

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.07 + 546.163.1

## ФТОРИДЫ КИСЛОРОДА И ДИОКСИГЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*И. В. Никитин и В. Я. Росоловский*

В обзоре рассмотрены методы получения, строение и свойства фторидов кислорода и генетически связанных с ними диоксигенильных соединений.

Библиография — 124 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1913
II. Фториды кислорода	1914
III. Диоксигенильные соединения	1926

## I. ВВЕДЕНИЕ

Кислородные соединения галогенов составляют одну из групп соединений наиболее электроотрицательных элементов между собой. Вещества такого типа являются энергоемкими окислителями, способными выделять запасенную в них химическую энергию в определенных условиях мгновенно или с регулируемой скоростью. Соединения фтора с кислородом в этом смысле представляют особый интерес, поскольку они построены из легких электроотрицательных атомов.

Химическая связь кислорода с галогенами имеет ковалентный характер. Принятые названия бинарных соединений кислорода с галогенами — «фториды кислорода», но «окислы хлора, брома, иода» — учитывают электроотрицательность элементов и находятся в соответствии с правилами Международного союза по чистой и прикладной химии (IUPAC).

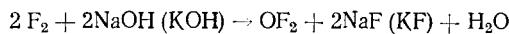
В настоящей статье рассмотрены фториды кислорода, методы их получения, физические свойства, структура и реакции. Существующие обзорные работы<sup>1–3</sup> уже не охватывают накопленный экспериментальный материал. Авторы данной статьи не претендуют на полноту изложения предмета, поставив себе задачу рассмотреть главным образом работы, опубликованные после обзорной статьи Стренга<sup>1</sup>.

Одним из важнейших свойств фторидов кислорода является их способность реагировать со фторсодержащими кислотами Льюиса с образованием диоксигенильных солей. Получение Бартлеттом<sup>4</sup> гексафтороплатината диоксигенила, первого соединения с катионом  $O_2^+$ , предшествовало и послужило толчком к синтезу валентных соединений ксенона<sup>5</sup>. Эти работы оказали существенное влияние на развитие современного тонкого неорганического синтеза. Диоксигенильные соединения рассмотрены в отдельной главе настоящего обзора.

## II. ФТОРИДЫ КИСЛОРОДА

### 1. Дифторид кислорода

Дифторид кислорода известен с 1927 г.<sup>6</sup> Широко применяемый метод получения  $\text{OF}_2$  основан на реакции газообразного фтора с разбавленным водным раствором щелочи<sup>1, 7</sup>:



Дифторид кислорода получают также электролизом фтористого водорода, содержащего добавки воды и фторида щелочного металла<sup>1, 8</sup>. Недавно в качестве способа получения  $\text{OF}_2$  предложена реакция фтора с водой в присутствии фторида щелочного металла (Na, K, Cs)<sup>9</sup>. Синтез проводят в стеклянной аппаратуре, причем образующиеся HF и  $\text{SiF}_4$  связываются фторидом металла и не загрязняют целевой продукт, выход которого достигает 80 %.

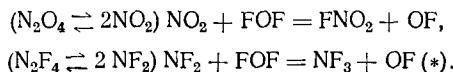
Дифторид кислорода термически устойчив до 200—250°. Соединение плавится при —224°, в жидком виде обладает желтым цветом, кипит при —145°, давление пара  $\text{OF}_2$  составляет 1 мм рт. ст. при —196° и 11 мм рт. ст. при —183°<sup>1</sup>. По-видимому, наиболее надежное значение стандартной энталпии образования,  $\Delta H_{f298}^\circ [\text{OF}_{2(\text{г})}] = 5,86 \pm 0,38$  ккал/моль, получено в работе<sup>10</sup> измерением теплоты сгорания водорода в  $\text{OF}_2$ . Средняя термохимическая энергия связи O—F в молекуле  $\text{OF}_2$  составляет 45,7 ккал/моль<sup>10</sup>. Энергия диссоциации первой связи O—F меньше энергии диссоциации второй связи, в работе<sup>11</sup>, например, указаны величины  $D(\text{F}-\text{OF}) \approx 42,7$  и  $D(\text{OF}) \approx 48,3$  ккал/моль.

Методом микроволновой спектроскопии определены<sup>12</sup> геометрические параметры молекулы  $\text{OF}_2$ :  $r(\text{O}-\text{F}) = 1,390$  Å,  $\angle \text{FOF} = 104^\circ 16'$ , несколько отличающиеся от величин  $r(\text{O}-\text{F}) = 1,412$  Å и  $\angle \text{FOF} = 103^\circ 10'$ , полученных в работе<sup>13</sup>. ИК-спектр газообразного  $\text{OF}_2$  содержит три интенсивные полосы, отвечающие трем нормальным колебаниям: 928 (валентное, симметричное), 461 (деформ.), 831 (валентное, антисимметричное)  $\text{cm}^{-1}$ , и ряд слабых поглощений — обертонаов и составных частот<sup>14</sup>: 1281, 1648, 1728, 1740, 1840, 2188, 2455, 2643  $\text{cm}^{-1}$ .

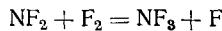
Дифторид кислорода — эффективный фторирующий агент, несколько уступающий по реакционной способности элементарному фтору<sup>15</sup>. В системах, подвергаемых действию электрического разряда или радиации, происходит как фторирование, так и окисление дифторидом кислорода. По реакции  $\text{OF}_2$  с ненасыщенными фторидами азота в электрическом разряде образуются трифторид азота, оксифториды и окислы азота<sup>16</sup>. Действием электроразряда на дифторид кислорода и  $\text{NF}_3$  можно получить окись трифторамина<sup>17–18</sup>. Фотохимическая реакция  $\text{OF}_2$  с трифторидом хлора использована для синтеза окситрифторида хлора  $\text{ClOF}_3$ <sup>19</sup>. При действии ионизирующей радиации<sup>20</sup> на смесь  $\text{NF}_3$  и  $\text{OF}_2$  при —196° образуются  $\text{O}_2\text{F}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Фотохимическим фторированием ксенона<sup>21</sup> и криптона<sup>22</sup> с помощью  $\text{OF}_2$  получены  $\text{XeF}_2$  и  $\text{KrF}_2$ . Нагреванием смеси ксенона и дифторида кислорода до 400° или пропусканием смеси реагентов через разряд синтезированы  $\text{XeF}_4$  и оксифториды ксенона<sup>1</sup>. Дифторид кислорода не взаимодействует с жидким, а при умеренной температуре и с газообразным хлором, однако в электрическом разряде при низких температурах протекает реакция, приводящая к образованию  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$ <sup>16</sup>.

Первичной стадией термических реакций дифторида кислорода с двуокисью азота<sup>23</sup> и тетрафторидразином<sup>24</sup> является отрыв атома фтора

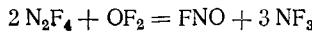
от молекулы  $\text{OF}_2$ :



Энергия активации реакции (\*) равна 22,5 ккал/моль. Заметим для сравнения, что энергия активации реакции



составляет только 9,7 ккал/моль<sup>25</sup>. По реакции дифторида кислорода с тетрафторгидразином



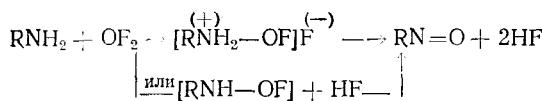
образуется нитрозилфторид, который не реагирует с дифторидом кислорода при температурах ниже 170°<sup>24</sup>.

Некоторые реакции с участием дифторида кислорода можно представить как присоединение к партнеру реакции атома фтора и радикала OF — фрагментов  $\text{OF}_2$ . Действием излучения с длиной волны 3650 Å на смесь  $\text{OF}_2$  и  $\text{SO}_3$  при комнатной температуре получен фторпероксисульфурилфторид<sup>26, 27</sup>,  $\text{FSO}_2\text{OOF}$ . Если излучение содержит кванты, энергии которых достаточно для возбуждения трехокиси серы, то  $\text{FSO}_2\text{OOF}$  образуется в следовых количествах, и основными продуктами реакции становятся пиросульфурилфторид и сульфурилфторид<sup>28</sup>. Происхождение группы OF фторпероксисульфурилфторида из дифторида кислорода доказано<sup>29</sup> при изучении реакции  $\text{OF}_2$  и  $\text{SO}_3$  методом меченых атомов с применением для анализа продуктов спектроскопии ЯМР ( $^{17}\text{O}$ ). Фотохимическая реакция дифторида кислорода с пероксидисульфурилдифторидом<sup>28</sup> дает  $\text{FSO}_2\text{OOF}$  и  $\text{FSO}_3\text{F}$ . Реакция протекает, по-видимому, следующим образом:

- 1)  $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{FSO}_3 + \text{FSO}_3$ ,
- 2)  $\text{OF}_2 \rightarrow \text{F} + \text{OF}$ ,
- 3)  $\text{FSO}_3 + \text{F} = \text{FSO}_3\text{F}$ ,
- 4)  $\text{FSO}_3 + \text{OF} = \text{FSO}_2\text{OOF}$

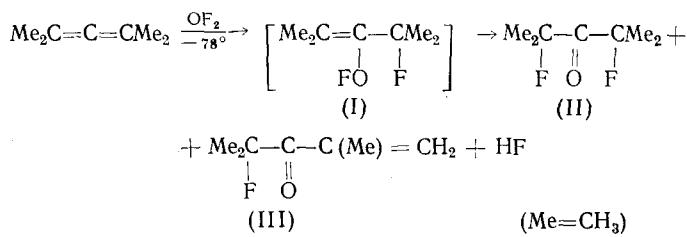
При фотохимической реакции  $\text{OF}_2$  с двуокисью серы получены пиросульфурилфторид и сульфурилфторид<sup>28</sup>, тогда как при нагревании  $\text{OF}_2$  и  $\text{SO}_2$  до 300—500° образуются сульфурил- и тионилфторид<sup>30</sup>.

Реакции дифторида кислорода с первичными аминами<sup>31</sup> приводят к образованию нитрозосоединений или оксимов, например окислением циклопропиламина при —42° получен нитроциклопропан. Предполагается, что взаимодействие  $\text{OF}_2$  с аминами можно описать схемой<sup>31</sup>



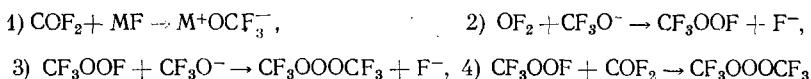
Одной из промежуточных стадий низкотемпературного (—78 или —40°) окисления олефинов и алкинов дифторидом кислорода, по-видимому, является присоединение F—OF по двойной или тройной связи<sup>32</sup>. Менее реакционноспособны по отношению к дифториду кислорода перфторэтилен, перфторпропен, перфторбутилен-2 и перфторциклогексен: реакции этих соединений с  $\text{OF}_2$  требуют термической или фотохимической активации<sup>33</sup>. Подразумевается, что и в данном случае молекула  $\text{OF}_2$  присоединяется по двойной связи, однако образующиеся в результате присоединения группы OF гипофториты, так же, как при взаимодействии  $\text{OF}_2$  с непредельными углеводородами, претерпевают дальнейшие превращения. При взаимодействии  $\text{OF}_2$  с тетраметилалленом как промежуточное соединение, возможно, образуется гипофторит (I), который

превращается далее в (II) и (III)<sup>34</sup>:



Протекающую при 50—90° термическую или при 0° фотохимическую ( $\lambda=3660 \text{ \AA}$ ) реакцию дифторида кислорода с карбонилсульфидом<sup>35</sup>  $\text{OF}_2 + \text{S}=\text{CO} \rightarrow \text{F}_2\text{SO} + \text{CO}$  можно рассматривать как еще один пример реакции присоединения  $\text{OF}_2$ .

Взаимодействием дифторида кислорода с карбонилфторидом в присутствии катализатора (CsF или RbF) при 25° получен *бис*-(трифторметил)-триоксид<sup>36</sup>:  $\text{OF}_2 + 2 \text{F}_2\text{CO} \rightarrow \text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ . С малым выходом  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  образуется при фторировании трифторацетата натрия<sup>37</sup>. Соединение  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  вполне устойчиво при комнатной температуре и медленно разлагается при 70° с образованием  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$  и кислорода. Каталитическая реакция синтеза  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  протекает через стадии<sup>36, 38</sup>:

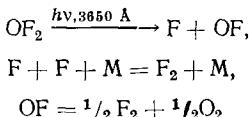


Недавно описан еще один способ получения *бис*-(трифторметил)-триоксида<sup>39</sup> — реакция карбонилфторида с *бис*-(фторокси)-дифторметаном в присутствии CsF. Одновременно с работой<sup>39</sup> описан способ получения  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  по реакции  $\text{F}_2\text{C}(\text{OF})_2$  с трифторметоксидом цезия в присутствии CsF<sup>40</sup>. Кроме *бис*-(трифторметил)-триоксида по этой реакции образуются  $\text{CF}_3\text{OF}$ ,  $\text{CF}_3\text{OOC(O)F}$  и  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_2\text{OOCF}_3$ . Последнее соединение значительно менее стабильно, чем  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  или  $\text{CF}_3\text{OOOC}_2\text{F}_5$  и разлагается со взрывом при 40°.

Представление о дифториде кислорода как источнике радикалов OF в реакциях с его участием кажется довольно естественным. Возможность стабилизации группы OF в виде катиона следует рассматривать со скрытым оптимизмом: даже одно из наиболее вероятных соединений, в котором мог бы существовать  $\text{OF}^+$ ,  $[\text{FO}]^+[\text{SbF}_6]^-$  — не удалось получить реакцией  $\text{OF}_2$  и  $\text{SbF}_5$ <sup>16, 41</sup>, хотя молекула  $\text{O}_2$ , изоэлектронная катиону  $\text{OF}^+$ , существует и вполне стабильна.

В связи с поиском путей образования радикалов OF в последние годы изучено поведение дифторида кислорода в условиях, вызывающих его диссоциацию.

Фотохимическая реакция распада  $\text{OF}_2$  в температурной области 15—45° имеет следующий механизм<sup>42</sup>:

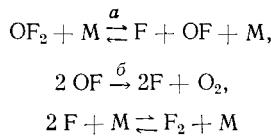


Возможна также медленная реакция  $\text{F} + \text{OF}_2 = \text{F}_2 + \text{OF}$ , энергия активации которой превышает 15 ккал/моль<sup>42</sup>.

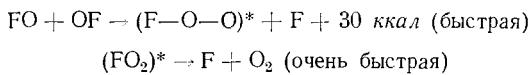
Исследован<sup>43</sup> термический распад  $\text{OF}_2$  на фтор и кислород в проточном никелевом реакторе при температурах 500—700°. Радикал OF в от-

бираемых из реактора пробах масс-спектрометрически не обнаружен: соотношение интенсивностей пиков при  $m/e$  35 (OF) и 54 (OF<sub>2</sub>) не отличалось от обычно наблюдаемого соотношения в масс-спектре OF<sub>2</sub>. Радикал OF также не обнаружен при исследовании пиролиза OF<sub>2</sub> на нагретых металлических пятах<sup>44</sup>. Неудачной оказалась попытка масс-спектрометрически зарегистрировать радикал OF в потоке дифторида кислорода, пропущенного через микроволновой разряд<sup>44</sup>. Не отмечено накопления радикалов OF в образце OF<sub>2</sub>, облученном при  $-196^{\circ}$  ионизирующей радиацией<sup>20</sup>.

Механизм распада OF<sub>2</sub> в ударной волне ( $590-1030^{\circ}$ ) и в статическом реакторе ( $290-360^{\circ}$ ) обсужден в работах<sup>45, 46</sup>. Начинающееся после небольшого индукционного периода разложение OF<sub>2</sub> некоторое время проходит как реакция 1-го порядка<sup>46</sup>, однако в целом кинетика термического распада OF<sub>2</sub> не соответствует кинетике мономолекулярной реакции<sup>43, 46</sup>. Добавка кислорода не влияет на скорость термического распада OF<sub>2</sub>, добавка фтора ингибирует разложение. Предполагается<sup>11</sup>, что ингибирующее действие фтора объясняется реакцией F<sub>2</sub>+OF=OF<sub>2</sub>+F. Анализ литературных данных<sup>43, 45-47</sup> и результатов, полученных при исследовании разложения OF<sub>2</sub> в ударной трубе ( $500-1120^{\circ}$ ), позволил авторам работы<sup>11</sup> предложить схему термического распада OF<sub>2</sub>, сходную со схемой фотохимического распада:

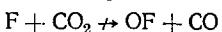


Реакция (a) определяет скорость распада, ее энергия активации по данным<sup>11, 43, 45-47</sup> составляет 30—40 ккал/моль. В температурной области  $500-960^{\circ}$   $k_a = 10^{16, 7} \exp(-40500/RT)$  см<sup>3</sup>/моль·сек<sup>48</sup>. Постулирован следующий механизм реакции (b):

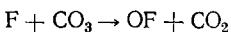
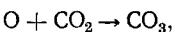


Существование радикалов OF удалось обнаружить лишь с помощью техники матричного изолирования в сочетании с ИК-спектроскопией<sup>49</sup>. Радикалы получены фотолизом осажденных на бромид цезия смесей OF<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> или OF<sub>2</sub>+Ar при M/R (отношение количества молей матрицы к количеству молей реагента), равном 40. Полосы поглощения 1028 см<sup>-1</sup> в матрице из аргона и дублет 1025, 1030 см<sup>-1</sup> в азотной матрице возникали после фотолиза осажденных при  $4^{\circ}\text{K}$  смесей и исчезали при нагревании матрицы до  $40-45^{\circ}\text{K}$ . Сдвиг частот в спектрах, наблюдаемый при фотолизе <sup>18</sup>OF<sub>2</sub>, совпадает с рассчитанным в предположении, что поглощения обусловлены радикалом OF. Частота колебаний радикала OF 1028 см<sup>-1</sup> — наивысшая из частот валентных колебаний OF в соединениях, включая OF<sub>2</sub>. Специальными опытами с добавкой закиси азота в осаждаемую для фотолиза смесь газов найдена причина появления дублета в азотной матрице. Полоса 1025 см<sup>-1</sup> принадлежит радикалу OF, находящемуся в клетке матрицы, содержащей N<sub>2</sub>O, 1030 см<sup>-1</sup> — радикалу OF в клетке без N<sub>2</sub>O. Закись азота образуется как примесь в изолирующей матрице по реакции атомарного кислорода с молекулами N<sub>2</sub>. Низкая по сравнению с газофазными реакциями<sup>26, 42</sup> эффективность излучения с длиной волны 3650 Å в отношении генерирования радикалов OF указывает на значительную роль клеточного эффекта при матричном фотолизе OF<sub>2</sub>.

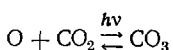
Выход радикалов OF значительно возрастает при фотолизе OF<sub>2</sub> в азотной матрице в присутствии закиси азота или двуокиси углерода<sup>50</sup>. Один из путей гибели радикалов — реакция рекомбинации F + OF = OF<sub>2</sub>. В присутствии закиси азота атомы фтора расходуются по реакции F + N<sub>2</sub>O → OF + N<sub>2</sub> (\*\*), которая служит дополнительным источником радикалов OF. В соответствии с реакцией (\*\*) нижний предел энергии связи в радикале OF можно оценить в ~40 ккал. Увеличение выхода радикалов OF достигнуто и в опытах с добавкой CO<sub>2</sub>, однако механизмы действия добавок CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O различны. Атомы фтора не реагируют с углекислотой в условиях матричного фотолиза:



Вероятно, в ходе фотолиза смеси OF<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> протекают реакции



Возможно также, что присутствие CO<sub>2</sub> в матрице и реакция

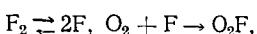


расширяют область миграции атомов O и увеличивают тем самым вероятность реакции O + F → OF.

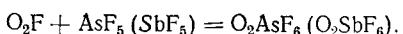
Прочность связи в радикале OF достаточно велика для того, чтобы радикалы могли существовать как устойчивые образования, например, при комнатной температуре. Многократные неудачные попытки обнаружить OF в газовой фазе указывают на чрезвычайно высокую реакционную способность этого радикала. Стабилизация OF возможна лишь в инертной матрице в очень узкой температурной области.

## 2. Реакция фтора с кислородом

Названием «полиоксидифториды» объединяются фториды кислорода, молекулы которых содержат более чем один атом кислорода. Полиоксидифториды — весьма неустойчивые соединения, разлагающиеся при температурах, значительно более низких, чем комнатная. Эти соединения нельзя получить простым нагреванием смеси фтора и кислорода. Тем не менее, при повышенной температуре фтор взаимодействует с кислородом, и если предусмотрена стабилизация продукта реакции, то образующееся фторкислородное соединение может быть изолировано. При пропускании фтора и кислорода через нагретый до 240—500° кварцевый реактор с последующей закалкой газов контактированием с охлажденной до —196° поверхностью можно получить радикалы O<sub>2</sub>F в количестве, достаточном для регистрации спектра ЭПР<sup>51</sup>. При синтезе диоксигенильных соединений нагреванием до 130—200° фтора, кислорода и пентафторидов мышьяка или сурьмы<sup>41</sup> вначале, видимо, образуются радикалы O<sub>2</sub>F:



которые реагируют далее с кислотой Льюиса:



Стабилизация неустойчивых образований с помощью сильной кислоты Льюиса — широко используемый в неорганическом синтезе прием.

Для получения полиоксидифторидов из элементов применяют тлеющий электрический разряд, где реакция фтора с кислородом в найденных оптимальных условиях протекает практически полностью. Реакцию

проводят в кварцевой или пирексовой разрядной трубке, стенки которой поддерживают при низкой температуре. Электродами при работе с малой силой тока служат медные или никелевые пластины, введенные в трубку с помощью тефлоновых пробок или каким-либо другим способом. Если работают при силе тока в разряде, превышающей  $\sim 50$  ма, то корпус электродов охлаждают проточной водой. Поток смеси фтора с кислородом пропускают через разряд при пониженном давлении. Величина остаточного давления в установке несущественна при получении полиоксидифторидов в тлеющем разряде. Давление поддерживают в пределах от десятых долей мм до нескольких мм рт. ст. В таблице суммированы некоторые данные, относящиеся к реакции  $O_2 + F_2$  в тлеющем разряде. Электроразрядный синтез  $O_2F_2$ ,  $O_3F_2$  и  $O_4F_2$  из дифторида кислорода и фтора<sup>52</sup> аналогичен синтезам перечисленных соединений из элементов и в препартивном отношении не представляет интереса, поскольку дифторид кислорода как исходное вещество менее доступен, чем кислород.

#### Получение полиоксидифторидов

Уравнение реакции	Ссылки на литературу	Типичные условия синтеза			
		состав исходной смеси $F_2:O_2$ (объемы)	скорость протока, л/час*	сила тока, ма	температура охлаждающей бани, °C
$O_2 + F_2 \rightleftharpoons O_2F_2$	53	1:1	$\sim 1 \dots 10$	$\sim 10 \dots 50$	-196 или -183
$3O_2 + 2F_2 \rightleftharpoons 2O_3F_2$	54	2:3	2-2,5	25-30	-196 или -183
$2O_2 + F_2 \rightleftharpoons O_4F_2$	55	1:2	0,12	4-5	от -213 до -196
$5O_2 + 2F_2 \rightleftharpoons 2O_5F_2$	56	2:5	0,006-0,008	мощность $\sim 5$ вт	-213 (-196)
$3O_2 + F_2 \rightleftharpoons O_6F_2$	56	1:3	0,015-0,022	мощность 2-6 вт	-213

\* Объемы при нормальных условиях

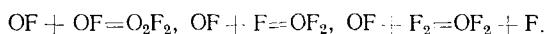
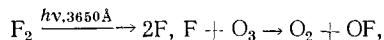
Для синтеза неорганических соединений, кроме тлеющего иногда применяют дуговой и тихий электрические разряды. Реакция фтора с кислородом в этих видах разряда исследована недостаточно подробно. Авторы работы<sup>57</sup>, опубликованной в 1909 г., не получили фторида кислорода пропусканием фтора и кислорода через дуговой разряд и охлаждаемую жидким воздухом ловушку. В последующие годы синтез фторидов кислорода в электрической дуге, по-видимому, не исследовали. Синтез  $O_2F_2$  и  $O_4F_2$  в тихом электрическом разряде по выходу продуктов в единицу времени и энергетическому выходу не конкурирует с получением этих соединений в тлеющем разряде и представляет интерес лишь в рамках изучения механизма электроизменений фтора с кислородом.

Действием ионизирующей радиации на смесь фтора с кислородом при  $-196^\circ$  получен диоксидифторид с примесью других представителей семейства поликсидифторидов<sup>58</sup>. Аппаратурное оформление этого метода синтеза более сложное по сравнению с аппаратурой, необходимой для получения диоксидифторида в разряде. Радиолиз дифторида кислорода при  $-196^\circ$  приводит к распаду  $OF_2$  на элементы, при этом образуется некоторое количество диоксидифторида<sup>20</sup>.

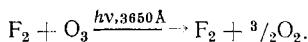
Имеющиеся литературные данные позволяют сделать вывод, что между фтором и кислородом может происходить газофазная фотохимическая реакция. Выдерживанием смесей фтора, кислорода и  $AsF_5$  или  $SbF_5$  на свету получены<sup>59</sup> диоксигенильные соли  $O_2AsF_6$  и  $O_2SbF_6$ . По-видимому, первоначально образующийся радикал  $O_2F$  реагирует с кислотой

Льюиса  $O_2F + \text{ЭF}_5 = O_2\text{ЭF}_6$  так же, как в случае термической реакции<sup>41</sup>. При облучении смеси фтора с кислородом ртутной лампой отмечено образование диоксидифторида<sup>60</sup>. Если принять во внимание, что заметное разложение  $O_2F_2$  начинается уже при  $-100^\circ$ <sup>61</sup>, то станет весьма примечательным, что опыты авторов<sup>60</sup> выполнены при  $-42^\circ$ .

В результате облучения смеси фтора и озона ультрафиолетом в терmostатируемом при  $-153^\circ$  реакционном сосуде<sup>62</sup> образуются  $O_2F_2$  и  $OF_2$ . Предполагается, что реакция протекает следующим образом:

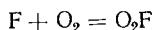


В аналогичных опытах при  $-78^\circ$  получен лишь дифторид кислорода<sup>62</sup>. Если фотохимическую реакцию фтора с озоном проводить при еще более высокой температуре ( $0$  и  $20^\circ$ ), то наблюдается распад озона без образования фторидов кислорода<sup>63</sup>:

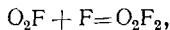


Из всех перечисленных реакций, приводящих к образованию диоксидифторида и других представителей семейства полиоксидифторидов, лишь реакцию фтора с кислородом в тлеющем разряде можно рассматривать как простой и общедоступный метод синтеза полиоксидифторидов.

Наиболее вероятный механизм синтеза полиоксидифторидов из элементов включает как первичный акт реакцию атома фтора с молекулой кислорода



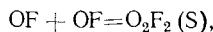
и дальнейшие стадии с участием радикалов  $O_2F$ , например



Диссоциация молекул  $O_2$  в данной схеме не рассматривается в качестве необходимой стадии синтеза. Возможно, что вообще какая бы то ни было активация кислорода является излишней. Облучение смесей  $F_2 + O_2$  в матричных условиях при  $4$  или  $20^\circ\text{K}$  ультрафиолетом, вызывающим лишь диссоциацию молекул фтора, приводит к образованию радикалов  $O_2F$ <sup>64</sup>, <sup>65</sup>. Атомарный кислород, видимо, образуется при пропускании смесей  $F_2 + O_2$  через тлеющий разряд, но и в этом случае нет необходимости дополнять схему синтеза полиоксидифторидов реакциями с участием атомарного кислорода. Эквимолярная фторкислородная смесь почти полностью превращается в  $O_2F_2$  при низких затратах энергии на единицу объема реагирующих газов, когда степень диссоциации кислорода пренебрежимо мала<sup>66</sup>. С повышением энергетических затрат степень диссоциации молекул  $O_2$  возрастает, и процесс синтеза  $O_2F_2$  сопровождается побочной реакцией — образованием озона.

Получение неустойчивых полиоксидифторидов достаточно хорошо исследовано, однако метод синтеза термически устойчивого дифторида кислорода из элементов не известен. Авторы работы<sup>44</sup> отметили образование следовых количеств  $OF_2$  при синтезе  $O_2F_2$ , но возможность получения  $OF_2$  с ощутимым выходом в тлеющем разряде сомнительна. Не требующая диссоциации молекул  $O_2$  реакция образования  $O_2F_2$  или иного представителя семейства полиоксидифторидов имеет явное преимущество

щество по сравнению с реакцией синтеза  $\text{OF}_2$ . В тех условиях, когда степень диссоциации  $\text{O}_2$  становится значительной, образованию  $\text{OF}_2$  может препятствовать расходование атомов О на синтез и распад озона:  $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{O}_2$ . Следует допустить также возможность рекомбинации радикалов OF с образованием  $\text{O}_2\text{F}_2$ :



где (S) — холодная стенка. Весьма вероятно, наконец, что отсутствие  $\text{OF}_2$  в продукте реакции фтора с кислородом в тлеющем разряде просто обусловлено высоким давлением пара  $\text{OF}_2$ , составляющим  $\sim 1$  мм рт. ст. при  $-196^\circ$ . Вещество с таким давлением пара трудно заморозить на холодной стенке разрядной трубки и предотвратить тем самым его распад в горячей реакционной зоне.

### 3. Диоксидифторид

Для получения диоксидифторида через тлеющий разряд пропускают эквимолярную или содержащую небольшой избыток фтора, смесь фтора и кислорода<sup>53, 67, 68</sup>. Разбавление аргоном эквимолярной исходной смеси почти не изменяет степень превращения ее в диоксидифторид<sup>66</sup>. При пропускании фтора, кислорода и азота через тлеющий разряд в низкотемпературном реакторе также образуется диоксидифторид, однако в этом случае вступает в реакцию и некоторое количество азота, в результате чего образуется окись трифтормамина<sup>69</sup>.

Полученный в тлеющем разряде диоксидифторид иногда оказывается загрязненным примесью одного или нескольких веществ, например,  $\text{SiF}_4$  и  $\text{O}_4\text{F}_2$ . Разложением менее устойчивых фторидов кислорода, присутствующих в свежеприготовленном образце  $\text{O}_2\text{F}_2$ , по-видимому, можно объяснить возрастание давления в замкнутой системе, наблюдаемое при нагревании  $\text{O}_2\text{F}_2$  до температуры, близкой к  $-160^\circ$ . Обычно содержание примесей невелико, оно не отражается заметно на результатах химического анализа  $\text{O}_2\text{F}_2$  и не препятствует дальнейшему применению вещества. Кратковременное нагревание выше  $-78^\circ$  вызывает частичный распад  $\text{O}_2\text{F}_2$ , поэтому перегонку  $\text{O}_2\text{F}_2$  из одного объема замкнутой системы в другой без удаления вакуумным насосом «подушки» из фтора и кислорода можно осуществить лишь с помощью жидкого гелия.

Диоксидифторид плавится при  $-163,5^\circ$ <sup>53</sup> ( $-154^\circ$  по более поздним данным<sup>70</sup>); разлагается ниже температуры кипения, нормальная т. кип. =  $-57^\circ$  найдена экстраполяцией зависимости давления пара от температуры<sup>61</sup>. В твердом состоянии  $\text{O}_2\text{F}_2$  оранжево-желтого цвета (по наблюдениям авторов<sup>58, 70</sup> — желтый), при плавлении становится маслянистой ярко-красной жидкостью. С повышением температуры молярный коэффициент экстинкции  $\text{O}_2\text{F}_2$  возрастает<sup>71</sup>. Плотность  $\text{O}_2\text{F}_2$  уменьшается от 1,912 г/см<sup>3</sup> при  $-165^\circ$  до  $\sim 1,44$  г/см<sup>3</sup> при  $-57^\circ$ <sup>61</sup>. Давление пара  $\text{O}_2\text{F}_2$  в температурном интервале от  $-132$  до  $-100^\circ$  выражается уравнением<sup>61</sup>

$$\lg p_{(\text{мм})} = 7,515 - 1000/T,$$

выше  $-100^\circ$  начинается распад  $\text{O}_2\text{F}_2$ . Давление пара  $\text{O}_2\text{F}_2$  составляет (мм рт. ст.) 0,01 ( $-168^\circ$ )<sup>1</sup>, 0,05 ( $-163^\circ$ )<sup>72</sup>, 1 ( $-143^\circ$ )<sup>72</sup>, 3 ( $-132^\circ$ )<sup>61</sup>, 257 ( $-79,5^\circ$ )<sup>61</sup>. Найденное при исследовании реакции разложения диоксидифторида значение  $\Delta H_{f298}^{\circ}[\text{O}_2\text{F}_2(\text{г.})]$  равно 4,73 ккал/моль<sup>73</sup>.

Методом микроволновой спектроскопии установлено<sup>74</sup>, что молекула  $\text{O}_2\text{F}_2$  представляет собой изогнутую в пространстве цепь атомов F—O—O—F, характеризуемую следующими величинами:  $r(\text{O}—\text{O}) = 1,217$  Å,  $r(\text{O}—\text{F}) = 1,575$  Å,  $\angle \text{OOF} = 109^\circ 30'$ , диэдрический угол  $87^\circ 30'$ , дипольный момент 1,44 D. Квантовохимический расчет<sup>75</sup> показывает, что конфигу-

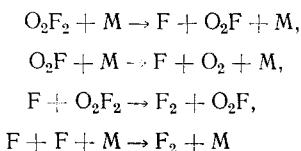
рацию молекулы  $O_2F_2$  с величиной диэдрического угла  $85^\circ$  отделяют от *цис*- и *транс*-конфигураций энергетические барьеры, соответственно, в 16,62 и 20,83 ккал/моль. Снятый при  $-196^\circ$  спектр  $^{16}O_2F_2$  содержит полосы поглощения при 1306 (O—O валентное), 621 (O—F валентное, симметричное), 615 (O—F валентное, антисимметричное), 457 (O—O—F деформационное, антисимметричное), 369 (O—O—F деформационное, симметричное) и 205  $\text{cm}^{-1}$  (торзионное)<sup>70, 76\*</sup>.

Молекула диоксидифторида диамагнитна. Чистые образцы  $O_2F_2$  не дают сигнала ЭПР<sup>58</sup>. Парамагнитными центрами в диоксидифториде являются радикалы  $O_2F$ <sup>77, 78</sup>, присутствие которых объясняется частичным разложением соединения.

Найдено<sup>79</sup> необычно низкое значение химического сдвига  $^{19}\text{F}$  в  $O_2F_2$ , равное  $-865$  млн. д. ( $10\%$ -ный раствор  $O_2F_2$  в  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ), что свидетельствует о весьма слабом экранировании ядер фтора. Последующие работы<sup>80-82</sup> подтвердили сообщение<sup>79</sup>. Для жидкого  $O_2F_2$  при  $-128^\circ$  с внешним эталоном  $\text{CFCI}_3$  найдена величина  $\delta = -865$  млн. д.<sup>81</sup> Экстраполяцией для бесконечно разбавленного раствора  $O_2F_2$  в  $\text{CF}_3\text{Cl}$  при  $-83^\circ$  найдено  $\delta = -825$  млн. д.<sup>82</sup> Сдвиг  $^{17}\text{O}$  в молекуле  $^{17}O_2F_2$  составляет<sup>80, 83</sup>  $-647$  млн. д. по отношению к  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ .

Расстояние O—O в молекуле  $O_2F_2$  близко к межатомному расстоянию в молекуле кислорода ( $1,207 \text{ \AA}$ ), тогда как  $r(\text{O—F})$  в  $O_2F_2$  значительно превышает  $r(\text{O—F})$  в молекуле  $\text{OF}_2$  ( $1,39—1,41 \text{ \AA}$ ). При таких межатомных расстояниях в  $O_2F_2$  должна быть прочная связь O—O и слабая связь O—F. Масс-спектрометрически найдены следующие значения энергии диссоциации<sup>72</sup>:  $D(\text{FO—OF}) = 103,5 \pm 5 \text{ ккал/моль}$ ,  $D(\text{F—O}_2\text{F}) \approx D(\text{O}_2\text{—F}) \approx 18 \text{ ккал/моль}$ . Слабо связанные с кислородом атомы фтора легко отщепляются, благодаря чему  $O_2F_2$  уже при низкой температуре представляет собой весьма реакционноспособное соединение.

Кинетика термического разложения диоксидифторида изучена еще в 30-х годах<sup>67, 84, 85</sup>. В температурном интервале от  $-60$  до  $-25^\circ$  реакция распада гомогенна и мономолекулярна с энергией активации  $\sim 17 \text{ ккал/моль}$ . Как и следует ожидать, энергия активации распада практически совпадает с энергией диссоциации связей O—F. Добавка фтора активирует распад  $O_2F_2$ <sup>85</sup>. Наиболее вероятный механизм разложения<sup>11</sup> включает радикалы  $O_2F$ :



Механизм распада<sup>86</sup>, начальной стадией которого является образование радикалов OF

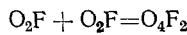
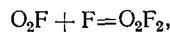


маловероятен, так как требует значительной энергии активации<sup>11</sup>. На определении количества полученных после разложения  $O_2F_2$  фтора и кислорода основан метод химического анализа диоксидифторида.

Важную роль в химии низкотемпературных фторидов кислорода играет радикал  $O_2F$ , обнаруженный ИК-спектроскопически при фотолизе смесей  $\text{OF}_2 + \text{O}_2$  или  $\text{F}_2 + \text{O}_2$  в матричных условиях<sup>64, 65, 87</sup>. Упоминается также<sup>64</sup>, что радикалы  $O_2F$  возникают при действии СВЧ тлеющего раз-

\* За время пребывания статьи в редакции опубликована работа D. J. Gardiner, N. J. Lawrance, J. J. Tupper, J. Chem. Soc., 1971A, 400, посвященная исследованию колебательных спектров  $O_2F_2$ .

ряда на дифторид кислорода. При размягчении матрицы, изолирующей радикалы (кислород, азот или аргон), происходит рекомбинация<sup>64</sup>:



Радикал диоксимонофторид представляет собой цепь атомов O—O—F. Как показывает квантовохимический расчет<sup>88</sup>, несимметричная структура OOF почти на 100 ккал/моль энергетически выгоднее симметричной OFO. Частоты колебаний в ИК-спектре  $^{16}\text{O}_2\text{F}$  равны<sup>87</sup> 1495 ( $\nu_1$ ), 585 ( $\nu_2$ ) и 376 ( $\nu_3$ ) см<sup>-1</sup>. Величина силовой постоянной  $k_{\text{O}-\text{O}}$  для  $\text{O}_2\text{F}$  близка к таковой в молекуле кислорода и лежит в интервале 8—12 мдин/Å, характерном для двойных связей:

	$k_{\text{O}-\text{O}}$	мдин/Å
$\text{O}_2\text{F}$	10,45 <sup>84</sup>	10,47 <sup>85</sup>
$\text{O}_2$	11,43 <sup>89</sup>	10,50 <sup>87</sup>

Энергия диссоциации связи O—O в  $\text{O}_2\text{F}$  по масс-спектральным данным<sup>72, 90</sup> составляет 110 ккал, т. е. присоединение атома F к молекуле  $\text{O}_2$  не приводит к заметной потере прочности связи O—O. Среднее время жизни диоксимонофторида зависит от окружающей среды и при температурах от —180 до —160° измеряется минутами<sup>91</sup>. Вообще говоря, радикал диоксимонофторид больше напоминает устойчивые молекулы-радикалы, чем нестабильные радикалы, такие как OF. Если правильна интерпретация<sup>92</sup> результатов, полученных при исследовании разложения  $\text{O}_2\text{BF}_4$ , то можно говорить о продолжительном существовании радикалов  $\text{O}_2\text{F}$  в газовой фазе при комнатной температуре. В связи с этим интересно отметить, что электронный (но не структурный) аналог  $\text{O}_2\text{F}$  — радикал  $\text{NF}_2$  — устойчив при температурах, значительно превышающих комнатную, хотя изоструктурный радикал  $\text{OOC}$  в газовой фазе неустойчив.

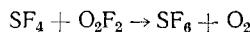
Исчерпывающая сводка реакций  $\text{O}_2\text{F}_2$ , исследованных до 1963 г., содержится в работах<sup>1, 93</sup>. В настоящем обзоре приведены некоторые сведения, заимствованные из работ Стренга<sup>1, 93</sup>, а также из более поздних источников.

Диоксидифторид не реагирует со стеклом пирекс и кварцем. При съемке ИК-спектра  $\text{O}_2\text{F}_2$  применяли хлорид серебра и полиэтилен высокого давления<sup>70</sup>. Политетрафторэтилен, по-видимому, вступает в реакцию с  $\text{O}_2\text{F}_2$ <sup>74</sup>. В контакте с платиной  $\text{O}_2\text{F}_2$  взрывается<sup>1</sup>.

Действие атомарного водорода при —196° приводит к замещению атомов F на атомы H и к разрыву связи O—O в диоксидифториде<sup>93</sup>:



При —140°  $\text{O}_2\text{F}_2$  не реагирует с  $\text{N}_2\text{O}$ , окисляет NO в  $\text{NO}_2$  и  $\text{FNO}_3$  при температурах от —160 до —70° и образует с двуокисью азота неустойчивое белое твердое неидентифицированное соединение<sup>16</sup>. Диоксидифторид превращает  $\text{N}_2\text{F}_4$  в  $\text{NF}_3$  при —100°, однако при —150° реакция  $\text{O}_2\text{F}_2$  с  $\text{N}_2\text{F}_4$  и  $\text{N}_2\text{F}_2$  не происходит<sup>1</sup>. По реакции  $\text{O}_2\text{F}_2$  с трифторидом фосфора<sup>93</sup> при —148° образуется пентафторид фосфора и некое вещество, которому была приписана формула  $(\text{POF}_3)_n$ . Вполне возможно, что предполагаемый полимер  $(\text{POF}_3)_n$  содержал гексафторофосфат диоксигенила. Тетрафторид серы энергично реагирует при ~—140° с  $\text{O}_2\text{F}_2$ :



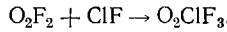
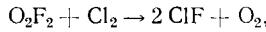
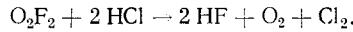
В присутствии перхлорилфторида как растворителя удается получить крайне неустойчивый продукт присоединения  $O_2F_2$  к тетрафториду серы<sup>93</sup>:



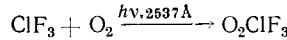
Детально исследованы реакции  $O_2F_2$  с фторидами хлора и брома. Монофторид хлора в интервале температур от  $-154$  до  $-143^\circ$  образует с  $O_2F_2$  фиолетовое соединение  $(O_2ClF_3)_n$ <sup>93, 94</sup>:



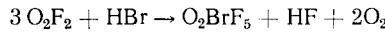
Диокситрифторид хлора можно хранить длительное время при  $-78^\circ$ . Это соединение не содержит ионов и не диссоциирует во фтористоводородном растворе<sup>95</sup>. Другие пути получения диокситрифторида хлора — реакция  $O_2F_2$  с  $HCl$ <sup>93, 95</sup>:



или фотохимическая реакция  $ClF_3$  с кислородом при  $-78^\circ$ <sup>95, 96</sup>



Взаимодействием  $O_2F_2$  с трифторидом брома получен неустойчивый  $O_2BrF_5$ , полностью разлагающийся на  $O_2$  и  $BrF_5$  при  $-100^\circ$ <sup>93, 97</sup>. Бромистый водород при  $\sim -140^\circ$  реагирует с избытком  $O_2F_2$

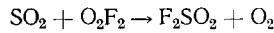


Пентафторид иода при низких температурах с  $O_2F_2$  не взаимодействует, а при повышенных — превращается в гептафторид<sup>93</sup>.

По реакции диоксидифторида с ксеноном при  $-118^\circ$  получен  $XeF_2$ <sup>98, 99</sup>, в то время как элементарный фтор не реагирует с ксеноном при комнатной и более высокой температуре.

Некоторые из перечисленных реакций диоксидифторида представляют собой обычное фторирование; присоединение молекул  $O_2F_2$  к партнеру происходит при взаимодействии с  $ClF$ ,  $BrF_3$  или  $SF_4$ . Возможность реакций с участием радикалов  $O_2F$  в мягких условиях, когда исключено быстрое и не поддающееся контролю разложение как радикалов  $O_2F$ , так и самого диоксидифторида, представляет значительный интерес для preparativeйной неорганической химии. Перенос радикалов  $O_2F$  подразумевается также в реакциях  $O_2F_2$  с льюисовыми кислотами — акцепторами фторид-иона. В результате таких реакций возникает катион  $O_2^+$ , образующий в комбинации с анионом фторокомплексной кислоты соль диоксигенила.

Диоксидифторид при  $-183$  или  $-160^\circ$  фторирует двуокись серы



Кроме основного продукта, сульфурилфторида, в меньшем количестве образуются  $FSO_2OSO_2F$  и фторпероксисульфурилфторид,  $FSO_2OOF$ <sup>100, 101</sup>. Синтез  $FSO_2OOF$ , как показано опытами с изотопами  $^{17}O$  и методом ЯМР ( $^{17}O$ ), представляет собой реакцию  $O_2F_2$  с переносом радикала  $O_2F$ . Другой пример переноса  $O_2F$  — реакция  $O_2F_2$  с гексафторпропеном<sup>102</sup>, гладко протекающая при  $-183^\circ$  в хлортрифторметане. В результате реакции образуется с хорошим выходом смесь изомеров  $CF_3CF(OOF)CF_3$  и  $CF_3CF_2CF_2OOF$ .

#### 4. Прочие фториды кислорода: $O_3F_2$ , $O_4F_2$ , $O_5F_2$ , $O_6F_2$

##### a. Триоксидифторид

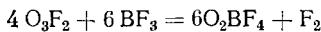
Сообщение<sup>103</sup> о синтезе  $O_3F_2$  при облучении ультрафиолетом жидкой смеси  $F_2$  и  $O_2$  было воспринято скептически, и возможность существования триоксидифторида не принималась всерьез до опубликования в 1959 г. работы<sup>54</sup>. Предложенное для  $O_3F_2$  название «фторид озона»<sup>54</sup> в дальнейшем за этим соединением не закрепилось. Триоксидифторид плавится при  $\sim -189^\circ$  и может быть переохлажден до  $-196^\circ$ . При нагревании до комнатной температуры  $O_3F_2$  полностью разлагается на фтор и кислород, в качестве промежуточного продукта термического распада, видимо, образуется диоксидифторид. Энергия активации разложения  $O_3F_2$  в температурной области от  $-196$  до  $-157^\circ$  найдена равной 3,7 ккал/моль<sup>54</sup>.

Условия синтеза  $O_3F_2$  и  $O_2F_2$  в электрическом разряде различаются лишь по составу исходной газовой смеси: отношение  $F_2 : O_2 = 2 : 3$  для  $O_3F_2$  против обычного  $1 : 1$  для  $O_2F_2$ . По утверждению авторов<sup>54</sup>, смесь двух объемов фтора и трех объемов кислорода в тлеющем разряде количественно превращается в  $O_3F_2$ , причем выход триоксидифторида достигает 3—4 г/час. Отметим, что далеко не всегда удается синтезировать желаемый продукт. Как правило, при получении  $O_3F_2$  образуется  $O_2F_2$ , а избыточный по сравнению с необходимым для синтеза  $O_2F_2$  кислород либо вовсе не вступает в реакцию, либо превращается в озон.

Обнаружена<sup>77</sup> идентичность спектров ЭПР  $O_2F_2$  и  $O_3F_2$ . Парамагнитными центрами в обоих фторидах являются радикалы  $O_2F$ . Концентрация свободных радикалов в образцах  $O_3F_2$  на два порядка выше, чем в образцах диоксидифторида, и достигает 5—10 мол. %. Столь высокая концентрация  $O_2F$ , по мнению авторов<sup>77</sup>, обусловлена термическим распадом  $O_3F_2$ .

При изучении свойств  $O_3F_2$  спектральными методами возникло сомнение в индивидуальности триоксидифторида. Авторы работ<sup>44, 80, 81, 83</sup> предложили различные модели, с помощью которых можно было бы объяснить особенности спектров ЯМР ( $^{19}F$  и  $^{17}O$ ) и масс-спектр  $O_3F_2$ . Повидимому, наиболее правильно представление о триоксидифториде как о смеси диоксидифторида с тетраоксидифторидом, находящимся в равновесии с радикалами  $O_2F$ , обоснованное в работах<sup>80, 83</sup>.

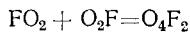
Действием активированного в разряде (атомарного) фтора на  $O_3F_2$  при  $-196^\circ$  получен  $O_2F_2$ , т. е. атомы F присоединяются к радикалам  $O_2F$ , присутствующим в триоксидифториде. С молекулярным фтором при  $-196^\circ$   $O_3F_2$  не реагирует<sup>54</sup>. При взаимодействии  $O_3F_2$  с трифтормицбором образуется  $O_2BF_4$  и выделяется фтор<sup>83</sup>. Стехиометрия реакции



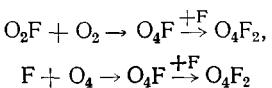
соответствует представлению о триоксидифториде как о смеси  $O_2F_2$  и  $O_4F_2$ .

##### b. Тетраоксидифторид

При проведении газоразрядной реакции фтора с кислородом в мягких условиях<sup>55, 104</sup> получен  $O_4F_2$ . Это соединение, вероятно, образуется вследствие рекомбинации радикалов  $O_2F$



однако не исключены и другие реакции<sup>58, 64</sup>



Молекула  $\text{O}_4\text{F}_2$ , по-видимому, представляет собой цепь атомов  $\text{F}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{F}$ , где смежные с атомами фтора связи  $\text{O}-\text{O}$  эквивалентны и по прочности близки к двойным<sup>64</sup>. Энергия диссоциации центральной связи  $\text{O}-\text{O}$  едва ли превышает  $\sim 3$  ккал/моль<sup>58</sup>. Спектр ЭПР  $\text{O}_4\text{F}_2$ <sup>105</sup>, так же как в случае  $\text{O}_2\text{F}_2$  и  $\text{O}_3\text{F}_2$ , обусловлен радикалами  $\text{O}_2\text{F}$ . Красно-коричневый твердый  $\text{O}_4\text{F}_2$  плавится при  $-191 \pm 2^\circ$  и взрывается при быстром нагревании. Давление пара  $\text{O}_4\text{F}_2$  при  $-183^\circ$  равно 0,25 мм рт. ст.<sup>104</sup>. Период полураспада  $\text{O}_4\text{F}_2$  при  $-183^\circ$  составляет 16 дней, при  $-196^\circ$  соединение или его растворы в  $\text{CF}_4$  можно хранить несколько недель<sup>104</sup>. Конечные продукты термического распада  $\text{O}_4\text{F}_2$  — фтор и кислород. Подобно  $\text{O}_2\text{F}_2$ , тетраоксидфторид дает диоксигенильную соль с трифторидом бора<sup>83, 92</sup>. При  $-196^\circ$   $\text{O}_4\text{F}_2$  реагирует с тетрафторогидразином, давая трифторид азота<sup>104</sup>.

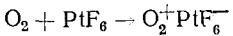
### в. Высшие представители семейства полиоксидифторидов

В 1966 г. описано получение фторидов кислорода с эмпирическими формулами  $\text{O}_5\text{F}_2$  и  $\text{O}_6\text{F}_2$ <sup>56</sup>. Первое из этих соединений медленно разлагается при  $-196^\circ$  и быстро — при  $-183^\circ$ , конечные продукты распада  $\text{O}_5\text{F}_2$  — фтор и кислород. Второе медленно разлагается при нагревании от  $-213$  до  $-183^\circ$  с выделением озона, быстрое нагревание от  $-183^\circ$  вызывает взрыв  $\text{O}_6\text{F}_2$ . В жидким дифториде кислорода  $\text{O}_5\text{F}_2$  при  $-208^\circ$  и  $\text{O}_6\text{F}_2$  при  $-213^\circ$  растворимы в количестве  $\sim 5$  вес. %. Строение  $\text{O}_5\text{F}_2$  и  $\text{O}_6\text{F}_2$  неизвестно. Попытка получить более богатые кислородом фториды из исходной смеси  $5\text{O}_2 + \text{F}_2$  по описанной методике синтеза  $\text{O}_5\text{F}_2$  и  $\text{O}_6\text{F}_2$  не увенчались успехом<sup>56</sup>. В 1969 г. авторы работы<sup>58</sup> сообщили о получении смеси фторидов кислорода, одним из компонентов которой, возможно, был  $\text{O}_6\text{F}_2$ .

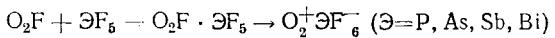
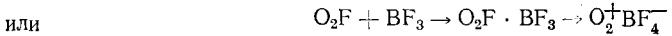
Термическая стабильность полиоксидифторидов уменьшается по мере увеличения числа атомов кислорода в молекуле  $\text{O}_n\text{F}_2$ : при  $n > 2$  соединения либо крайне неустойчивы, либо само существование их является предметом дискуссии. Однако соединения  $\text{CF}_3\text{OOF}$ ,  $\text{CF}_3\text{OOCF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$  (и, возможно,  $\text{CF}_3\text{OOOOCF}_3$ ), т. е. перфторалкильные производные полиоксидифторидов, существуют и значительно стабильнее, чем соответствующие фториды кислорода<sup>2</sup>. Возрастание устойчивости цепочки кислородных атомов — весьма интересный результат замещения атомов F перфторалкильными радикалами, заслуживающий более глубокого изучения.

## III. ДИОКСИГЕНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Существующие методы получения диоксигенильных соединений представляют собой окисление молекулярного кислорода



и взаимодействие фторидов кислорода (радикалов  $\text{O}_2\text{F}$ ) с соответствующими кислотами Льюиса



или

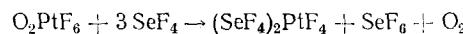
## 1. Гексафтороплатинат диоксигенила

Гексафтороплатинат диоксигенила<sup>4, 106</sup> описан в 1962 г. Соединение образуется в процессе фторирования платины или ее солей в стеклянных и кварцевых сосудах. Необходимый для синтеза  $O_2PtF_6$  кислород в данном случае выделяется при действии фтора на стенки реакционного судна. Обработка платиновой губки смесью фтора и кислорода при 450° или нагревание платиновой губки в атмосфере  $OF_2$  также приводит к синтезу  $O_2PtF_6$ . При комнатной температуре  $O_2PtF_6$  получен тензиметрическим титрованием кислорода гексафторидом платины.

Рассчитанная по уравнению Капустинского энергия кристаллической решетки  $O_2^+PtF_6^-$  составляет —125 ккал/моль, а сродство к электрону гексафторида платины оценивается не менее чем в 7 эв. Гексафторид платины — сильнейший окислитель, способный давать кристаллические соединения при взаимодействии с молекулярным кислородом или ксеноном. Однако попытки провести реакции между  $PtF_6$  и криptonом, азотом или трифторидом азота были безуспешны<sup>107, 108</sup>.

Гексафтороплатинат диоксигенила — твердое вещество красного цвета, возгоняющееся выше 90° в вакууме и плавящееся с разложением при 219°<sup>106</sup>. Рентгенографически установлены две модификации  $O_2PtF_6$ : низкотемпературная ромбическая и высокотемпературная кубическая с параметром элементарной ячейки  $a=10,032 \text{ \AA}$  и  $z=8$ . Расстояние  $r(O—O)=1,13 \text{ \AA}$ , полученное при исследовании дифракции рентгеновских лучей<sup>106</sup>, не вполне надежно вследствие трудности определения положения легких атомов О в присутствии тяжелых атомов Pt. При рентгенографическом исследовании<sup>109</sup> порошка  $O_2PtF_6$  установлены лишь пределы  $r(O—O) 0,9—1,4 \text{ \AA}$ . Магнитная восприимчивость соединения в области 88—294° К подчиняется закону Кюри — Вейсса. Значение магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}=2,57 \text{ } \mu_B^{106}$  близко к чисто спиновому моменту для двух неспаренных электронов ( $2,83 \text{ } \mu_B$ ); один неспаренный электрон принадлежит иону  $O_2^+$ , другой — октаэдрическому иону  $PtF_6^-$ . Магнитный момент  $\mu_{\text{эфф}} (O_2^+)$  равен 1,57  $\mu_B$  при комнатной температуре<sup>110</sup>. В спектре КР  $O_2PtF_6$  частота колебаний  $O_2^+$  составляет  $1837 \text{ cm}^{-1}$ <sup>108</sup>.

Гексафтороплатинат диоксигенила бурно реагирует с водой, выделяя кислород и незначительное количество озона. Образующийся при гидролизе раствор содержит ион  $PtF_6^{2-}$ , осадок состоит из гидратированной  $PtO_2$ . Аналогично протекает гидролиз  $O_2PtF_6$  водяным паром<sup>4</sup>. Реакции пара  $O_2PtF_6$  с нагретым фторидом калия или фторидом калия с  $O_2PtF_6$  в среде пентафторида иода приводят к замещению катиона  $O_2^+$  катионом  $K^+$ . Реакции  $O_2PtF_6$  с трифторидом брома и тетрафторидом селена следуют схемам:



Взаимодействием  $O_2PtF_6$  с  $ClF_3$  и  $IF_5$  получены гексафтороплатинаты дифторохлорния и тетрафтороидиния<sup>4, 106</sup>. Гексафтороплатинат диоксигенила энергично реагирует с бензолом, циклогексаном и пиридином, но не реагирует с четыреххлористым углеродом.

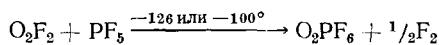
## 2. Диоксигенильные соединения элементов V группы

В 1964 г. опубликованы сообщения о синтезе солей с общей формулой  $O_2\mathcal{E}F_6$  ( $\mathcal{E}=P, As, Sb$ )<sup>111, 112</sup>. Кроме того, в патенте<sup>113</sup> на имя авторов работы<sup>111</sup> сообщается о соединении висмута  $O_2BiF_6$ . Способ получения  $O_2\mathcal{E}F_6$  основан на реакции диоксидифторида со фторсодержащими кис-

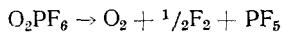
лотами Льюиса — пентафторидами элементов V группы. Синтез выполняют при низкой температуре, приводя в контакт диоксидифторид и сконденсированный пентафторид либо непосредственно в разрядном реакторе, где получают  $O_2F_2$ , либо перегоняют  $O_2F_2$  в отдельную ловушку, где находится партнер реакции. Признаком окончания реакции служит исчезновение оранжевой окраски диоксидифторида. Твердые продукты реакции выдерживают несколько часов в вакууме для удаления избыточного пентафторида. Диоксигенильные соли As и Sb образуются также при действии дневного света на смеси кислорода, фтора и пентафторида As или Sb<sup>59</sup>. В 1969 г. описан термический синтез диоксигенильных соединений<sup>41</sup>. Нагревание смеси  $OF_2$  и  $AsF_5$  при  $200^\circ$  и давлении 200 атм дает гексафтороарсенат диоксигенила с выходом до 80%:  $4OF_2 + 2AsF_5 \rightarrow O_2AsF_6 + 3F_2$ . Вместо дифторида кислорода можно использовать смесь фтора с кислородом. Нагреванием исходных веществ, взятых в отношении  $F_2 : O_2 : AsF_5 = 1 : 2 : 2$ , при  $130$  или  $200^\circ$  и 150 атм в течение 5—7 дней получен  $O_2AsF_6$  с почти количественным выходом. Сходные результаты достигнуты в опытах с применением пятифтористой сурьмы в качестве кислоты Льюиса. Попытки получить этим методом диоксигенильные соли из  $BF_3$ ,  $PF_5$ ,  $SiF_4$ ,  $BrF_3$ ,  $BrF_5$  и  $IF_5$  оказались безуспешными<sup>41</sup>.

#### г. Гексафторофосфат диоксигенила

При получении  $O_2PF_6$  по реакции

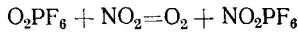


образуется некоторое количество  $POF_3$ . Твердый белый гексафторофосфат диоксигенила представляет собой весьма неустойчивое соединение, медленно разлагающееся при  $-80^\circ$ <sup>111-113</sup>. При комнатной температуре  $O_2PF_6$  разлагается быстро



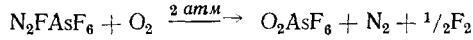
Вследствие низкой термической стабильности  $O_2PF_6$  не образуется при нагревании фтора, кислорода и  $PF_5$ <sup>41</sup>.

Реакция  $O_2PF_6$  с водой приводит к выделению кислорода, с двуокисью азота  $O_2PF_6$  взаимодействует по уравнению<sup>111</sup>:

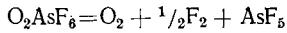


#### д. Гексафтороарсенат диоксигенила

Кроме уже перечисленных способов получения  $O_2AsF_6$  в работе<sup>16</sup> упоминается реакция гексафтороарсената фтордиазония с кислородом



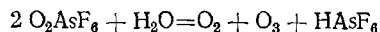
Гексафтороарсенат диоксигенила устойчив ниже  $100^\circ$  и быстро разлагается при  $130$ — $180^\circ$ <sup>111</sup>:



В масс-спектре пара над образцом твердого  $O_2AsF_6$  при давлении порядка  $10^{-6}$  мм рт. ст. и комнатной температуре зарегистрирован пик  $O_2^+$ <sup>111</sup>. Дебаеграммы  $O_2AsF_6$  и  $NOAsF_6$  показывают изоморфизм этих

соединений, что подтверждает ионную структуру  $O_2^+AsF_6^-$ . Параметр кубической элементарной ячейки  $O_2AsF_6$   $a=8,00 \text{ \AA}^{111}$  или  $8,10 \text{ \AA}^{59}$ . ИК-спектр гексафтороарсената диоксигениила содержит единственную полосу поглощения  $705 \text{ cm}^{-1}$ , характерную для иона  $AsF_6^-$ <sup>41, 59, 111</sup>. В спектре КР твердого  $O_2AsF_6$ <sup>114</sup> активны колебания октаэдрического иона  $AsF_6^-$   $688, 574, 375 \text{ cm}^{-1}$  и колебание иона  $O_2^+, 1858 \text{ cm}^{-1}$ . В спектре ЭПР гексафтороарсената диоксигениила наблюдается синглетная линия с  $g$ -фактором  $1,9980^{59}$ .

Гидролиз  $O_2AsF_6$  выражается уравнением



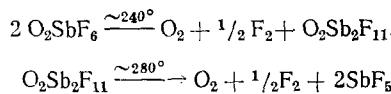
реакция с двуокисью азота дает соль нитрония<sup>111</sup>.

#### е. Фтороантимонаты диоксигениила

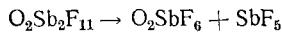
Реакцию между диоксидифторидом и  $SbF_5$  в общем случае нельзя описать уравнением  $O_2F_2 + \mathcal{E}F_5 = O_2\mathcal{E}F_6 + ^{1/2}F_2$  ( $\mathcal{E}=Sb$ ), справедливым для пентафторидов фосфора и мышьяка. В отличие от пентафторида мышьяка  $SbF_5$ —значительно ассоциированное вещество, содержащее фторные мостиковые связи. Хорошо известно существование полимерных (ди- и тримерных) фтороантимонатных анионов, например, в соединениях  $N_2F_3^+Sb_2F_{11}^{-115}$ ,  $ClO_2^+Sb_3F_{16}^{-116}$  (впрочем, пентафторид мышьяка также образует димерный ион  $As_2F_{11}^{-117}$ ). В мономерной форме  $SbF_5$  реагирует, по-видимому, при повышенной температуре<sup>41</sup>. Состав продукта низкотемпературной реакции диоксидифторида и пентафторида сурьмы скорее соответствует составу соединения  $O_2Sb_2F_{11}$ , чем  $O_2SbF_6$ <sup>118</sup>. Авторы ранней работы<sup>111</sup> синтезировали, вероятно,  $O_2Sb_2F_{11}$  из диоксидифторида и пентафторида сурьмы. Мало известно о взаимодействии трифторида сурьмы с диоксидифторидом, сообщается лишь, что  $O_2SbF_6$  не был получен реакцией  $SbF_3$  с  $O_2F_2$ <sup>16</sup>.

Гранецентрированная кубическая элементарная ячейка  $O_2SbF_6$ , по данным авторов<sup>41, 59</sup>, имеет  $a=10,13$  и  $10,30 \text{ \AA}$ , соответственно. В работе<sup>118</sup> для кубической решетки  $O_2SbF_6$  найдено  $a=5,07 \text{ \AA}$  ( $z=1$ ). Соединение  $O_2Sb_2F_{11}$  обычно рентгеноаморфно, некоторые образцы дают рентгенограмму с двумя интенсивными линиями ( $d=3,95$  и  $3,59 \text{ \AA}$ ), после плавления соли число линий возрастает<sup>118</sup>. В ИК-спектре  $O_2SbF_6$  имеется полоса  $\sim 669 \text{ cm}^{-1}$  аниона  $SbF_6^-$ <sup>41, 118</sup>. Фтороантимонат  $O_2Sb_2F_{11}$  поглощает при  $492, 665-715 \text{ cm}^{-1}$ , предполагается, что поглощение  $492 \text{ cm}^{-1}$  вызвано колебаниями мостиковой связи  $Sb-F-Sb$ <sup>118</sup>. Колебание  $O_2^+$  наблюдается в спектре КР твердого  $O_2SbF_6$  при  $1862 \text{ cm}^{-1}$  или при  $1860 \text{ cm}^{-1}$  для раствора  $O_2SbF_6$  в  $SbF_5$ <sup>114</sup>. Магнитная восприимчивость  $O_2SbF_6$  измерена в интервале температур  $80-333^\circ\text{K}$ <sup>119</sup>. Эффективный магнитный момент при комнатной температуре равен  $1,65 \mu_B$ .

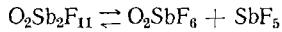
Фтороантимонаты диоксигениила изучены методом ДТА<sup>118</sup>. Эндотермический эффект на термограмме  $O_2Sb_2F_{11}$  при  $180-185^\circ$  соответствует плавлению вещества, быстрое разложение начинается выше  $260^\circ$ . На термограмме  $O_2SbF_6$  наблюдаются три эндотермических эффекта: при  $160-165^\circ$  (полиморфное превращение),  $240-245^\circ$  (разложение) и  $\sim 280^\circ$ . Двухстадийный процесс распада  $O_2SbF_6$  описывается схемой



Таким образом, фтороантимонаты диоксигенила заметно превосходят по термической стабильности фторофосфат и фтороарсенат диоксигенила. При нагревании в вакууме выше  $130^\circ$   $O_2Sb_2F_{11}$  превращается в  $O_2SbF_6$ :



Нагреванием смеси  $O_2SbF_6$  и пентафторида сурьмы при  $180$ — $200^\circ$  можно получить  $O_2Sb_2F_{11}$ , т. е. существует равновесие



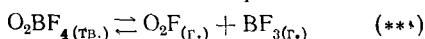
практически полностью смещено влево при комнатной температуре<sup>118</sup>.

### 3. Тетрафтороборат диоксигенила

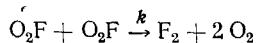
Тетрафтороборат диоксигенила получен, по-видимому, в 1960 г. из трифторида бора, кислорода и фтора в тлеющем разряде<sup>16</sup>. В 1964 г. описан синтез  $O_2BF_4$  по реакции диоксидифторида с трифторидом бора при  $-126^\circ$ <sup>112</sup>. Впоследствии<sup>83, 92</sup> изучена реакция  $O_4F_2$  с  $BF_3$ :  $\frac{1}{2} O_4F_2 + BF_3 = O_2BF_4$ . Авторы работы<sup>92</sup> установили, что  $O_4F_2$  при  $-138^\circ$  реагирует с  $BF_3$  значительно быстрее, чем  $O_2F_2$  при  $-126^\circ$ . Различие в скорости реакций вполне объяснимо:  $O_4F_2$ , видимо, легче диссоциирует на радикалы  $O_2F$ , чем  $O_2F_2$ , впрочем, это различие не принципиально, так как, по данным<sup>58</sup>, реакция нескольких миллимоляй  $BF_3$  с диоксидифторидом при  $-126^\circ$  заканчивается в течение 10 мин., что сравнимо со скоростью взаимодействия  $O_4F_2$  с  $BF_3$ <sup>92</sup>. Из работы<sup>58</sup> известно, что  $O_2BF_4$  образуется при действии тормозного излучения с энергией 3 Мэв на смесь  $BF_3$ ,  $O_2$  и  $F_2$ , находящуюся при  $-196^\circ$  в сапфировом реакторе.

Дебаеграммы  $O_2BF_4$  и  $NOBF_4$  показывают, что эти соединения изоморфны. Ромбическая элементарная ячейка  $O_2BF_4$  имеет параметры  $a=8,77$ ;  $b=5,58$  и  $c=7,05$  Å<sup>58</sup>. Эффективный магнитный момент  $O_2BF_4$  составляет  $1,7$  μ<sub>B</sub><sup>120</sup>. Неспаренный электрон катиона обнаружен по спектру ЭПР<sup>58, 112</sup>. В ИК-спектре<sup>121</sup>  $O_2BF_4$ , снятом при  $-196^\circ$ , зарегистрированы колебания иона  $BF_4^-$  ( $cm^{-1}$ ): 769 ( $v_1$ ), 374, 362 ( $v_2$ ), широкая полоса 1200—900 ( $v_3$ ) и 532, 518 ( $v_4$ ). Колебания  $v_1$  и  $v_2$  свободного тетраэдрического ( $T_d$ ) иона  $BF_4^-$  в ИК-спектре неактивны. Появление этих частот в спектре  $O_2BF_4$  объясняется понижением симметрии иона  $BF_4^-$ . Колебание  $O_2^+$  дает слабый дублет в ИК-спектре  $O_2BF_4$  при  $1868$ ,  $1866$   $cm^{-1}$ . Замещение изотопа  $^{16}O$  изотопом  $^{18}O$  приводит к сдвигу дублета до  $1764$ ,  $1762$   $cm^{-1}$ . Расщепление полосы  $O_2^+$  вызвано межионными взаимодействиями в элементарной ячейке кристалла. Частоты колебаний иона  $O_2^+$  в диоксигенильных соединениях близки к таковой для свободного иона, равной  $1876$   $cm^{-1}$ , что подтверждает существование  $O_2^+$  в солях.

Реакции образования и распада  $O_2BF_4$  исследованы методом меченых атомов<sup>92</sup> с применением радиоактивного  $^{18}F$ . Соль медленно разлагается при  $0^\circ$  и сравнительно быстро — при комнатной температуре. Образцы  $O_2BF_4$ , полностью разлагающиеся за несколько часов в «динамическом» вакууме, распадаются лишь частично в запаянном сосуде в течение недель<sup>92</sup>. Такое поведение объясняется равновесием



Трифторид бора подавляет диссоциацию  $O_2BF_4$ . Фтор и кислород при распаде  $O_2BF_4$  образуются по бимолекулярной реакции



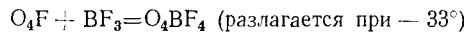
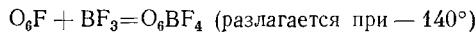
В исследованной температурной области 0—32° распад  $O_2BF_4$  описывается уравнением<sup>92</sup>

$$dp_{BF_3}/dt = kK^2/p_{BF_3}^2,$$

где  $K$  — константа равновесия (\*\*\*) .

Подобно уже рассмотренным диоксигениильным солям  $O_2BF_4$  реагирует с двуокисью азота и гидролизуется с выделением озона<sup>112</sup>. Тетрафторборат диоксигенила энергично взаимодействует с органическими растворителями, однако без реакции растворяется в дициане при —25°<sup>58</sup>. Некоторые химические свойства  $O_2BF_4$  известны из работы<sup>122</sup>. При взаимодействии  $O_2BF_4$  с веществами, ионизационный потенциал которых ниже, чем у кислорода, происходит восстановление  $O_2^+$  и образуется фтороборат с другим катионом. Если образовавшийся фтороборат неустойчив, то выделяются  $BF_3$  и фтор, т. е.  $O_2BF_4$  может быть фторирующим агентом. Например,  $O_2BF_4$  гладко реагирует при —25° с четыреххлористым углеродом, образуя  $CFCl_3$  и  $CF_2Cl_2$ . По реакции  $O_2BF_4$  с гексафторбензолом образуется смесь фторуглеродов, насыщенные перфторуглероды с  $O_2BF_4$  не реагируют. Сопровождающаяся выделением  $O_2$  реакция  $O_2BF_4$  с ксеноном протекает быстро при —96°, предполагается, что при этом образуется  $XeBF_4$ . При взаимодействии  $O_2BF_4$  с  $ClO_2$ ,  $Cl_2$  или  $ClF_3$  выделяется кислород. Реакцией  $O_2BF_4$  с  $ClO_2$  получен тетрафторборат хлорила.

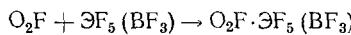
В результате реакции  $BF_3$  со смесью фторидов кислорода, полученной радиолизом  $F_2$  и  $O_2$ , кроме  $O_2BF_4$ , по-видимому, образуются неустойчивые  $O_6BF_4$  и  $O_4BF_4$ <sup>58</sup>:



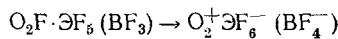
Однако надежные доказательства существования этих интересных соединений пока не представлены.

\* \* \*

Диоксигениильные фторокомплексы образуют немногие высшие фториды элементов:  $BF_3$ ,  $PF_5$ ,  $AsF_5$ ,  $SbF_5$ ,  $BiF_5$ ,  $PtF_6$  и, возможно,  $SnF_4$ <sup>123</sup>, а также  $VF_5$ <sup>124</sup>. Стабилизация катиона  $O_2^+$ , т. е. сдвиг вправо равновесия  $O_2 + X \rightleftharpoons O_2^+ + X^-$ , существенно зависит от природы X. Сильнейший акцептор электронов — гексафторид платины — легко окисляет молекулярный кислород. Кислоты Льюиса  $BF_3$  и  $\text{ЭF}_5$  не реагируют с молекулярным кислородом, однако вступают в реакцию с радикалами  $O_2F$ , своего рода «заготовкой», в которой содержится «почти» молекулярный кислород, т. е. два атома О, связанные между собой почти столь же прочно, как в молекуле  $O_2$ :



На этой стадии реакции, видимо, увеличивается поляризация связи O—F, а тенденция к образованию стабильного тетра- или октаэдрического аниона вызывает переход F<sup>—</sup> в окружение центрального атома кислоты Льюиса:



Все известные диоксигениильные соли являются окислителями, химические свойства которых исследованы недостаточно подробно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Streng, Chem. Rev., **63**, 607 (1963).
2. J. J. Turner, Endeavour, **27**, 42 (1968).
3. P. Allamagny, Les fluorures d'oxygène. Gauthier-Villars, Paris, 1969.
4. N. Bartlett, D. H. Lohman, Proc. Chem. Soc., **1962**, 115.
5. N. Bartlett, Там же, **1962**, 218.
6. P. Lebeau, A. Damiens, C. r., **185**, 652 (1927).
7. R. A. Brown, J. J. Liggi, Am. пат. 3367744 (1968); C. A. **68**, 70763 (1968).
8. J. A. Donohue, W. A. Wilson, Am. пат. 3276981 (1961); C. A., **66**, 25495 (1967).
9. A. H. Borning, K. E. Pullen, Inorg. Chem., **8**, 1791 (1969).
10. R. C. King, G. T. Armstrong, J. Res. Natl. Bur. Std., **A72**, 113 (1968).
11. M. C. Lin, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7737 (1969).
12. A. R. Hilton, A. W. Jache, J. B. Beal, W. D. Henderson, R. J. Robinson, J. Chem. Phys., **34**, 1137 (1961).
13. L. Pierce, N. Di Cianni, R. H. Jackson, Там же, **38**, 730 (1963).
14. J. W. Nebgen, F. I. Metz, W. B. Rose, J. Mol. Spectry, **21**, 99 (1966).
15. Мьютертис, Таллок, В сб. Синтезы неорганических соединений, т. 2, «Мир», М., 1967.
16. E. W. Lawless, I. C. Smith, Inorganic high-energy oxidizers, M. Dekker, Inc., N. Y., 1968.
17. W. B. Fox, J. S. McKenzie, Am. пат. 3323866 (1967); C. A., **67**, 55778 (1967).
18. W. B. Fox, E. R. Eibeck, J. S. McKenzie, Am. пат. 3394998 (1968); РЖХим., **1969**, 19Л107.
19. R. Bougon, J. Isabey, P. Plurien, C. r., **271**, 1366 (1970).
20. R. P. Nielsen, C. D. Wagner, V. A. Campanile, J. N. Wilson Adv. Chem. Ser., **54**, 168 (1966).
21. L. V. Streng, A. G. Streng, Inorg. Chem., **4**, 1370 (1965).
22. L. V. Streng, A. G. Streng, Там же, **5**, 328 (1966).
23. R. E. Staricco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, Ztschr. phys. Chem., N. F., **39**, 337 (1963).
24. M. Rubinstein, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, Там же, **43**, 51 (1964).
25. J. B. Levy, B. K. W. Copeland, J. Phys. Chem., **69**, 3700 (1965).
26. R. Gatti, E. H. Staricco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, Angew. Chem., **75**, 137 (1963).
27. R. Gatti, E. H. Staricco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, An. Asoc. quim. argentina, **52**, 167 (1964); РЖХим., **1966**, 8Б681.
28. G. Franz, F. Neumayr, Inorg. Chem., **3**, 921 (1964).
29. I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. Raney, J. Phys. Chem., **72**, 2262 (1968).
30. A. Engelbrecht, E. Nachbaur, Ch. Pupp, Moratsh. Chem., **95**, 219 (1964).
31. R. F. Merritt, J. K. Ruff, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1392 (1964).
32. R. F. Merritt, J. K. Ruff, J. Org. Chem., **30**, 328 (1965).
33. J. K. Ruff, R. F. Merritt, Там же, **30**, 3968 (1965).
34. R. F. Merritt, Там же, **30**, 4367 (1965).
35. D. Soria, E. A. R. Staricco, E. H. Staricco, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 35 (1969).
36. L. R. Anderson, W. B. Fox, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4313 (1967).
37. P. G. Thompson, Там же, **89**, 4316 (1967).
38. I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. K. Raney, 5 Междунар. симп. по химии фтора, Тезисы докладов М., 1969.
39. L. R. Anderson, W. B. Fox, Inorg. Chem., **9**, 2182 (1970).
40. D. D. Des Marteau, Там же, **9**, 2179 (1970).
41. J. B. Beal, Ch. Pupp, W. E. White, Там же, **8**, 828 (1969).
42. R. Gatti, E. Staricco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, Ztschr. phys. Chem., N. F., **35**, 343 (1962).
43. L. Dauermaier, E. G. Salser, Y. A. Tajima, J. Phys. Chem., **71**, 3999 (1967).
44. T. J. Malone, H. A. McGee, Там же, **71**, 3060 (1967).
45. J. A. Blauer, W. C. Solomon, Там же, **72**, 2307 (1968).
46. W. C. Solomon, J. A. Blauer, F. C. Jaye, Там же, **72**, 2311 (1968).
47. J. Troc, H. Gg. Wagner, G. Weden, Ztschr. phys. Chem., N. F., **56**, 238 (1967).
48. H. Henrici, M. C. Lin, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **52**, 5834 (1970).
49. A. Arkell, R. R. Reinhard, L. P. Larson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1016 (1965).
50. A. Arkell, J. Phys. Chem., **73**, 3877 (1969).
51. В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, А. П. Дементьев, А. Б. Налбандян, О. М. Саркисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1438.
52. A. G. Streng, L. V. Streng, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 107, (1966).
53. O. Ruff, W. Menzel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **211**, 204 (1933).
54. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1277 (1959).
55. A. V. Grosse, A. G. Streng, A. D. Kirshenbaum, Там же, **83**, 1004 (1961).

56. A. G. Streng, A. V. Grosse, Там же, **88**, 169 (1966).  
 57. O. Ruff, Ju. Zender, Ber., **42**, 1037 (1909).  
 58. C. T. Goetschel, V. A. Campanile, C. D. Wagner, J. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4702 (1969).  
 59. J. Shamir, J. Binemboum, Inorg. chim. acta, **2**, 37 (1968).  
 60. J. B. Levy, B. K. W. Copeland, J. Phys. Chem., **72**, 3168 (1968).  
 61. O. Ruff, W. Menzel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **217**, 85 (1934).  
 62. A. D. Kirshenbaum, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **1**, 121 (1965).  
 63. E. H. Staricco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, Ztschr. phys. Chem., N. F., **31**, 385 (1962).  
 64. A. Arkell, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4057, (1965).  
 65. R. D. Spratley, J. J. Turner, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **44**, 2063 (1966).  
 66. И. В. Никитин, В. Я. Родоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1464.  
 67. H. J. Schumacher, P. Frisch, Ztschr. phys. Chem., **B37** (L), 1, (1937).  
 68. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауера, ИЛ, М., 1956.  
 69. W. Maya, Ам. пат. 3320147 (1967); C. A., **67**, 55830 (1967).  
 70. K. R. Loos, C. T. Goetschel, V. A. Campanile, Chem. Commun., **1968**, 1633.  
 71. A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, J. Chem. Phys., **35**, 1440 (1961).  
 72. T. J. Malone, H. A. McGee, J. Phys. Chem., **69**, 4338 (1965).  
 73. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, J. G. Aston, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6398 (1959).  
 74. R. H. Jackson, J. Chem. Soc., **1962**, 4585.  
 75. L. Pedersen, J. Mol. Structure, **3**, 510 (1969).  
 76. K. R. Loos, C. T. Goetschel, V. A. Campanile, J. Chem. Phys., **52**, 4418 (1970).  
 77. P. H. Kasai, A. D. Kirshenbaum, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3069 (1965).  
 78. F. E. Welsh, F. I. Metz, W. B. Rose, J. Mol. Spectry, **21**, 249 (1966).  
 79. N. J. Lawrence, J. S. Ogden, J. J. Turner, Chem. Commun., **1966**, 102.  
 80. I. J. Solomon, J. K. Raney, A. J. Kacmarek, R. G. Maguire, G. A. Noble, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2015 (1967).  
 81. J. W. Nebgen, F. I. Metz, W. B. Rose, Там же, **89**, 3118 (1967).  
 82. N. J. Lawrence, J. S. Ogden, J. J. Turner, J. Chem. Soc., **1968A**, 3100.  
 83. I. J. Solomon, J. N. Keith, A. J. Kacmarek, J. K. Raney, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5408 (1968).  
 84. P. Frisch, H. J. Schumacher, Ztschr. Electrochem., **43**, 807 (1937).  
 85. H. J. Schumacher, Trans. Electrochem. Soc., **71**, 409 (1937).  
 86. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», М., 1971, стр. 203.  
 87. P. N. Noble, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **44**, 3641 (1966).  
 88. J. L. Gole, E. F. Hayes, Int. J. Quant. Chem., **IIS**, 519 (1970).  
 89. L. Pierce, R. Jackson, N. DiCianni, J. Chem. Phys., **35**, 2240 (1961).  
 90. T. J. Malone, H. A. McGee, J. Phys. Chem., **70**, 316 (1966).  
 91. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., **44**, 434 (1966).  
 92. J. N. Keith, I. J. Solomon, I. Sheft, H. H. Hyman, Inorg. Chem., **7**, 230 (1968).  
 93. A. G. Streng, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1380 (1963).  
 94. A. V. Grosse, A. G. Streng, Ам. пат. 3320031 (1967); C. A., **67**, 75007 (1967).  
 95. A. G. Streng, A. V. Grosse, Adv. Chem. Ser., **36**, 159 (1963).  
 96. A. V. Grosse, A. D. Streng, Ам. пат. 3285842 (1966); C. A., **66**, 39492 (1967).  
 97. A. V. Grosse, A. G. Streng, Ам. пат. 3341294 (1967); РЖХИМ., **1969**, 7П237.  
 98. S. I. Morrow, Ам. пат. 3377136 (1968); C. A., **68**, 106519 (1968).  
 99. S. I. Morrow, A. R. Young, Inorg. Chem., **4**, 759 (1965).  
 100. I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. Raney, Там же, **7**, 1221 (1968).  
 101. I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. M. McDonough, J. Chem. Eng. Data, **13**, 529 (1968).  
 102. I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. N. Keith, J. K. Raney, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6557 (1968).  
 103. S. Aoyama, S. Sakuraba, J. Chem. Soc. Japan, **59**, 1321 (1938); C. A., **33**, 1576 (1939).  
 104. A. G. Streng, Canad. J. Chem., **44**, 1476 (1966).  
 105. A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2434 (1966).  
 106. N. Bartlett, D. H. Lohman, J. Chem. Soc., **1962**, 5253  
 107. N. K. Jha. Диссертация. Diss. Abstr., (1966) B739.  
 108. N. Bartlett, Angew. Chem., Int. Ed., **7**, 433 (1968).  
 109. J. A. Ibers, W. C. Hamilton, J. Chem. Phys., **44**, 1748 (1966).  
 110. N. Bartlett, S. P. Beaton, Chem. Commun., **1966**, 167.  
 111. A. R. Young, T. Hirata, S. I. Morrow, J. Am. Chem. Soc., **86**, 20 (1964).  
 112. I. J. Solomon, R. J. Brabets, R. K. Uenishi, J. N. Keith, J. M. McDonough, Inorg. Chem., **3**, 457 (1964).

113. A. R. Young, T. Hirata, S. I. Mottow, Am. pat. 3385666 (1968); C. A., **69**, 20801 (1968).
114. J. Shamir, J. Binenboym, H. H. Claassen, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6223 (1968).
115. J. K. Ruff, Inorg. Chem., **5**, 1791 (1966).
116. А. И. Карелин, З. К. Никитина, Ю. Я. Харитонов, В. Я. Росоловский, Ж. неорг. химии, **15**, 941 (1970).
117. P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hulme, D. A. Humphreys, J. Chem. Soc., **1971A**, 341.
118. З. К. Никитина, В. Я. Росоловский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2173.
119. В. И. Белова, В. Я. Росоловский, З. К. Никитина, Ж. неорг. химии, **16**, 1457 (1971).
120. В. И. Белова, Я. К. Сыркин, Д. В. Бантов, В. Ф. Суховерхов, Там же, **13**, 1457 (1968).
121. K. R. Loos, V. A. Campanile, C. T. Goetschel, Spectrochim. Acta, **26A**, 365 (1970).
122. C. T. Goetschel, V. A. Campanile, C. D. Wagner, J. N. Wilson, Amer. Chem. Soc., Prepr., **12**, 98 (1968); C. A., **71**, 119173 (1969).
123. Д. В. Бантов, В. Ф. Суховерхов, Ю. Н. Михайлов, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, **1968**, № 2, вып. I, 84.
124. I. J. Solomon, U. S. Govt, Res. Develop. Rep., **69**, (8), 62 (1969); C. A., **71**, 18410 (1969).

Институт новых химических проблем АН СССР  
Черноголовка, Московской обл.