

УДК 546.162:546.171.3

## О ХИМИИ ДИФТОРАМИНА

А. В. 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  $\text{HNF}_2$  крайне мало изучен. Основные публикации о нем <sup>1, 2, 3</sup> 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  $\text{NF}_3$  и дифторамин  $\text{HNF}_2$ . Физические и химические свойства трифторида азота достаточно хорошо изучены <sup>1, 2, 3</sup>. Связи фтор — азот в  $\text{NF}_3$  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.

Одинаковое распределение электронной плотности вдоль каждой связи азот — фтор в молекуле  $\text{NF}_3$  и почти полное отсутствие у атома азота нуклеофильных свойств придают трифториду азота высокую химическую инертность при температурах до  $300\text{--}400^\circ$  и обуславливают 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  $\overset{\delta+}{\text{H}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{NF}_2}$ , которая способна в подходящих условиях к гетеролизу с образованием дифторамидного аниона  $\text{NF}_2^-$ .

Если трехвалентный атом азота в молекуле аммиака рассматривать находящимся в восстановленном состоянии, а трехвалентный атом азота в  $\text{NF}_3$  — 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  $\text{N—H}$ , способной окисляться, и связи  $\text{N—F}$ , 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  $-23^\circ$  в прозрачную, бесцветную подвижную жидкость. Важнейшие физические свойства дифторамина изучены в последние годы Кеннеди, Колборном, Лоутоном и Уебером <sup>4, 5, 6</sup>.

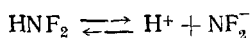
Исследован микроволновый спектр дифторамина и дейтерированного дифторамина <sup>7</sup>. Молекула  $\text{HNF}_2$  характеризуется следующими параметрами <sup>7</sup>:

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

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

Энергия связи азот—водород в дифторамине  $\text{D}(\text{F}_2\text{N—H})$  равна  $72,5 \text{ ккал}^8$ .

Дипольный момент молекулы  $\text{HNF}_2$  равен  $1,93 \text{ D}$ , его вектор направлен под углом  $19^\circ$  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  $250—4000 \text{ см}^{-1}$  для газообразного состояния. Он включает сильные дублеты на  $7,0$ ;  $7,8$  и  $10,2 \text{ м}$  и триплет на  $11,2 \text{ м}^3$ .

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

Спектр ЯМР  $\text{F}^{19}$  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 <sup>3, 6</sup>.

Подробно изучен также масс-спектр дифторамина <sup>4, 6</sup>.

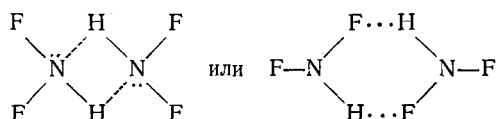
Аномально высокое значение температуры кипения дифторамина ( $-23,6^\circ$ ) в сравнении со значением, которое можно ожидать, исходя из температур кипения аммиака ( $-33,4^\circ$ ) и трифторида азота ( $-129^\circ$ ), высокое значение дипольного момента молекулы  $\text{HNF}_2$  и другие данные табл. 1 с несомненностью говорят о том, что в конденсированной фазе дифторамин представляет собой сильно ассоциированную жидкость.

ТАБЛИЦА 1

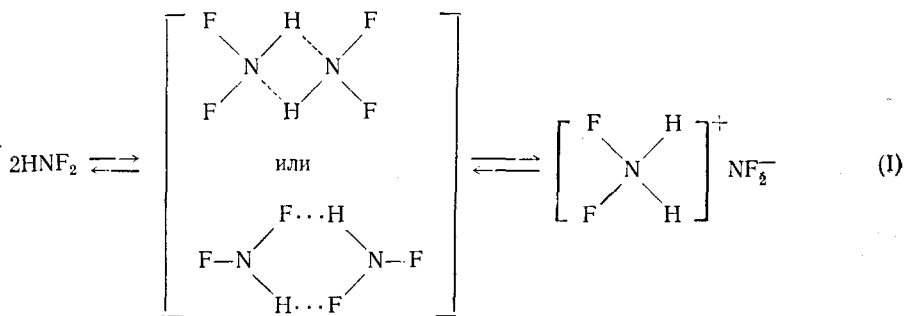
Некоторые свойства аммиака и ряда его фторпроизводных

Формула соединения	$\text{NH}_3$	$\text{HNF}_2$	$\text{ClNF}_2$	$\text{NF}_3$
характеристика				
Молекулярный вес	17	53	87	71
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	$-33$	$-23,6$	$-67$	$-129$
Теплота испарения, ккал/моль	5581	5940	4350	2769
Константа Трутона	23,3	23,7	21,0	19,94
Дипольный момент, в дебаях	1,43	1,93	—	0,21
Растворимость в воде	очень хорошая	растворим	—	не растворим

Молекула дифторамина обладает амфотерной природой и проявляет способность к комплексообразованию как за счет водородных связей с фторидами щелочных металлов<sup>11, 12, 13</sup>, так и за счет льюисовской основности с рядом апротонных кислот<sup>14</sup>. Правоммерно 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<sup>14</sup>:



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<sup>5, 9, 15, 16</sup> и, вопреки утверждению<sup>2</sup>, стабилен в обескислороженных водных и сернокислых растворах. Нагревание этих растворов или негерметичное хранение приводят к почти количественной десорбции из них  $\text{HNF}_2$ .

Описаны примеры получения 0,15 М растворов дифторамина в 0,1 М серной кислоте<sup>5</sup>. При нагревании водных растворов, подкисленных сер-

ной, азотной, фосфорной, сернистой и другими минеральными или карбоновыми кислотами, его можно полностью выделить из них<sup>15, 17</sup>. Описан пример количественного выделения около 6,6 г  $\text{HNF}_2$  из его раствора в 100 мл 5%-ной серной кислоты, при нагревании последнего в течение 30 минут при 90°.

Дифторамина плохо растворим в концентрированной серной кислоте, при пониженном давлении и комнатной температуре<sup>18</sup>. Это свойство используется для его количественного выделения при получении из трифенилметилдифторамина (тригилдифторамина). Вакуумированием удастся, например, полностью извлечь 0,053 г  $\text{HNF}_2$  из его раствора в 10 мл концентрированной серной кислоты.

Исследована растворимость дифторамина в диметиловом, метилэтиловом, диэтиловом, диизопропиловом, дибутиловом эфирах, метилале, диметоксиэтаноле, анизоле, тетрагидрофуране, тетрагидропиранине и окиси этилена<sup>5, 19</sup>, 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 метилала 5,8 вес. частей и для диметоксиэтана 5,2 вес. части  $\text{HNF}_2$  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 жидких ракетных топлив<sup>15, 19</sup>. Смесь диметилового эфира и дифторамина, например, стабильна при температуре от -142° до комнатной. Порядок смешения эфиров с дифтораминам, 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.

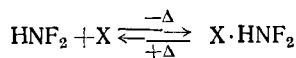
Наиболее тщательно изучены растворы дифторамина в диметиловом, диэтиловом эфирах и окиси этилена<sup>5</sup>. Установлено, что эти эфиры образуют с дифтораминам молекулярные аддукты в соотношении 1 : 1 состава  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{HNF}_2$ . Однако при комнатной температуре эти аддукты полностью диссоциированы на составляющие их молекулы.

ТАБЛИЦА 2

Свойства некоторых молекулярных аддуктов дифторамина<sup>5</sup>

Эфир	Т. кип., °С экстраполяция	$\Delta H$ исп., ккал/моль	Константа Тругона	Зависимость давления пара от температуры $\lg P$ , мм. 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	$-1512/T + 8,015$

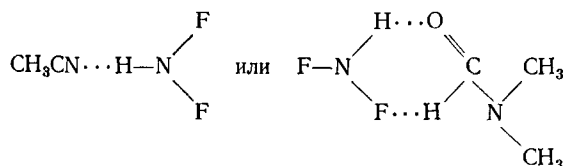
Исследована также растворимость дифторамина в метаноле, этаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде<sup>20</sup>. Показано, что эквимолекулярные растворы дифторамина в этих растворителях, подобно растворам в простых эфирах и окиси этилена<sup>5</sup>, представляют собой равновесные системы вида:



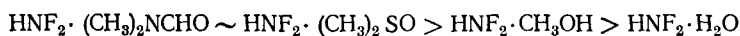
где  $X = H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3CN, (CH_3)_2NCHO, (CH_3)_2SO$ , для которых понижение температуры способствует смещению равновесия вправо.

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  $K_p = \frac{p^2}{4}$ .

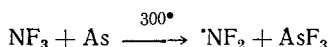
Приведенные примеры обратимого комплексообразования дифторамина с водой и рядом органических соединений с несомненностью указывают на то, что его склонность к межмолекулярному координационному взаимодействию за счет образования водородных связей является одной из важнейших предпосылок к пониманию характера 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

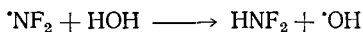
Несмотря на утверждения Руффа и Штауба<sup>21, 22</sup> о синтезе ими дифторамина электролизом расплавленного бифторида аммония, совершенно ясно<sup>1, 2, 3</sup>, что это соединение впервые получили Кеннеди и Колборн в 1959 г.<sup>6</sup> Исследуя пиролиз трифторида азота над мышьяком в присутствии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

Нельзя согласиться с предположением<sup>6</sup>, что появление  $HNF_2$  в этом процессе обусловлено промежуточным образованием мышьяковистого водорода. Окислительный характер взаимодействия трифторида азота с мышьяком и тетрафторгидразина с арсином<sup>23</sup>, по-видимому, исключает возможность образования в этих условиях такого сильного восстановителя как мышьяковистый водород. Скорее всего дифторамина образуется за счет взаимодействия дифтораминных радикалов, возникающих в боль-

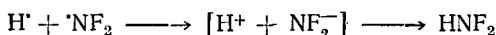
ших количествах при дефторировании трифторида азота мышьяком:



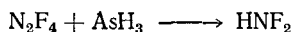
непосредственно с молекулами воды:



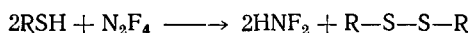
На высокой способности дифтораминного радикала к отрыву атома водорода, носящему по существу характер реакции окисления:



построена группа методов получения дифторамина<sup>23</sup>. Так, при нагревании смеси тетрафторгидразина с мышьяковистым водородом в автоклаве (1 час, 50—60°) дифторамин может быть получен с выходом 52%:



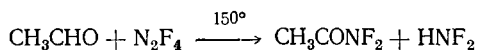
Взаимодействие тетрафторгидразина с меркаптанами также приводит к образованию дифторамина:



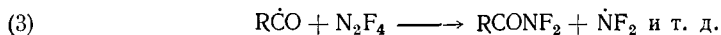
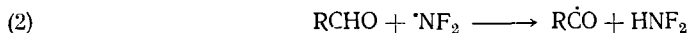
В результате реакции тетрафторгидразина с тиофенолом при 50° в стеклянном реакторе дифторамин образуется с выходом 75%, в то время как при реакции с бутилмеркаптаном в автоклаве из нержавеющей стали он получается с выходом лишь 9%.

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.

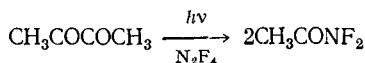
Разновидностью этой группы методов является синтез дифторамина нагреванием смеси тетрафторгидразина и ацетальдегида до 150°<sup>24</sup>:



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



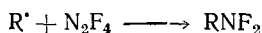
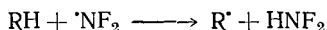
Это тем более вероятно, что последняя стадия успешно реализуется после гомолитического фотолиза диацетила в атмосфере тетрафторгидразина<sup>24</sup>:



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, известно<sup>16</sup>, 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.

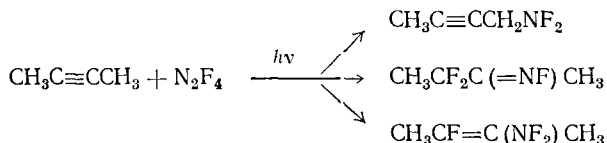
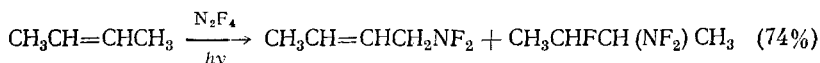
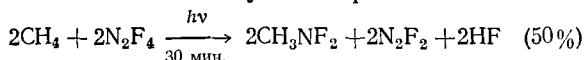
С другой стороны, Гржеховяк с сотрудниками сообщали, что нагревание некоторых алканов<sup>8</sup> или ацетона<sup>26</sup> с тетрафторгидразином приводит к отрыву радикалом  $\cdot\text{NF}_2$  атома водорода от алкана и образованию дифторамина и соответствующих алкилдифтораминов:



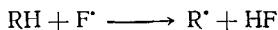
где  $\text{R} = \text{CH}_3\text{COCH}_2$ , углеводородный радикал.

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

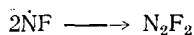
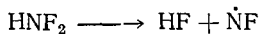
Бамгарднер<sup>26</sup> наблюдал образование алкил-, алкенил- и алкинилдифтораминов при фотохимической реакции между тетрафторгидразином и некоторыми насыщенными и ненасыщенными углеводородами:



Хроматографический анализ продуктов реакции на хромосорбе, пропитанном силиконовым маслом, показал отсутствие в них дифторамина. Иницирующую 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 дифтордiazин<sup>5</sup>:

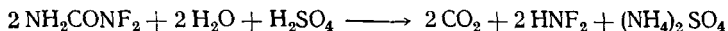


и вероятность того, что это превращение могло иметь место в хроматографической колонке, то одни лишь хроматографические данные нельзя считать вполне достаточными для вывода об отсутствии дифторамина в этом процессе за счет отрыва атома водорода радикалом  $\cdot\text{NF}_2$ .

Из этих фактов следует, что образование дифторамина можно ожидать далеко не во всех случаях взаимодействия тетрафторгидразина с веществами, несущими подвижный водород, как это утверждается<sup>2</sup>, 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 дифторамина<sup>4</sup>, заключающийся в действии элементарного фтора, разбавленного азотом, на мочевины при 0°. Этот способ неоднократно воспроизводили другие исследователи<sup>5, 27</sup>. Он обеспечивает хотя и невысокие (до 30% по израсходованному фтору<sup>5</sup>), 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<sup>15, 17, 27</sup>:



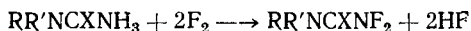
то суммарный практический выход дифторамина следует считать значительно более высоким.

Модификацией данного способа<sup>11</sup> 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 дифторамина<sup>15</sup>.

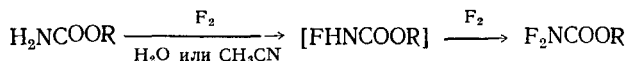
Для получения дифторамина путем кислотно-гидролитического разложения могут быть использованы продукты фторирования биурета, амингуанидина, диаминомочевины, 5-аминотетразола, гуанидингидрохлорида<sup>28</sup>, а также практически любые производные вида:



где R и R' могут быть арилом, нитроарилом, алкилом; а X = атомы кислорода серы или группа NH, легко получаемые по уравнению<sup>15</sup>:

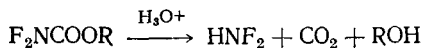


По-видимому, способность N,N-дифторамидных производных давать дифторамин при действии на них водных растворов кислот, является одной из важнейших черт реакционной способности этого класса соединений. При фторировании алкилкарбаматов элементарным фтором в воде или ацетонитриле с хорошим выходом образуются моно- и ди-N-фторкарбаматы<sup>29</sup>:

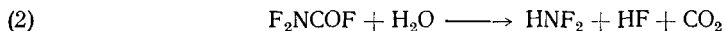
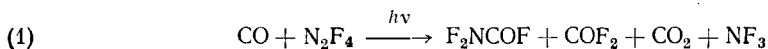


где R = метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил.

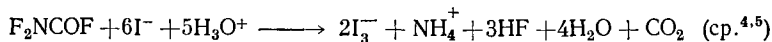
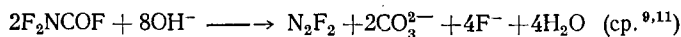
Эфиры N, N-дифторкарбаминовой кислоты, так же как N,N-дифтормочевина, при нагревании с водными растворами кислот с количественным выходом дают дифторамин:



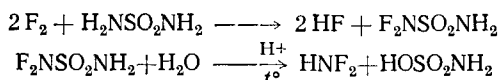
Дифторамин с хорошим выходом можно получить гидролизом N, N-дифтораминокарбонилфторида<sup>30</sup>, получаемого при УФ облучении смеси окиси углерода и тетрафторгидразина:



Дифтораминакарбонилфторид гидролизуеться мгновенно, даже при действии следов влаги, поэтому, реагируя в водных растворах с другими веществами, он ведет себя подобно дифторамину<sup>4,5,6,9,11</sup>, например:

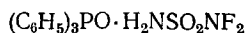


Дифторамин можно приготовить с хорошим выходом кислотного-гидролитическим разложением N,N-дифторсульфамида<sup>31</sup>, получаемого фторированием водного раствора сульфамида фтором при температуре ниже  $-5^\circ$ .



Для подкисления можно использовать фосфорную или серную кислоты с концентрацией не более 1N. 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:



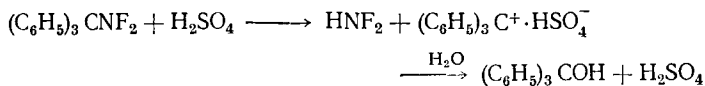
которые, в отличие от N,N-дифторсульфамида, могут быть выделены в чистом виде.

«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 аммиака элементарным фтором<sup>32</sup> 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 тритилдифторамина концентрированной серной кислотой при комнатной температуре<sup>18</sup>:

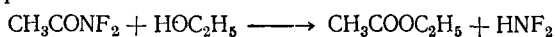


Метод обеспечивает 99%-ный выход практически чистого дифторамина, что в сочетании с относительной доступностью тритилдифторамина делает его весьма привлекательным. Тритилдифторамин в свою очередь легко можно приготовить из тритилхлорида при действии на последний тетрафторгидразина в присутствии ртути<sup>18</sup>. Однако метод мало применим для препаративных целей, так как отработан на примере разложения 0,30 г (0,001 M) тритилдифторамина и получения всего 23 см<sup>3</sup> газообразного дифторамина.

Применение концентрированной серной кислоты не мешает количественному образованию и выделению дифторамина и не ведет к окислительно-восстановительной реакции с образованием тетрафторгидразина, как это наблюдалось при разложении N,N-дифторсульфамида или его комплексов<sup>31</sup>. Вероятно, причина противоречивости этих двух наблюдений кроется в различных температурных условиях.

Способность тритилдифторамина давать дифторамина при действии концентрированной серной кислоты является пока уникальной в ряду дифтораминоалканов. Действие серной кислоты на этил-, трет.-изобутил-, норм.- и втор.-бутил-N,N-дифторамина не приводит к образованию дифторамина<sup>33</sup>. 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 дифторамина<sup>24</sup>:



Этот пример, как и многочисленные случаи гидролитической нестабильности N,N-дифтораимидных производных, описанные выше, позволяет предположить наличие у них галогенангидридных свойств и псевдогалогенного характера у группы  $\text{NF}_2$ .

#### 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  $\text{HNF}_2$  обуславливает 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  $\text{XNF}_2$ , в том числе некоторых алкилдифтораминов, дифторамина, хлордифторамина и трифторида азота с такими кислотами Льюиса как  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SO}_2$ , Крейг нашел<sup>14</sup>, 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.

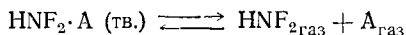
Экспериментально Крейг показал, что основные свойства соединений вида  $\text{XNF}_2$  падают слева направо в ряду:



Наиболее прочные комплексы вида  $\text{HNF}_2 \cdot \text{A}$ , где A — льюисовская кислота, дифторамина образует с  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SO}_2$ . Эти комплексы, весьма устойчивые при низких (ниже  $-78^\circ$ ) температурах, при нагревании либо подвергаются необратимым превращениям, как, например  $\text{HNF}_2 \cdot \text{BCl}_3$ , распадающийся с образованием хлордифторамина<sup>34</sup>:



либо образуют равновесные системы:



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

ТАБЛИЦА 3

Некоторые характеристики равновесных систем  
 $\text{HNF}_2 \cdot \text{A}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{HNF}_{2\text{газ}} + \text{A}_{\text{газ}}$

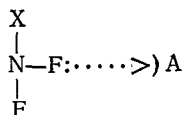
А	Выражение для $\ln K_p$	$\Delta H$ , ккал/моль	Примечание
$\text{BF}_3$	$-\frac{10566}{T} + 54286$	20,97	$K_p = \frac{p^2}{4}$
$\text{SO}_2$	$-\frac{6291,2}{T} + 35978$	12,50	

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:

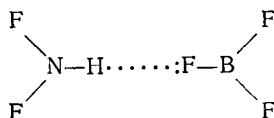
а. За счет донорно-акцепторных взаимоотношений партнеров с участием неподеленной пары электронов атома азота:



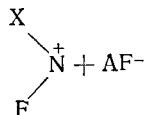
б. За счет донорно-акцепторных взаимоотношений партнеров с участием, пары электронов атомов фтора, т. е. за счет образования «фторных мостиков»:



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



г. За счет образования ионов:

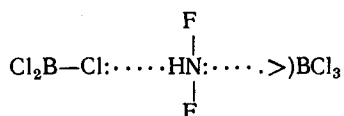


В результаты ИК исследований Крейг пришел к выводу, что структура (II) наилучшим образом отвечает всему комплексу полученных им экспериментальных данных.

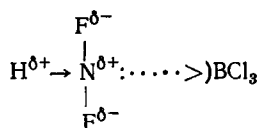
Отсутствие как в жидкой, так и в твердой фазах дифторамина ассоциации между молекулами-партнерами по комплексообразованию за счет фторных мостиков  $^{14} \text{XFN} \rightarrow \text{F} \dots \text{A}$ , говорит о большей активности неподеленной пары электронов у атома азота по сравнению с активностью 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  $\text{ClNF}_2$ ).

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



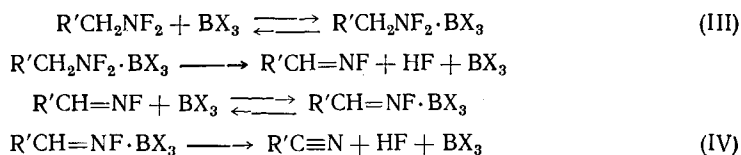
либо простое ослабление NH-связи, благодаря уменьшению электронной плотности у атома азота:



Данные Крейга о способности дифторамина давать комплексы с кислотами Льюиса расходятся с противоположным утверждением Лоутона и Уебера <sup>5</sup>, 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  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PF}_5$  <sup>14</sup>.

По Крейгу, первой стадией процесса в этом случае является образование комплексов вида  $\text{RNF}_2 \cdot \text{BX}_3$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , а  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ :



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  $\text{RF}_2\text{N} : \text{BX}_3$ , он в большей степени опирался на рассуждения по аналогии, а не на данные ИК спектроскопии.

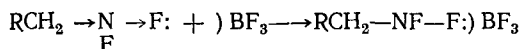
Легкость, с которой комплексы алкилдифтораминов с кислотами Льюиса подвергаются необратимому распаду с отщеплением фтористого водорода от молекулы алкилдифторамина и отсутствие способности к дегидрофторированию у комплексов этих же кислот Льюиса с дифторамином позволяют высказать следующее предположение.

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  $\text{BCl}_3$ ) равновесия, рассмотренного выше.

По данным же самого Крейга, комплексы метилдифторамина и этилдифторамина с галогенидами бора и  $\text{PF}_5$  стабильны лишь при температурах ниже  $-100^\circ$ , 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:

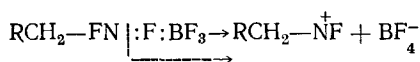


В сочетании с пространственными затруднениями, которые неизбежно создает алкильный радикал молекуле льюисовской кислоты в ее стремлении завладеть неподеленной парой электронов атома азота, это обстоятельство приводит, по-видимому, к образованию алкилдифтораминами комплексов за счет фторных мостиков:

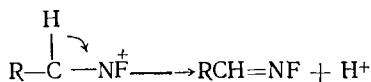


а не за счет неподеленной пары электронов атома азота, как это имеет место в случае дифторамина.

Распад такого комплекса при повышении температуры приводит к отрыву фтора льюисовской кислотой в виде иона  $\text{BF}_4^-$ :



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



В дальнейшем этот процесс, при наличии атомов водорода у  $\alpha$ -углеродного атома, повторяется, что и приводит, в конечном итоге, к образованию нитрилов. Наличие атомов водорода у атома углерода, соседнего с дифтораминальной 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 взаимодействия<sup>14</sup>.

Изложенная выше трактовка механизма дегидрофторирования подтверждается данными Баума<sup>33</sup>. Изучая взаимодействие некоторых ал-



Известен факт комплексообразования дифторамина с фторидами щелочных металлов, установленный Лоутоном и Пилиповичем<sup>11</sup>. Они нашли, что фториды калия, рубидия и цезия с активностью, возрастающей от калия к цезию, образуют с дифтораминам молекулярные комплексы состава 1:1  $\text{MF} \cdot \text{HNF}_2$  (подобные комплексам дифторамина с простыми диалкиловыми эфирами<sup>5, 19</sup>), которые распадаются уже при низких температурах с образованием обоих изомеров дифтордиамина и фтористого водорода:



На основе этой реакции они запатентовали<sup>35</sup>, пожалуй, самый простой и удобный из известных способ получения  $\text{N}_2\text{F}_2$ , по которому дифтордиазин образуется почти с количественным выходом и практически без примесей.

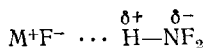
Активность фторидов щелочных металлов в этой реакции возрастает в ряду:



Тщательное исследование способности фторидов металлов к комплексообразованию с дифтораминам, проведенное теми же авторами<sup>11</sup>, показало, что  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$  не образуют комплексов с дифтораминам при температурах  $-80^\circ$  и ниже, а комплексы  $\text{KF} \cdot \text{HNF}_2$  и  $\text{RbF} \cdot \text{HNF}_2$  при повышенных температурах (от  $-60$  до  $-30^\circ$ ) обратимо диссоциируют. Равновесное состояние для комплексов с фторидами калия и рубидия характеризуются данными, показанными в табл. 4.

Комплекс состава  $\text{CsF} \cdot \text{HNF}_2$  оказался крайне взрывчатым при повышенных температурах, поэтому его детальное изучение не удалось ни одному из авторов<sup>11, 13</sup>.

Строение комплексов  $\text{MF} \cdot \text{HNF}_2$  подробно изучено Даббом с сотрудниками с помощью ИК спектроскопии<sup>13</sup>. Ими установлено, что фториды калия и рубидия комплексообразуют с дифтораминам главным образом за счет водородных связей, возникающих между атомом водорода молекулы дифторамина и нуклеофильным атомом фтора фторида щелочного металла (комплекс вида А):

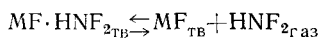


Такое строение комплексов дифторамина с фторидами щелочных металлов хорошо согласуется с приведенным выше рядом<sup>11, 35</sup> их относительной активности к комплексообразованию, который можно назвать также рядом относительной нуклеофильности атома фтора во фторидах или рядом нарастания электроположительного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

Взрывчатая природа комплекса фторида цезия и дифторамина, по мнению авторов<sup>13</sup>, является следствием образования в комплексе дифторамидного аниона  $\text{NF}_2^-$ , существование которого доказано ими весьма тщательно. Они считают, что  $\text{CsF}$  образует с дифтораминам два вида комплексов, один из которых тождествен по строению комплексам.

ТАБЛИЦА 4

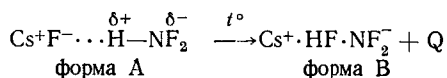
Некоторые характеристики равновесных систем<sup>11</sup>



MF	Выражение для $\lg K_p$	$\Delta H$ , 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  $\text{KF}$  и  $\text{RbF}$ , 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.

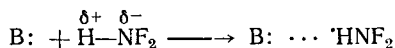
Лоутон и Пилипович<sup>11</sup> нашли, что дегидрофторирование дифторамина с образованием изомеров  $\text{N}_2\text{F}_2$  может быть успешно осуществлено также и водными растворами фторида калия.

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  $\text{F}^-$ , а  $\text{OH}^-$  в виде стандартных буферных растворов с рН 8,0 и 9,0, то дифтордиазин образуется с выходом 25%.

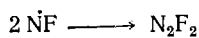
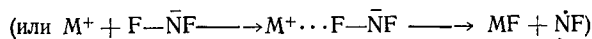
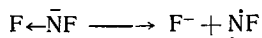
Есть основания полагать, что это уравнение можно рассматривать как суммарное выражение по меньшей мере четырехстадийного процесса образования дифтордиазина из дифторамина, в котором нуклеофильная атака



эквивалентна образованию комплекса вида А в твердой фазе, а результат этой атаки, т. е. образование аниона  $\text{NF}_2^-$ :

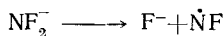


эквивалентен переходу комплекса вида А в комплекс вида В, с той лишь разницей, что в твердой фазе последний оказывается жестко фиксированным, а в воде он полностью диссоциирован на составляющие его ионы. Дальнейший распад дифтораимидного аниона ведет к образованию дифтордиазина:

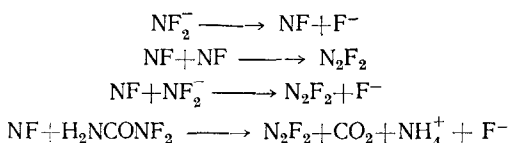


Здесь М — катион щелочного металла, например, калия или др., а В: — анион, например,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.

Такая трактовка представляется тем более обоснованной, что факт существования аниона  $\text{NF}_2^-$  в водных растворах был совершенно четко показан вначале Уордом и Райтом<sup>36</sup>, а затем и Мартином<sup>9</sup> 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  $\dot{\text{N}}\text{F}$  за счет разрушения аниона  $\text{NF}_2^-$ :

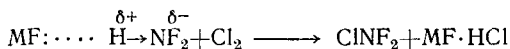


Аналогичные наблюдения были сделаны Джонсоном<sup>37</sup> при исследовании процесса разложения водных растворов N, N-диформочевины водными щелочами при температурах ниже 0°, когда им были получены дифтордиазин, тетрафторгидразин, закись азота и др. С помощью меченой по азоту ( $\text{N}^{15}$ ) мочевины он показал, что к образованию дифтордиазина ведет межмолекулярный процесс, важнейшую роль в котором играет распад дифторамидного аниона:



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

Известно также промотирующее действие фторидов щелочных металлов (калия, рубидия) при хлорировании дифторамина элементарным хлором<sup>12</sup>:

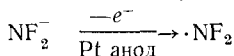


Комплексы дифторамина с фторидами щелочных металлов, также как и комплексы с кислотами Льюиса, могут, по-видимому, играть роль активированных комплексов, образование которых предшествует дальнейшим превращениям дифторамина.

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<sup>9, 36</sup>, не дающей, однако, солей с нитратами серебра и меди даже в щелочных средах<sup>5</sup>.

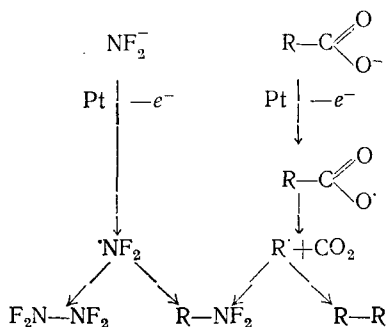
Наряду с комплексообразованием, а часто вслед за этим актом в более сложных реакциях, дифторамин способен вступать в целый ряд окислительно-восстановительных превращений.

Способность дифторамина (а точнее дифторамидного иона) окисляться, пожалуй, ярче всего иллюстрируется примером электрохимического синтеза из него тетрафторгидразина<sup>36</sup>, когда процесс локализуется на стадии передачи анионом одного электрона платиновому электроду:



Дальнейшее окисление в электрохимическом процессе оказывается невозможным благодаря способности дифтораминных радикалов легко рекомбинировать в стабильную молекулу тетрафторгидразина<sup>36</sup>, немедленно уходящего из электролита. Этот процесс подробно исследовали Уорд и Райт<sup>36</sup>. Оказалось, что окисление дифторамина возможно только в подкисленных растворах (хлорная, серная или уксусная кислоты) и существенно ингибируется наличием окисной пленки на поверхности электрода.

Процесс электрохимического окисления дифторамина на платиновом аноде может быть успешно совмещен с процессами электрохимического (анодного) генерирования свободных радикалов<sup>36</sup>. 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 сполна дейтерированной уксусной кислотах в присутствии ацетата натрия, с выходами не ниже 60% были получены метил-, этил- и тридегтерметилдифторамины.

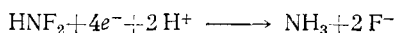
Процесс химического окисления дифторамина до тетрафторгидразина легко осуществляется при действии на водные растворы  $\text{HNF}_2$  таких окислителей как бром, перхлорилфторид и кислород<sup>5</sup>, а также трехвалентное железо<sup>9</sup>. Однако окисление дифторамина избытком кислородсодержащих 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  $\text{N}_2\text{F}_4$  с высокими выходами (не ниже 70%<sup>9, 35</sup>).

Электрохимическое восстановление дифторамина на ртутном капельном электроде при различных значениях pH впервые было изучено Мартином<sup>9</sup> 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.

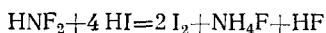
В дальнейшем Уорд, Райт и Крейг показали<sup>20</sup>, что электрохимическое восстановление дифторамина на ртутном капельном электроде в воде, метаноле, этаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде идет до аммиака при потенциалах от  $-1,23$  до  $1,64$  V относительно стандартного каломельного электрода, в зависимости от природы раство-

рителя и фона, в качестве которого использовались различные перхлораты:



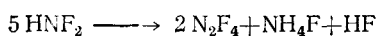
Авторы предложили механизм этого процесса и рассмотрели влияние сольватации на потенциал полуволны восстановления дифторамина.

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 <sup>4, 5</sup>:



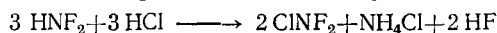
и поэтому принята в аналитической практике для количественного определения дифторамина. В этой реакции никаких азотсодержащих продуктов восстановления, кроме аммиака, не образуется.

Способность молекулы дифторамина и к окислению и к восстановлению лежит, по-видимому, в основе его легкого диспропорционирования под воздействием различных агентов, по уравнению <sup>4, 5</sup>

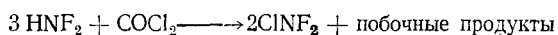


Процесс катализируется рядом твердых веществ, среди которых особой активностью выделяются медь, нержавеющая сталь, мочевины и гидрид лития <sup>5</sup>, и часто идет взрывообразно.

По тому же механизму, по-видимому, идет реакция между дифторамином и хлористым водородом в газовой фазе <sup>16, 44</sup>:



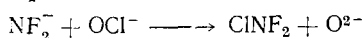
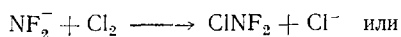
а также между дифторамином и фосгеном <sup>5</sup>:



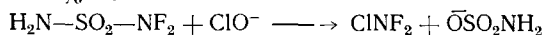
Оптимальным для последней реакции является температурный интервал 100—200°, однако даже при высокой температуре время контактирования должно составлять десятки часов. Так, при 110° для завершения реакции требуется более 40 часов, а при 200° — не менее 6 часов. Подчеркивается <sup>44</sup>, что необходимо обеспечить соотношение реагентов в соответствии с приведенным уравнением. Применение избытка фосгена благоприятствует полноте реакции и повышает выход хлордифторамина.

Авторы отмечают <sup>5</sup>, что несмотря на получение хлордифторамина этим способом с выходом 80%, реакция воспроизводится не всегда и сопровождается побочным образованием тетрафторгидразина. 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 газовой фазной реакции.

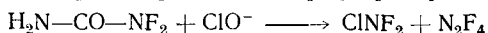
Важной в практическом отношении является жидкофазная модификация реакции дифторамина с хлористым водородом <sup>16</sup>, позволяющая легко получать хлордифторамин с выходом до 67%. Способность дифторамина к комплексообразованию с водой резко снижает взрывоопасность процесса. Реакция осуществляется в 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:



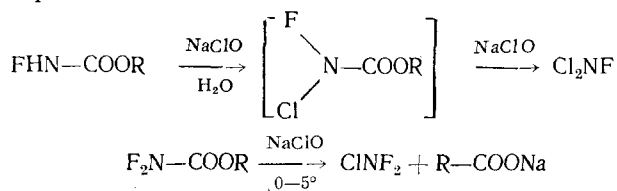
Это тем более справедливо, что взаимодействие водных растворов хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия с N, N-дифторсульфамидом уже на холоду идет весьма энергично и сопровождается образованием хлордифторамина с выходом 71%<sup>31</sup>:



Аналогичное превращение описано<sup>15</sup> и при действии водных растворов гипохлорита натрия на водные растворы N, N-дифтормочевины, когда продуктами окисления являются хлордифторамин и тетрафторгидразин:



Известен<sup>29</sup> также пример получения дихлорфторамина и хлордифторамина путем окисления моно- и ди-N-фторалкилкарбаматов водными растворами гипохлорита натрия:

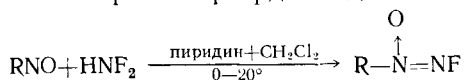


Подавляющее большинство известных и приведенных выше реакций дифторамина представляют собой реакции с неорганическими веществами. Почти для всех характерно протекание с высокими скоростями в условиях, благоприятствующих образованию дифторамидного аниона.

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  $\text{NF}_2$  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 нашли<sup>17</sup>, 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.

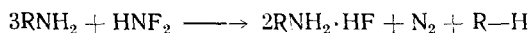
Одновременно Стивенс и Фримен показали, что тот же результат может быть получен, если на растворы нитрозосоединений в метиленхлориде, хлорбензоле, четыреххлористом углероде действовать не дифторамином, а газообразным тетрафторгидразином.

Последнее обстоятельство в сочетании с известным фактом образования тетрафторгидразина при действии пиридина на дифторамин<sup>5</sup> привело авторов к заключению, что в обоих рассмотренных случаях образова-

ния N'-фтордиимид-N-оксидов реализуется один и тот же механизм, предложенный ранее Фразером, Холдером и Уорденом<sup>45</sup>, которые осуществили газофазную фотохимическую реакцию между трифторнитрозометаном и тетрафторгидразином и впервые выделили трифторметил-N'-

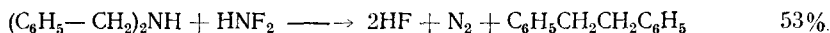
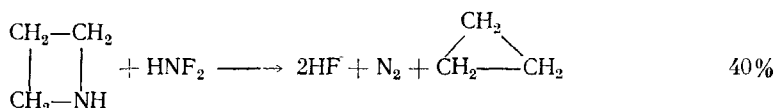
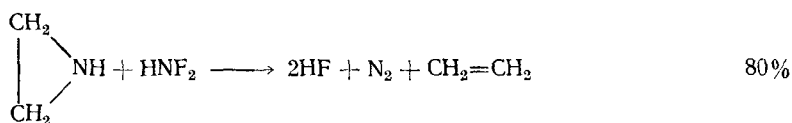
фтордиимид-N-оксид  $\text{CF}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{\text{N}}}=\text{NF}$ .

Бамгарднер, Мартин и Фримен<sup>42</sup> показали, что дифторамин, конденсированный в стеклянной аппаратуре с избытком ароматического или алифатического первичного или вторичного амина, деаминирует последние и дает соответствующие алканы:

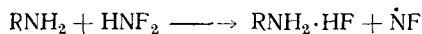


Выход RH достигает 77 %.

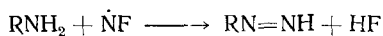
С некоторыми вторичными аминами имеет место:



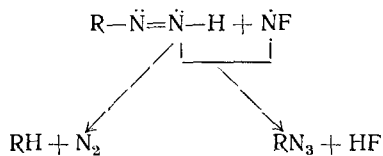
Реакцию с первичными аминами авторы объясняют промежуточным образованием монозамещенного диазина  $\text{RN}=\text{NH}$ . Они считают, что вначале амин прототирует  $\alpha$ -элиминирование фтористого водорода дифторамином с образованием фторазена:



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 циклопропилкарбинаминами<sup>43</sup>. 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 отмечают<sup>5</sup>, что: «... дифторамин исключительно чувствителен к толчкам как в жидком, так и особенно в твердом состоянии. По детонации в жидком 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  $-196^{\circ}$ . 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  $-142^{\circ}$  с помощью тающей метилциклогексановой бани.

Все исследователи сходятся во мнении, что при температурах до  $-142^{\circ}$  дифторамин сравнительно безопасен; все они единодушны в недопустимости охлаждать его ниже этой температуры и категорически запрещают использовать в качестве хладагентов сжиженные газы, особенно жидкий азот.

Вместе с тем указывается<sup>16, 19</sup>, что водные растворы дифторамина<sup>16</sup> или его растворы в простых эфирах<sup>19</sup> значительно менее склонны к разложению и сравнительно безопасны. Тем не менее, Уорд и Райт<sup>36</sup> наблюдали несколько случаев взрыва электролизеров, когда пространство над водным электролитом, содержащим растворенный дифторамин, свободно сообщалось с атмосферой. Применяв 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 каталитическим 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 автокаталитически.

В особую категорию случаев следует выделить закономерное взрывчатое разложение дифторамина после его охлаждения ниже  $-196^{\circ}$ .

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  $\text{HN}\text{F}_2$ , хотя Крейгу<sup>14</sup> и не удалось обнаружить какого-либо существенного различия в ИК спектрах газообразного и твердого дифторамина при  $-196^{\circ}$ .

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  $-196^{\circ}$ . В качестве одного из объяснений этого важного явления может оказаться полезным следующий подход, который логически вытекает из рассуждений разд. 2 настоящего обзора.

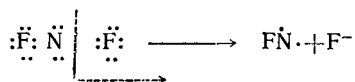
В жидком состоянии равновесие (I), по-видимому, почти нацело смещено влево, т. е. в сторону молекулярной формы димера. Жесткая фиксация ионов  $\text{NF}_2^-$  и  $[\text{H}_2\text{NF}_2]^+$  в узлах кристаллической решетки вследствие глубокого охлаждения, исключает возможность перехода ионной формы димера в молекулярную и тем самым способствует подавляющему смещению равновесия (I) вправо. Этот переход при соответствующем режиме охлаждения и кристаллизации (который, по-видимому, успешно реализуется при температурах  $-196^{\circ}$  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.

Выделившейся энергии, по-видимому, оказывается достаточно для преодоления низкого активационного барьера и начала процесса быстрого автотермического (возможно, что и автокаталитического) 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  $\text{NF}_2^-$  (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 дифтораминах.

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, pH 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 дифтораминах или при действии фторида цезия).

Не исключено, что существование дифтораamidного 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. Hoffman, 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. Shapre, 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, *Am. pat.* 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, *Am. pat.* 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. I. Grzechowiak, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5080.
26. C. L. Bumgardner, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3683.
27. E. A. Lawton, E. F. C. Cain, D. F. Sheehan, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **17**, 188 (1961).

28. Пат. ФРГ 1180721; Auszüge, **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. К. Баум, 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); С. А., **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. Cziesta, 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); С. А., **61**, 2764g (1964).
  45. J. W. Frazer, B. E. Holder, E. F. Worden, J. Inorg. and Nucl. Chem., **24**, 45 (1962).
-