ряду:



Наиболее прочные комплексы вида HNF₂·A, где A — льюисовская кислота, дифторамин образует с BF₃, BCl₃, SO₂. Эти комплексы, весьма устойчивые при низких (ниже —78°) температурах, при нагревании либо подвергаются不可逆的 превращениям, как, например HNF₂·BCl₃, распадающийся с образованием хлордифторамина³⁴:



либо образуют равновесные системы:



На основе кинетических измерений Крейгом были найдены энталпии процессов и уравнения, описывающие зависимость давления в системе от температуры (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Некоторые характеристики равновесных систем

$$\text{HNF}_2 \cdot \text{A}_{\text{тв.}} \rightleftharpoons \text{HNF}_2\text{газ} + \text{A}_{\text{газ}}$$

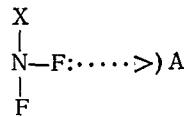
A	Выражение для $\ln K_p$	ΔH , ккал/моль	Примечание
BF_3	$-\frac{10566}{T} + 54286$	20,97	$K_p = \frac{p^2}{4}$
SO_2	$-\frac{6291,2}{T} + 35978$	12,50	

Исследуя механизм образования комплексов дифтораминопроизводных вида $\text{X}-\text{NF}_2$ с кислотами Льюиса, Крейг исходил из предположения о четырех теоретически мыслимых возможностях к комплексообразованию:

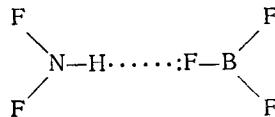
а. За счет донорно-акцепторных взаимоотношений партнеров с участием неподеленной пары электронов атома азота:



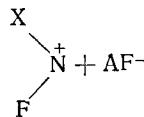
б. За счет донорно-акцепторных взаимоотношений партнеров с участием пары электронов атомов фтора, т. е. за счет образования «фторных мостиков»:



в. За счет водородных связей между атомом водорода дифторамина и нуклеофильным атомом льюисовской кислоты:



г. За счет образования ионов:

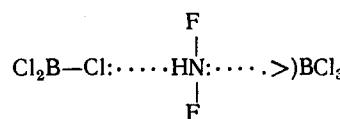


В результаты ИК исследований Крейг пришел к выводу, что структура (II) наилучшим образом отвечает всему комплексу полученных им экспериментальных данных.

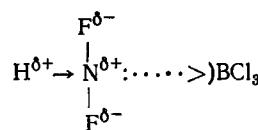
Отсутствие как в жидкой, так и в твердой фазах дифторамина ассоциации между молекулами-партнерами по комплексообразованию за счет фторных мостиков ${}^{14}XFN \rightarrow F \cdots A$, говорит о большей активности неподеленной пары электронов у атома азота по сравнению с активностью таковой у атома фтора.

Таким образом, дифторамин, являясь хотя и слабым основанием, способен к образованию координационных донорно-акцепторных связей. Образующиеся при этом комплексы, вероятно, способны играть иногда роль активированных комплексов, за актом образования которых могут следовать необратимые реакции между атомами донора и акцептора (например, образование $CINF_2$).

По Крейгу, первоначальной стадией образования хлордифторамина из дифторамина и трихлорида бора является либо образование водородной связи:



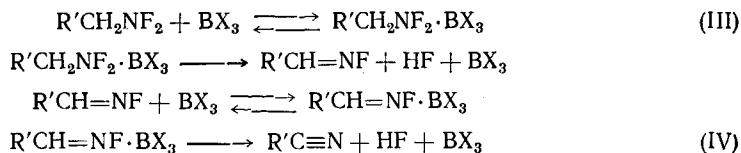
либо простое ослабление NH-связи, благодаря уменьшению электронной плотности у атома азота:



Данные Крейга о способности дифторамина давать комплексы с кислотами Льюиса расходятся с противоположным утверждением Лоутона и Уебера⁵, которые сформулировали свой вывод безотносительно к температурному интервалу. Тщательное исследование Крейга показывает, что заключение Лоутона и Уебера об отсутствии комплексообразования между дифторамином и кислотами Льюиса может быть справедливо, по-видимому, только для температур выше 0°.

Активирующая роль стадии комплексообразования между дифтораминопроизводными и кислотами Льюиса показана также на примерах дегидрофторирования алкилдифтораминов с помощью BF_3 , BCl_3 , PF_5 ¹⁴.

По Крейгу, первой стадией процесса в этом случае является образование комплексов вида $RNF_2 \cdot BX_3$, где $R=CH_3, C_2H_5$, а $X=F, Cl$:



Приводя эту схему дегидрофторирования и недвусмысленно считая, что комплексообразование осуществляется за счет неподеленной пары электронов атома азота, Крейг вступает в некоторое противоречие с собственными наблюдениями и выводами. ИК спектры для комплексов алкилдифтораминов с кислотами Льюиса, по утверждению самого Крейга, оказались весьма сложными, и ему не удалось их интерпретировать достаточно уверенно. Считая, что комплексы имеют строение $RF_2N : BX_3$, он в большей степени опирался на рассуждения по аналогии, а не на данные ИК спектроскопии.

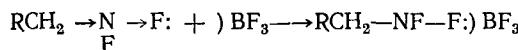
Легкость, с которой комплексы алкилдифтораминов с кислотами Льюиса подвергаются необратимому распаду с отщеплением фтористого водорода от молекулы алкилдифторамина и отсутствие способности к дегидрофторированию у комплексов этих же кислот Льюиса с дифторамином позволяют высказать следующее предположение.

В случае дифторамина комплексы с кислотами Льюиса, как это достаточно убедительно показал Крейг, образуются за счет неподеленной пары электронов атома азота, а диссоциация этих комплексов при повышенных температурах приводит к установлению обратимого (за исключением особого случая с BCl_3) равновесия, рассмотренного выше.

По данным же самого Крейга, комплексы метилдифторамина и этилдифторамина с галогенидами бора и PF_5 стабильны лишь при температурах ниже -100° , а при более высоких температурах «необратимо разлагаются» с образованием фтористого водорода и соответствующего нитрила. Таким образом, использование в уравнениях (III) и (IV) знака равновесия между левой и правой частями неправомерно. Логичнее полагать, что в алкилдифтораминах, когда R — углеводородный радикал, вследствие электронодонорных свойств последнего электронная плотность у атома азота возрастает, как это наблюдал Крейг, что, естественно, активирует неподеленную пару электронов у атома азота, а также благоприятствует повышению льюисовской основности атома фтора:

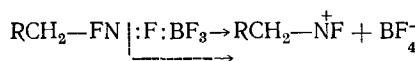


В сочетании с пространственными затруднениями, которые неизбежно создает алкильный радикал молекуле льюисовской кислоты в ее стремлении завладеть неподеленной парой электронов атома азота, это обстоятельство приводит, по-видимому, к образованию алкилдифторамина комплексов за счет фторных мостиков:

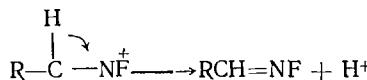


а не за счет неподеленной пары электронов атома азота, как это имеет место в случае дифторамина.

Распад такого комплекса при повышении температуры приводит к отрыву фтора льюисовской кислотой в виде иона BF_4^- :



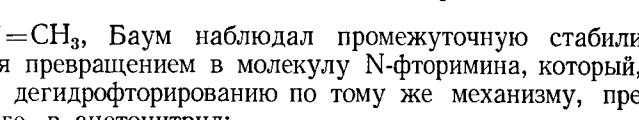
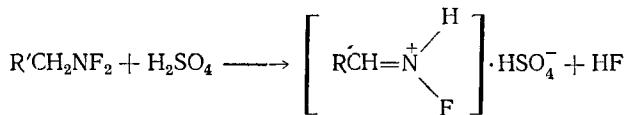
Образовавшийся катион стабилизируется элиминированием протона и превращением в молекулу N-фторимила:



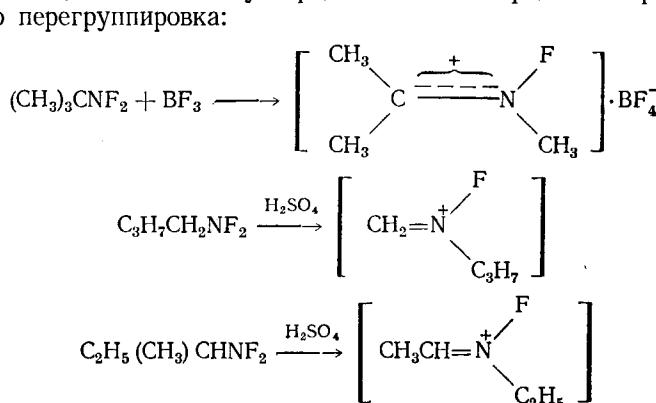
В дальнейшем этот процесс, при наличии атомов водорода у α -углеродного атома, повторяется, что и приводит, в конечном итоге, к образованию нитрилов. Наличие атомов водорода у атома углерода, соседнего с дифтораминной группой, является, по-видимому, обязательным условием дегидрофторирования алкилдифтораминов кислотами Льюиса, так как трифторметилдифторамин, например, лишь очень слабо ассоциирует с галогенидами бора и между ними не происходит никакого химического взаимодействия¹⁴.

Изложенная выше трактовка механизма дегидрофторирования подтверждается данными Баума³³. Изучая взаимодействие некоторых ал-

килдифтораминов с концентрированной серной кислотой и трифторидом бора, он показал, что процесс идет через стадию образования иона N-фторимония за счет первоначального отрыва от молекулы дифтораминопроизводного фтор-иона:

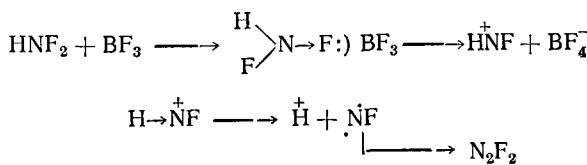


Когда $\text{R}'=\text{CH}_3$, Баум наблюдал промежуточную стабилизацию иона N-фторимония превращением в молекулу N-фторимина, который, подвергаясь дальнейшему дегидрофторированию по тому же механизму, превращался, в конечном итоге, в ацетонитрил:



Необходимо заметить также, что акт комплексообразования с кислотами Льюиса должен вызывать перераспределение электронной плотности в молекуле дифтораминопроизводного в направлении ее источения у атомов, не участвующих в комплексообразовании, и возрастания у атома, ответственного за образование комплекса. Следовательно, образование с алкилдифтораминами комплексов за счет неподеленной пары электронов атома азота должно не облегчать, а затруднять отщепление фторид-иона, т. е. дегидрофторирование, и наоборот, комплексообразование за счет фторного мостика должно промотировать этот процесс, что и наблюдал Крейг.

Если бы дифторамин был способен к комплексообразованию с кислотами Льюиса за счет фторных мостиков, то, вероятно, должно было бы наблюдаться легкое образование фторазена, а затем и дифтордиазина, чего нет на самом деле:



Известен факт комплексообразования дифторамина с фторидами щелочных металлов, установленный Лоутоном и Пилиповичем¹¹. Они нашли, что фториды калия, рубидия и цезия с активностью, возрастающей от калия к цезию, образуют с дифторамином молекулярные комплексы состава 1:1 $MF \cdot HNF_2$ (подобные комплексам дифторамина с простыми диалкиловыми эфирами^{5, 19}), которые распадаются уже при низких температурах с образованием обоих изомеров дифтордиазина и фтористого водорода:



На основе этой реакции они запатентовали³⁵, пожалуй, самый простой и удобный из известных способ получения $N_2 F_2$, по которому дифтордиазин образуется почти с количественным выходом и практически без примесей.

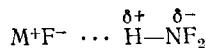
Активность фторидов щелочных металлов в этой реакции возрастает в ряду:



Тщательное исследование способности фторидов металлов к комплексообразованию с дифторамином, проведенное теми же авторами¹¹, показало, что NaF , CaF_2 , NiF_2 не образуют комплексов с дифторамином при температурах -80° и ниже, а комплексы $KF \cdot HNF_2$ и $RbF \cdot HNF_2$ при повышенных температурах (от -60 до -30°) обратимо диссоциируют. Равновесное состояние для комплексов с фторидами калия и рубидия характеризуются данными, показанными в табл. 4.

Комплекс состава $CsF \cdot HNF_2$ оказался крайне взрывчатым при повышенных температурах, поэтому его детальное изучение не удалось ни одному из авторов^{11, 13}.

Строение комплексов $MF \cdot HNF_2$ подробно изучено Даббом с сотрудниками с помощью ИК спектроскопии¹³. Ими установлено, что фториды калия и рубидия комплексообразуют с дифторамином главным образом за счет водородных связей, возникающих между атомом водорода молекулы дифторамина и нуклеофильным атомом фтора фторида щелочного металла (комплекс вида А):



Такое строение комплексов дифторамина с фторидами щелочных металлов хорошо согласуется с приведенным выше рядом^{11, 35} их относительной активности к комплексообразованию, который можно назвать также рядом относительной нуклеофильности атома фтора во фторидах или рядом нарастания электроположительного характера щелочных элементов.

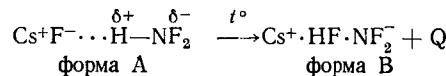
Безызвратная природа комплекса фторида цезия и дифторамина, по мнению авторов¹³, является следствием образования в комплексе дифторамидного аниона NF_2^- , существование которого доказано ими весьма тщательно. Они считают, что CsF образует с дифторамином два вида комплексов, один из которых тождествен по строению комплексам.

ТАБЛИЦА 4
Некоторые характеристики равновесных систем¹¹

MF	Выражение для $\lg K_p$	ΔH , ккал/моль
KF	$-\frac{1467}{T} + 7784$	6,7
RbF	$-\frac{2166}{T} + 10338$	9,9

образуемым фторидами калия и рубидия (вида А), а другой представляет собой ионный комплекс (вида В): $\text{Cs}^+\text{FH}\cdot\text{NF}_2^-$, ответственный за взрывчатую природу аддукта.

К сожалению, авторам не удалось получить количественных соотношений между формами А и В. Возможно, что взрывчатая природа этого комплекса обусловлена не только фактом существования формы В, а и энергетическим эффектом перехода аддукта из формы А в форму В, т. е. тепловым эффектом реакции:



В случае комплексов с KF и RbF , в силу меньшей электроположительности атомов калия и рубидия в сравнении с атомом цезия, нуклеофильность атома фтора оказывается недостаточной для реализации химического превращения формы А в форму В.

Лоутон и Пилипович¹¹ нашли, что дегидрофторирование дифторамина с образованием изомеров N_2F_2 может быть успешно осуществлено также и водными растворами фторида калия.

Так, при использовании 25%-ного водного раствора фтористого калия с рН 8,6 при комнатной температуре, может быть получен дифтордиазин с выходом 75%. Авторы выражают процесс уравнением:



Если в качестве нуклеофила используется не F^- , а OH^- в виде стандартных буферных растворов с рН 8,0 и 9,0, то дифтордиазин образуется с выходом 25%.

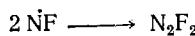
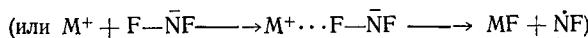
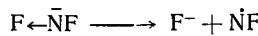
Есть основания полагать, что это уравнение можно рассматривать как суммарное выражение по меньшей мере четырехстадийного процесса образования дифтордиазина из дифторамина, в котором нуклеофильная атака



эквивалентна образованию комплекса вида А в твердой фазе, а результат этой атаки, т. е. образование аниона NF_2^- :

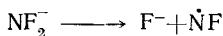


эквивалентен переходу комплекса вида А в комплекс вида В, с той лишь разницей, что в твердой фазе последний оказывается жестко фиксированным, а в воде он полностью диссоциирован на составляющие его ионы. Дальнейший распад дифторамидного аниона ведет к образованию дифтордиазина:

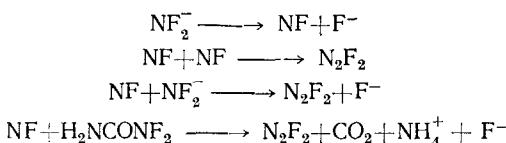


Здесь M — катион щелочного металла, например, калия или др., а B — анион, например, F^- , OH^- и др.

Такая трактовка представляется тем более обоснованной, что факт существования аниона NF_2^- в водных растворах был совершенно четко показан вначале Уордом и Райтом³⁶, а затем и Мартином⁹ в их электрохимических и полярографических исследованиях. Последний показал также, что стабильность буферных водных растворов дифторамина падает с ростом температуры и pH, а продуктами разложения являются дифтордиазин и закись азота, появлению которых должно предшествовать образование фторазена $\cdot\text{NF}$ за счет разрушения аниона NF_2^- :

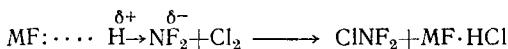


Аналогичные наблюдения были сделаны Джонсоном³⁷ при исследовании процесса разложения водных растворов N, N-дифтормочевины водными щелочами при температурах ниже 0°, когда им были получены дифтордиазин, тетрафторгидразин, закись азота и др. С помощью меченоей по азоту (N^{15}) мочевины он показал, что к образованию дифтордиазина ведет межмолекулярный процесс, важнейшую роль в котором играет распад дифторамидного аниона:



Факты образования фторазена или фторнитрена $\cdot\text{NF}$ обсуждались как при исследованиях распада электронно-возбужденного радикала $\cdot\text{NF}_2$ ^{26, 33, 38-41}, так и при изучении реакции дифторамина с первичными и вторичными аминами^{40, 42, 43}, о которой будет идти речь ниже.

Известно также промотирующее действие фторидов щелочных металлов (калия, рубидия) при хлорировании дифторамина элементарным хлором¹²:

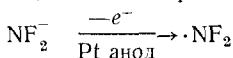


Комплексы дифторамина с фторидами щелочных металлов, также как и комплексы с кислотами Льюиса, могут, по-видимому, играть роль активированных комплексов, образование которых предшествует дальнейшим превращениям дифторамина.

Приведенные выше факты показывают, что поляризация связи азот — водород в молекуле дифторамина достаточно сильна, чтобы атом водорода в ней был способен не только к комплексообразованию с некоторыми нуклеофилами за счет водородных связей, но и к отщеплению в виде протона, благодаря чему в водных растворах дифторамин является слабой кислотой^{9, 36}, не дающей, однако, солей с нитратами серебра и меди даже в щелочных средах⁵.

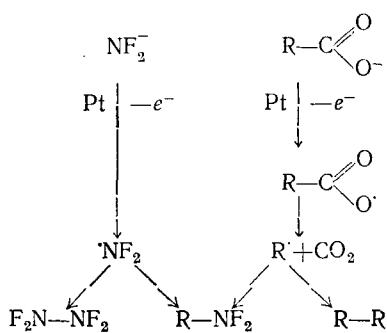
Наряду с комплексообразованием, а часто вслед за этим актом в более сложных реакциях, дифторамин способен вступать в целый ряд окислительно-восстановительных превращений.

Способность дифторамина (а точнее дифторамидного иона) окисляться, пожалуй, ярче всего иллюстрируется примером электрохимического синтеза из него тетрафторгидразина³⁶, когда процесс локализуется на стадии передачи анионом одного электрона платиновому электроду:



Дальнейшее окисление в электрохимическом процессе оказывается невозможным благодаря способности дифтораминых радикалов легко рекомбинировать в стабильную молекулу тетрафторгидразина³⁶, немедленно уходящего из электролита. Этот процесс подробно исследовали Уорд и Райт³⁶. Оказалось, что окисление дифторамина возможно только в подкисленных растворах (хлорная, серная или уксусная кислоты) и существенно ингибируются наличием окисной пленки на поверхности электрода.

Процесс электрохимического окисления дифторамина на платиновом аноде может быть успешно совмещен с процессами электрохимического (анодного) генерирования свободных радикалов³⁶. В этом случае в приэлектродном пространстве, в соотношениях, зависящих от концентраций исходных веществ, образуются разноименные радикалы, рекомбинация которых приводит к образованию органических дифтораминопроизводных:



Таким путем, при электролизе водных растворов дифторамина в уксусной, пропионовой или спирто-дайтериированной уксусной кислотах в присутствии ацетата натрия, с выходами не ниже 60% были получены метил-, этил- и тридейтериометилдифторамины.

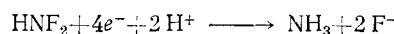
Процесс химического окисления дифторамина до тетрафторгидразина легко осуществляется при действии на водные растворы HNF_2 таких окислителей как бром, перхлорилфторид и кислород⁵, а также трехвалентное железо⁹. Однако окисление дифторамина избытком кислород-содержащих окислителей идет глубже, и в продуктах реакции появляются окислы азота.

Окисление дифторамина в тетрафторгидразин с помощью трехвалентного железа или электрохимическим путем оказалось настолько эффективным, что эти процессы были рекомендованы авторами как наилучшие для получения весьма чистого N_2F_4 с высокими выходами (не ниже 70%).^{9, 35}

Электрохимическое восстановление дифторамина на ртутном капельном электроде при различных значениях pH впервые было изучено Мартином⁹ полярографическим методом. Он показал, что восстановление дифторамина идет только в кислой среде при потенциалах более отрицательных, чем $-1,0$ V относительно стандартного каломельного электрода. Им установлено, что в водных растворах имеет место одностадийный четырехэлектронный процесс.

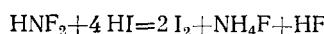
В дальнейшем Уорд, Райт и Крейг показали²⁰, что электрохимическое восстановление дифторамина на ртутном капельном электроде в воде, метаноле, этаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксида идет до аммиака при потенциалах от $-1,23$ до $1,64$ V относительно стандартного каломельного электрода, в зависимости от природы раствор-

рителя и фона, в качестве которого использовались различные перхлораты:



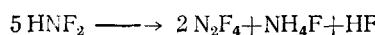
Авторы предложили механизм этого процесса и рассмотрели влияние сольватации на потенциал полуволны восстановления дифторамина.

Типичным и наиболее изученным примером химического восстановления дифторамина является его реакция с подкисленными водными растворами иодистого водорода и иодистого калия, которая идет мгновенно и количественно по уравнению^{4, 5}:



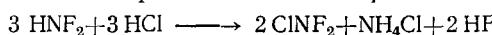
и поэтому принята в аналитической практике для количественного определения дифторамина. В этой реакции никаких азотсодержащих продуктов восстановления, кроме аммиака, не образуется.

Способность молекулы дифторамина и к окислению и к восстановлению лежит, по-видимому, в основе его легкого диспропорционирования под воздействием различных агентов, по уравнению^{4, 5}



Процесс катализируется рядом твердых веществ, среди которых особой активностью выделяются медь, нержавеющая сталь, мочевина и гидрид лития⁵, и часто идет взрывообразно.

По тому же механизму, по-видимому, идет реакция между дифторамином и хлористым водородом в газовой фазе^{16, 44}:



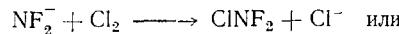
а также между дифторамином и фосгеном⁵:



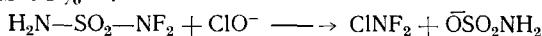
Оптимальным для последней реакции является температурный интервал 100—200°, однако даже при высокой температуре время контактирования должно составлять десятки часов. Так, при 110° для завершения реакции требуется более 40 часов, а при 200° — не менее 6 часов. Подчеркивается⁴⁴, что необходимо обеспечить соотношение реагентов в соответствии с приведенным уравнением. Применение избытка фосгена благоприятствует полноте реакции и повышает выход хлордифторамина.

Авторы отмечают⁵, что несмотря на получение хлордифторамина этим способом с выходом 80%, реакция воспроизводится не всегда и сопровождается побочным образованием тетрафторидразина. Хотя механизм этой реакции остается невыясненным, предполагается, что на первой стадии имеет место образование хлористого водорода, который, в дальнейшем контактируя с дифторамином, образует хлордифторамин по приведенному выше уравнению для газофазной реакции.

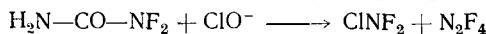
Важной в практическом отношении является жидкофазная модификация реакции дифторамина с хлористым водородом¹⁶, позволяющая легко получать хлордифторамин с выходом до 67%. Способность дифторамина к комплексообразованию с водой резко снижает взрывоопасность процесса. Реакция осуществляется в водном растворе с использованием хлорида щелочного металла и элементарного хлора, и, несомненно, идет по ионному механизму, решающая роль в котором принадлежит дифторамидному аниону, с одной стороны, и хлору или остатку хлорноватистой кислоты, с другой:



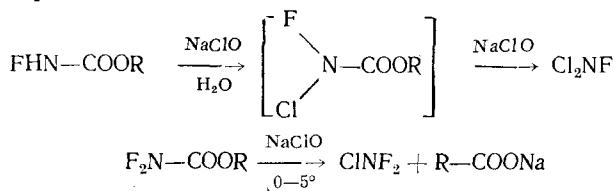
Это тем более справедливо, что взаимодействие водных растворов хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия с N, N-дифторсульфамидом уже на холода идет весьма энергично и сопровождается образованием хлордифторамина с выходом 71%³¹:



Аналогичное превращение описано¹⁵ и при действии водных растворов гипохлорита натрия на водные растворы N, N-диформочевины, когда продуктами окисления являются хлордифторамин и тетрафторгидразин:



Известен²⁹ также пример получения дихлордифторамина и хлордифторамина путем окисления моно- и ди-N-фторалкилкарбаматов водными растворами гипохлорита натрия:

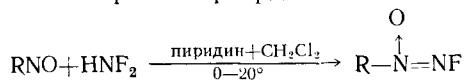


Подавляющее большинство известных и приведенных выше реакций дифторамина представляют собой реакции с неорганическими выществами. Почти для всех характерно протекание с высокими скоростями в условиях, благоприятствующих образованию дифторамидного аниона.

Рассматривая дифторамин как возможное сырье для синтеза различных фторидов азота, легко заметить, что для получения желаемого результата выделение свободного дифторамина в чистом виде не всегда обязательно. С одинаковым успехом для этой цели могут быть использованы как чистый дифторамин или его водные растворы, так и водные растворы дифтораминопроизводных, в которых группа NF₂ носит галогенангидридный характер. На этой основе с высокими выходами могут быть синтезированы тетрафторгидразин, дифтордиазин и хлордифторамин.

Взаимодействие дифторамина с органическими соединениями показано лишь на двух примерах.

Стивенс и Фримен нашли¹⁷, что введение газообразного дифторамина в растворы алкил- или арилнитрозосоединений в смеси пиридина и метиленхлорида (15 : 75 мл) при 0—20° приводит к образованию соответствующих алкил- или арил-N'-фтордиимид-N-оксидов:

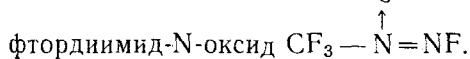


Эта реакция проверена на ряде нитрозосоединений, где R=фенил, o-, m-, p-толил, o- и p-хлорфенил, p-бромфенил, p-нитрофенил, трет.-бутил, 2-нитро-2-пропил, 2-хлор-2-пропил, трифторметил, бензил, β-фенилэтил, циклогексил.

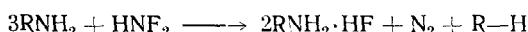
Одновременно Стивенс и Фримен показали, что тот же результат может быть получен, если на растворы нитрозосоединений в метиленхлориде, хлорбензоле, четыреххлористом углероде действовать не дифторамином, а газообразным тетрафторгидразином.

Последнее обстоятельство в сочетании с известным фактом образования тетрафторгидразина при действии пиридина на дифторамин⁵ привело авторов к заключению, что в обоих рассмотренных случаях образова-

ния N'-фтордимида-N-оксидов реализуется один и тот же механизм, предложенный ранее Фразером, Холдером и Уорденом⁴⁵, которые осуществили газофазную фотохимическую реакцию между трифторнитрозометаном и тетрафторгидразином и впервые выделили трифторметил-N¹-

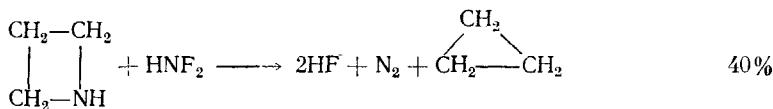
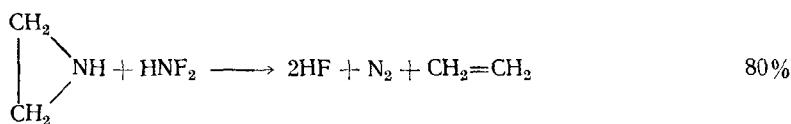


Бамгарднер, Мартин и Фримен⁴² показали, что дифторамин, сконденсированный в стеклянной аппаратуре с избытком ароматического или алифатического первичного или вторичного амина, деаминирует последнее и дает соответствующие алканы:

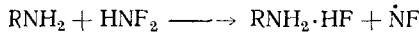


Выход RH достигает 77%.

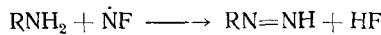
С некоторыми вторичными аминами имеет место:



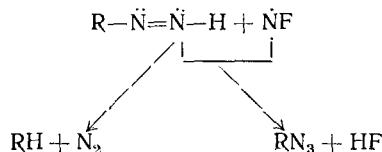
Реакцию с первичными аминами авторы объясняют промежуточным образованием монозамещенного диазина RN=NH. Они считают, что вначале амин промотирует α -элиминирование фтористого водорода дифторамином с образованием фторазена:



Электрофильный фторазен в избытке амина атакует последний с образованием монозамещенного диазина:



который, элиминируя азот, дает алкан, или, являясь «ловушкой» для фторазена, элиминирует фтористый водород и дает алкилазид, который также был найден в продуктах реакции:



В случае третичного бутиламина в продуктах реакции найдены только аммиак и изобутилен, которые образуются и при действии на этот амин хлористого водорода, что, по мнению авторов, свидетельствует о кислом характере дифторамина по отношению к аминам.

Бамгарднер и Фридмен исследовали ту же реакцию с некоторыми аллил- и циклопропилкарбениламиналами⁴³. В этом случае они наблюдали некоторое своеобразие, обусловленное скорее ненасыщенностью углеводородных радикалов, чем спецификой, вносимой дифторамином.

Как и в предыдущем исследовании, дифторамин играл главным образом роль деаминирующего агента.

Перечнем фактов, изложенных в настоящем обзоре, исчерпываются известные к концу 1966 года реакции с участием дифторамина. Нет сомнений, что многообразие реакционной способности дифторамина, практически не исследованное по вполне понятным причинам, по отношению к различным органическим веществам, принесет еще много неожиданных и интересных превращений, позволяющих более глубоко понять природу этого крайне интересного соединения и более достоверно сформулировать существо происходящих с его участием процессов.

5. О взрывчатых свойствах дифторамина

Все без исключения авторы цитированных в обзоре работ считают своим долгом предупредить читателей о крайней опасности работ с фторидами азота вообще и с дифторамином в особенности. Эта опасность заключается в том, что, независимо от агрегатного состояния, дифторамин склонен к самопроизвольному взрывчатому разложению по неизвестным причинам. Смеси дифторамина, как и других фторидов азота, с парами органических веществ также взрывоопасны. Трудно сказать, какое из агрегатных состояний дифторамина более безопасно, однако есть многочисленные указания о том, что особую опасность представляет собой дифторамин в твердом состоянии.

Лоутон и Уебер стмечают⁵, что: «... дифторамин исключительно чувствителен к толчкам как в жидким, так и особенно в твердом состоянии. По детонации в жидким состоянии он ничуть не уступает нитроглицерину. В твердом состоянии он самопроизвольно детонирует в том случае, когда большое количество дифторамина замораживается жидким азотом».

В специальных опытах Лоутон и Уебер наблюдали более 10 случаев взрыва, когда дифторамин в количествах 50 мг и менее взрывался после конденсации жидким азотом, т. е. при температуре около —196°. Взрывы происходили в первые несколько секунд после того как ловушку с дифторамином извлекали из бани с жидким азотом. Однако им удавалось более 100 раз без взрывов сконденсировать более 1 г дифторамина при —142° с помощью тающей метилциклогексановой бани.

Все исследователи сходятся во мнении, что при температурах до —142° дифторамин сравнительно безопасен; все они единодушны в недопустимости охлаждать его ниже этой температуры и категорически запрещают использовать в качестве хладоагентов сжиженные газы, особенно жидкий азот.

Вместе с тем указывается^{16, 19}, что водные растворы дифторамина¹⁶ или его растворы в простых эфирах¹⁹ значительно менее склонны к разложению и сравнительно безопасны. Тем не менее, Уорд и Райт³⁶ наблюдали несколько случаев взрыва электролизеров, когда пространство над водным электролитом, содержащим растворенный дифторамин, свободно сообщалось с атмосферой. Применив продувку свободного пространства сухим инертным газом, им удалось в дальнейшем избежать неприятностей, связанных со взрывом ячеек. По-видимому, следует опасаться также взрывов при контакте газовой подушки над концентрированным раствором дифторамина с атмосферным воздухом.

Причина высокой склонности дифторамина к самопроизвольному взрывчатому разложению кроется, вероятно, в совокупности амфотерного характера его молекулы и двойственной реакционной способности к окислительно-восстановительному воздействию. Это открывает пути к

межмолекулярному диспропорционированию, сопровождающемуся такими высокоэкзотермическими процессами как образование фтористого водорода, элементарного азота и трифторида азота. Энергия активации этого процесса, по-видимому, очень мала и может быть значительно снижена катализитическим действием различных твердых веществ. Первоначальный импульс может быть порожден как внутри системы за счет эффективного катализа, так и внешним воздействием случайного происхождения. В дальнейшем процесс, вероятно, развивается автотермически, а, возможно, и автокатализически.

В особую категорию случаев следует выделить закономерное взрывчатое разложение дифторамина после его охлаждения ниже -196° .

Несомненно, что такое поведение дифторамина связано с какими-то энергетическими эффектами, происходящими внутри или на поверхности кристаллов твердого дифторамина. Не исключено, что причина этого явления кроется в ионном строении кристаллической решетки твердого HNF_2 , хотя Крейгу¹⁴ и не удалось обнаружить какого-либо существенного различия в ИК спектрах газообразного и твердого дифторамина при -196° .

ИК спектроскопия в данном случае может и не дать необходимых сведений для категорического вывода об отсутствии ионизации в твердом дифторамине. Только факт близости частот поглощения газообразного и твердого дифторамина в ИК области еще не может служить достаточным доказательством отсутствия перехода дифторамина в ионное состояние при температуре около -196° . В качестве одного из объяснений этого важного явления может оказаться полезным следующий подход, который логически вытекает из рассуждений разд. 2 настоящего обзора.

В жидком состоянии равновесие (I), по-видимому, почти нацело смешено влево, т. е. в сторону молекулярной формы димера. Жесткая фиксация ионов NF_2^- и $[\text{H}_2\text{NF}_2]^+$ в узлах кристаллической решетки вследствие глубокого охлаждения, исключает возможность перехода ионной формы димера в молекулярную и тем самым способствует подавляющему смешению равновесия (I) вправо. Этот переход при соответствующем режиме охлаждения и кристаллизации (который, по-видимому, успешно реализуется при температурах -196° и ниже, а вернее в процессе достижения этих температур) заканчивается почти полной фиксацией дифторамина в виде ионного димера. При повышении температуры переход дифторамина в жидкое состояние должен сопровождаться интенсивной ассоциацией ионов в молекулярную форму димера с ощутимым тепловым эффектом.

Выделившаяся энергии, по-видимому, оказывается достаточно для преодоления низкого активационного барьера и начала процесса быстрого автотермического (возможно, что и автокатализического) разложения дифторамина, носящего взрывной характер.

Выше приводились многочисленные указания различных авторов на нестабильность дифторамидного аниона и легкость, с которой он разлагается на фторнитрен и фторид-анион. Все наблюдавшиеся случаи такого распада неизбежно были связаны с созданием условий для подавляющей диссоциации дифторамина с образованием иона NF_2^- (увеличение pH водных растворов дифторамина выше 7, их нагревание, действие ионизирующих комплексообразователей, таких, как фториды калия, рубидия и особенно цезия и др.). Поэтому есть основания полагать, что взрывчатого исхода процессов, идущих с участием дифторамина (по причине взрывного разложения последнего) следует ожидать в тех случаях, когда создаются условия к образованию высоких концентраций дифтор-

амидных анионов при отсутствии условий к их рекомбинации в стабильные молекулы вида $X-NF_2$, в которых связь $X-N$ будет носить более ковалентный характер, чем связь $H-N$ в дифторамине.

Ион NF_2^- представляет собой частицу, предельно насыщенную электронами, что должно стимулировать у нее тенденцию к стабилизации, ведущей к уменьшению этой насыщенности, что достигается элиминированием фторид-аниона:



В зависимости от условий (наличие или отсутствие растворителей и катализаторов, температуры, концентрации дифторамина, рН среды или основности реагента и т. д.) процесс может идти спокойно (например, в водно-щелочных растворах или при действии фторидов калия и рубидия) или взрывообразно (например, в чистом дифторамине или при действии фторида цезия).

Не исключено, что существование дифторамидного аниона достаточно продолжительное время вне молекулы дифторамина, аддуктов, переходных реакционных комплексов и т. п., т. е. не в связанном состоянии, вообще невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Hoffmann, R. G. Neville, Chem. Rev., **62**, 1 (1962).
2. А. В. Панкратов, Усп. химии, **32**, 336 (1963).
3. C. B. Colburn, Nitrogen Fluorides and Their Inorganic Derivatives. «Advances in Fluorine Chemistry», v. 3, Ed. M. Stacey, J. C. Tatlow, A. G. Sharpe, Butterworths, London, 1963.
4. E. A. Lawton, J. Q. Weber, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4755 (1959).
5. E. A. Lawton, J. Q. Weber, Там же, **85**, 3595 (1963).
6. A. L. Kennedy, C. B. Colburn, Там же, **81**, 2906 (1959).
7. D. R. Lide, J. Chem. Phys., **38**, 456 (1963).
8. I. Grzechowiak, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1965**, 5080.
9. K. J. Martin, J. Am. Chem. Soc., **87**, 394 (1965).
10. J. J. Comeford, D. E. Mann, L. J. Schoen, D. R. Lide, J. Chem. Phys., **38**, 461 (1963).
11. E. A. Lawton, D. Pilipovich, Inorg. Chem., **4**, 118 (1965).
12. W. C. Firth, Там же, **4**, 254 (1965).
13. H. E. Dubb, R. C. Greenough, E. S. Curtis, Там же, **4**, 648 (1965).
14. A. D. Craig, Там же, **3**, 1628 (1964).
15. Англ. пат. 960126 (20.11.1961); C. A., **61**, 5523a (1964).
16. E. A. Lawton, W. Hills, J. Q. Weber, Ам. пат. 3077377 (12.02.1963); C. A., **59**, 246f (1963).
17. F. A. Stevens, J. P. Freeman, J. Org. Chem., **29**, 2279 (1964).
18. W. H. Graham, C. O. Parker, Там же, **28**, 850 (1963).
19. E. A. Lawton, W. Hills, J. Q. Weber, Ам. пат. 3103456 (10.03.1963); C. A., **59**, 13764c (1963).
20. G. A. Ward, C. M. Wright, A. D. Craig, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 713 (1966).
21. O. Ruff, L. Staub, Ztschr. anorg. allg. Chem., **198**, 32 (1931).
22. O. Ruff, Angew. Chemie, **47**, 739 (1933).
23. J. P. Freeman, A. L. Kennedy, C. B. Colburn, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5304 (1960).
24. R. C. Petry, J. P. Freeman, Там же, **83**, 3912 (1961).
25. G. Grzechowiak, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1965**, 5080.
26. C. L. Bumgardner, Terahedron Letters, **1964**, 3683.
27. E. A. Lawton, E. F. C. Cain, D. F. Sheahan, J. Inorg. and Nucl. Chem., **17**, 188 (1961).

28. Пат. ФРГ 1180721; Auszuge, **10**, 45, 3470 (1964).
29. V. Grakauskas, Прямое фторирование алкилкарбаматов в растворе. Доклад на 3 Междунар. симпоз. по химии фторсодержащих соединений, Мюнхен, 30.08—2.09, 1965.
30. G. W. Frazer, J. M. Shreeve, Inorg. Chem., **4**, 1497 (1965).
31. R. A. Wiesboeck, J. K. Ruff, Там же, **4**, 123 (1965).
32. S. I. Morrow, D. D. Perry, M. S. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5301 (1960).
33. K. Baum, Реакции алкилдифтораминов с кислотами, см. 29.
34. R. C. Petry, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2400 (1960).
35. E. A. Lawton, W. Hills, D. Pilipovich, Ам. пат. 3109711 (5.11.1963); C. A., **60**, 3758g (1964).
36. G. A. Word, C. M. Wright, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 4333 (1964).
37. F. A. Johnson, Inorg. Chem., **5**, 149 (1966).
38. C. L. Bumgardner, Там же, **2**, 662 (1963).
39. C. B. Colburn, Фториды азота и их производные, см. 29.
40. J. P. Freeman, Генерирование и реакции фторнитрена, см. 29.
41. M. J. Cziesla, K. F. Mueller, Tetrahedron Letters, **1966**, 813.
42. C. L. Bumgardner, K. L. Martin, J. P. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 97 (1963).
43. C. L. Bumgardner, J. P. Freeman, Там же, **86**, 2233 (1964).
44. E. A. Lawton, W. Hills, J. Q. Weber, Ам. пат. 3134638 (26.05.1964); C. A., **61**, 2764g (1964).
45. J. W. Frazer, B. E. Holder, E. F. Worden, J. Inorg. and Nucl. Chem., **24**, 45 (1962).