

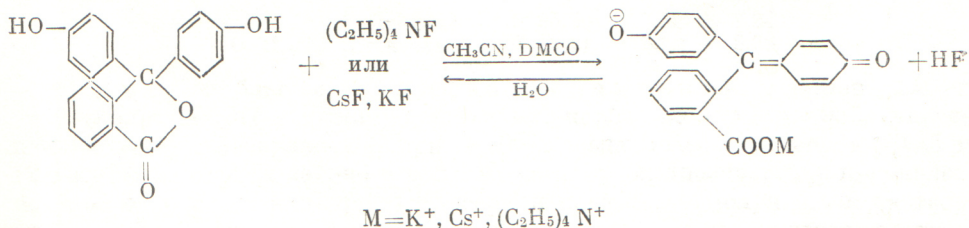
И. Н. РОЖКОВ, академик И. Л. КНУНЯЦ

ИОННЫЕ ФТОРИДЫ КАК СИЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ. СВОЙСТВА ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА КАК ОЧЕНЬ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

Общеизвестно, что фтористый водород является одной из сильнейших минеральных кислот (функция кислотности по Гаммету H^0 10,25⁽¹⁾). Свойства ионных фторидов (энергия кристаллической решетки, температуры плавления и кипения, нейтральная реакция в воде и др.) хорошо согласуются со свойствами нейтральных солей, образованных при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями.

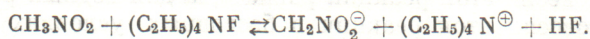
Однако в 1947 г. один из нас совместно с О. В. Кильдишевой и Э. Г. Быховской обнаружил, что фтористый калий отщепляет HCl от этиленхлоргидрина и хлористого борнила с образованием соответственно окиси этилена и камфена, и таким образом KF является своеобразным щелочным агентом⁽²⁾. В 1948 г. А. Н. Несмеянов показал каталитические свойства KF как основания при декарбоксилировании трихлоруксусной кислоты и привел пример галоформного распада с помощью KF⁽³⁾. Позднее выполнен ряд работ по катализу фтористым калием в реакциях Кневенагеля, Михаэля и др.⁽⁴⁾. Отщепление элементов галоидоводорода от насыщенных соединений при действии KF может приводить не только к образованию олефинов, но и к синтезу производных циклопропана и генерации карбенов⁽⁵⁻⁷⁾. Основные свойства фторидов определяются характером растворителя⁽⁸⁾. При отсутствии водородных связей нуклеофильная активность анионов галоидов резко возрастает. Определенная в этих условиях Паркером⁽⁸⁾ нуклеофильная активность F^- мало отличается от активности других галоид-анионов. Тем не менее, по данным Миллера⁽⁹⁾, анион фтора обладает намного более высокой реакционной способностью как нуклеофил по сравнению с Cl^- и Br^- .

В настоящей работе мы показали, что в безводных апротонных органических растворителях фтористый водород — очень слабая кислота и, соответственно, ионные фториды — очень сильные основания. По силе воздействия на вещества, способные к отрыву протона, ионные фториды можно сравнить с магниевыми или даже литийорганическими соединениями. Так, ионные фториды в безводном диметилсульфоксиде, ацетонитриле или тетрагидрофуране окрашивают типичный щелочной индикатор фенолфталеин в интенсивный красно-фиолетовый цвет, обусловленный образованием соответствующего аниона. При добавлении незначительных количеств воды наблюдается мгновенное обесцвечивание растворов.



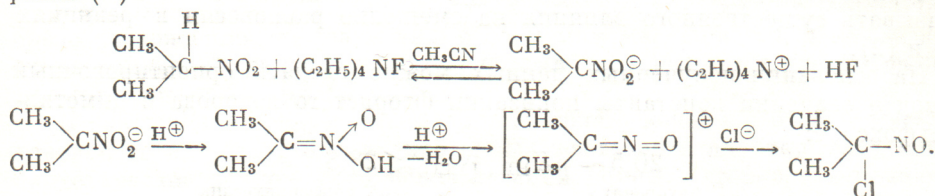
Фтористый водород в диметилсульфоксиде и ацетонитриле является более слабой кислотой, чем многие органические СН-кислоты, включая

даже углеводороды. Анион фтора может быть с успехом применен для генерирования соответствующих карбанионов. Например, при добавлении тетраэтиламмонийфторида к нитрометану образуется его анион, окисляющийся на гладкой платине при потенциале $E_{1/2} + 1,1$ в (относительно водного насыщенного каломельного электрода)

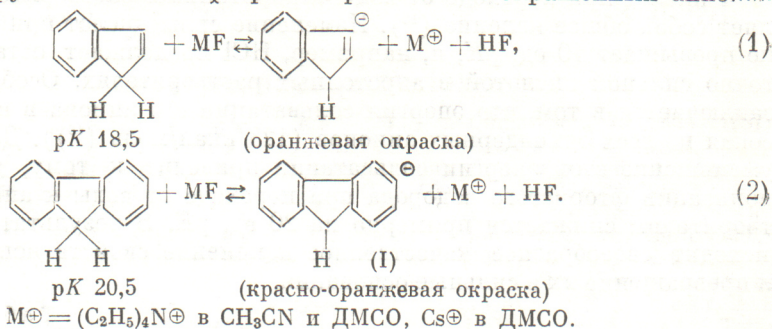


Недавно Осташинский показал образование анионов геминальных динитросоединений при действии KF в ацетонитриле. Однако при кислотности соединений ниже, чем у геминальных динитроалканов ($pK > 7$), образование соответствующих анионов не было установлено (4).

2-Нитропропан титруется в ацетонитриле тетраэтиламмонийфторидом с применением фенолфталеина в качестве индикатора. Появление красного окрашивания наблюдается после прибавления примерно одного эквивалента фторида. При действии на полученный раствор HCl образуется синий 2-хлор-2-нитропропан по схеме, аналогичной описанной нами ранее (10)



Углеводороды индиен и флуорен (pK_a 18,5 и 20,5 в диметилсульфоксиде (11)) реагирует с анионом фтора с образованием окрашенных анионов



Спектр поглощения образующегося красно-оранжевого аниона флуорена (I) обнаруживает характерные полосы с λ_{max} 368 мμ в ацетонитриле и λ_{max} 378 мμ в смеси ацетонитрил-тетрагидрофуран (12). Раствор аниона (I) устойчив длительное время в инертной атмосфере. В присутствии следов воздуха I, по-видимому, окисляется, и при этом окраска раствора быстро изменяется на зеленую и затем на синюю (λ_{max} 646 мμ в CH_3CN). При действии воды происходит обесцвечивание этого раствора. Совершенно аналогично взаимодействие флуорена с гидридом натрия в ацетонитриле: при действии воздуха на первоначально образующийся оранжевый раствор происходит быстрое изменение окраски на синюю (λ_{max} 646 мμ в CH_3CN).

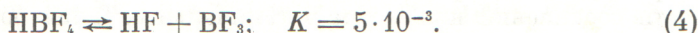
Трифенилметан, являющийся более слабой кислотой (pK 28,8 (11)), уже не образует окрашенного аниона в исследованных нами условиях. При высоких концентрациях аниона F^- в свежеперегнанном ДМСО трифенилметан дает лишь слабо-розовую окраску, которая может быть связана с появлением его аниона в очень малой концентрации. При длительном хранении в вакууме этот раствор окрашивается в ярко-желтый цвет.

При оценке положения равновесия в реакциях фторидов с инденом (1) и флуореном (2) следует учесть, что выделяющийся фтористый водород может связываться избытком MF с образованием бифторида MHF_2 . Ко-

нечная равновесная концентрация HF при этом будет зависеть от диссоциации бифторида по реакции (3)



Константа равновесия этой реакции равна 0,19 для водных растворов (13). Данные о равновесии этой реакции в безводных условиях отсутствуют. Однако определены константы диссоциации для более сильных акцепторов фтористого водорода (14)



Энергия образования бифторид-аниона составляет 27 ккал/моль и значительно уступает энергии образования аниона BF_4^- (70 ккал/моль) (13, 14). На основании этого можно сделать вывод, что константа равновесия реакции (3) будет значительно выше соответствующей константы реакции (4). Таким образом, при сопоставимых концентрациях индикатора и фторида порядка 10^{-3} M гонокъюгация HF по уравнению (3) не будет оказывать существенного влияния на смещение равновесия в реакциях (1) и (2).

На основании полученных данных можно сделать ориентировочный вывод о значении константы ионизации фтористого водорода в диметилсульфоксиде:

$$20,5 \sim pK_{\text{HF}} (\text{ДМСО}) < 28,8$$

(pK флуорена) (pK трифенилметана)

Снижение констант ионизации как органических, так и неорганических кислот при переходе от воды к апротонным растворителям представляет собой общее явление (15). Изменение силы кислот при этом переходе не превышает 10 ед. pK, и, например, HCl продолжает оставаться достаточно сильной кислотой в апротонных растворителях. Особенность фтора заключается в том, что энергия сольватации его аниона в воде самая высокая из всех одноядерных анионов (123 ккал/моль (16)). Даже частичное уменьшение этой энергии сольватации приводит к тому, что константа ионизации фтористого водорода при переходе от воды к апротонным растворителям снижается примерно на 20 ед. pK. В результате этого и происходит своеобразное качественное изменение свойств ионных фторидов и превращение их в сильные основания.

Таблица 1

Изменение свободной энергии* для диссоциации молекул
H—X (ккал/моль)

Процесс	H—F	H—Cl	H—OH	H—NH ₂	H—CH ₃	H—C(C ₆ H ₅) ₃
NX = N + X	135	103	119	105	103	80
H = H ⁺ + e	315	315	315	315	315	315
X + e = X ⁻	-83	-88	-40	-28	-25	-48
NX = H ⁺ + X ⁻	367	330	394	392	393	347

* Используются сопоставимые данные (17).

Следует отметить, что в случае аниона F^- присутствие воды даже в небольших количествах приобретает особое значение. Мы использовали в качестве осушающих реагентов для растворителей пятиокись фосфора и гидрид кальция. Фториды цезия и калия высушивались в вакууме (10^{-3} мм) при 200°. Тетраэтиламмонийфторид даже при длительном высушивании в вакууме, по данным элементарного анализа, все же содержал около 2 мол. воды. Вполне вероятно, что использование реагентов с меньшим содержанием воды и протоно-донорных примесей приведет к

более высоким значениям pK для фтористого водорода. Естественно, что полностью устранить влияние сольватационного фактора на процесс диссоциации кислот в растворах невозможно. Поскольку значение энергии сольватации диметилсульфоксидом и ацетонитрилом неизвестно, нам показалось интересным оценить «возможности» аниона фтора в таких условиях, когда сольватация полностью отсутствует, т. е. в вакууме. Мерой для сопоставления силы кислот в этом случае может служить изменение суммарной свободной энергии процесса ионизации $\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{нх}}$, где $K_{\text{нх}}$ — константа ионизации кислоты.

На основании данных табл. 1 можно считать, что $pK_{\text{нф}}$ в вакууме будет существенно ниже по сравнению с водой, аммиаком и метаном. Соответственно анион фтора — более слабое основание, чем анионы OH^\ominus , NH_2^\ominus и CH_3^\ominus . Весьма вероятно, что анион фтора в любых растворителях будет наиболее сольватированным из перечисленных выше анионов. В результате разница в основности между OH^\ominus , NH_2^\ominus и CH_3^\ominus , с одной стороны, и анионом F^\ominus — с другой, должна еще более возрасти по сравнению с вакуумом. В наибольшей степени это наблюдается в воде. В апротонной среде расхождение по сравнению с вакуумом уменьшается, и взаимодействие аниона F^\ominus даже с такими слабыми СН-кислотами как трифенилметан становится вероятным.

В заключение следует отметить, что обнаруженная особенно высокая основность аниона фтора в апротонных растворителях открывает новые синтетические возможности использования ионных фторидов в реакциях даже очень слабых СН-кислот, протекающих с участием карбанионов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Нуман, М. Kilpatrick, J. Kats, J. Am. Chem. Soc., 79, 3668 (1957).
² И. Л. Кнулянец, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН, 57, 49 (1947).
³ А. Н. Несмеянов, К. А. Печерская, Г. Я. Урецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 240.
⁴ L. Rand et al., J. Org. Chem., 25, 1837 (1960); 27, 1034, 3505 (1962); 31, 1272 (1966); Н. Baba, Н. Midorikawa, S. Ayoama, J. Sci. Res. Inst. (Tokyo), 52, 99 (1958); E. Le Coff, J. Am. Chem. Soc., 84, 3975 (1962); A. Ostaszynski, J. Wielgat, Tetrahedron, 25, 1929 (1969); C. A. Bunton, J. H. Fender, J. Org. Chem., 31, 2307 (1966); В. М. Власов, Г. Г. Якобсон, ЖОХ, 39, 2071 (1969).
⁵ J. T. Maunard, J. Org. Chem., 28, 112 (1963).
⁶ R. E. Dear, E. E. Gilbert, J. Org. Chem., 33, 1691 (1968).
⁷ J. Nayami, N. Ono, A. Kaji, Tetrahedron Letters, № 11, 1385 (1968); № 31, 2727 (1970).
⁸ A. J. Parker, J. Chem. Soc., 1961, 1328; R. Vartsch, J. Org. Chem., 35, 1023 (1970); Б. Чубар, Усп. хим., 34, № 7, 1227 (1965).
⁹ W. T. Miller, J. H. Fried, H. Goldwhite, J. Am. Chem. Soc., 82, 3091 (1960).
¹⁰ И. Л. Кнулянец, А. В. Фокин и др., ДАН, 146, 1088 (1962); И. Л. Кнулянец, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2411.
¹¹ С. D. Ritchie, R. E. Uschold, J. Am. Chem. Soc., 89, 1721 (1967).
¹² T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., 88, 307 (1966).
¹³ Дж. Саймонс, Фтор и его соединения, 1, ИЛ, 1953, стр. 181, 216.
¹⁴ Н. Н. Нуман, L. A. Quartermain et al., J. Phys. Chem., 65, 123 (1961); Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, 2, М., 1969, стр. 30; E. F. Westrum, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 71, 1940 (1949); И. Г. Рысс, Химия фтора и его органических соединений, М., 1956, стр. 441.
¹⁵ В. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 1911 (1966); Д. Крам, Основы химии карбанионов, М., 1967.
¹⁶ W. A. Sheppard, Organic Fluorine Chemistry, N. Y., 1969, p. 15.
¹⁷ В. И. Веденев, Л. В. Гурвич и др., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, 1962.