

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ,
В. А. ЛОПЫРЕВ, Л. И. ПОПОВА, Г. П. ТАТАУРОВ,
Л. К. ВОРОНОВА, Н. В. ИГНАТЬЕВ, К. Л. БЯЛКОВСКИЙ

КИСЛОТНОСТЬ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ-2,3,5,6-ТЕТРАФТОРФЕНОЛА

Механизм передачи влияния заместителей через перфторфениленовое ядро имеет существенное значение для объяснения специфической реакционной способности и физических свойств полифторированных ароматических соединений. Однако количественные данные по этому поводу практически отсутствуют. Для решения указанной проблемы нами предпринято исследование кислотно-основных свойств 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола — $4X-C_6F_4OH$, полученных известными методами (¹⁻⁷). Имеющиеся сведения о кислотности пентафторфенола (^{8, 9}) нельзя считать достаточно точными, так как при ее определении за pK_a принято значение pH в точке полунейтрализации. Ввиду того, что некоторые из изученных фенолов плохо растворимы в воде, исследовались их растворы в 50% этаноле. Приведенные в табл. 1 смешанные константы ионизации 4-замещенных-

Таблица 1
Значения pK_a 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола
 $4X-C_6F_4-OH$ при разной температуре

X	σ	288° К	293° К	298° К	308° К	318° К
H	0	6,52	6,47	6,44	6,38	6,32
Cl	0,227	5,76	5,73	5,71	5,67	5,62
F	0,062	6,17	6,12	6,10	6,04	6,02
CF ₃ O	0,260 (¹⁵)	5,46	5,45	5,42	5,40	5,37
CH ₃ O	-0,268	6,74	6,70	6,67	6,62	6,56
HOOC *	0	6,33	6,29	6,28	6,23	6,19
CH ₃ OOC	0,636	4,51	4,50	4,49	4,49	4,47

* Так как при $X=HOOC$ диссоциации карбоксильной группы отвечает значение $pK_a=3,43$ (при 298° К), при расчетах использовалось значение σ -группы COO^- .

2,3,5,6-тетрафторфенола показывают, что эти соединения являются более сильными кислотами, чем их нефторированные аналоги ($4XC_6H_4OH$). Электронодонорные заместители, как и следовало ожидать, понижают кислотность соединений, в то время как электроноакцепторные — ее повышают. Меньшая кислотность пентафторфенола чем 4-хлор-2,3,5,6-тетрафторфенола указывает, что преимущественное влияние на подвижность фенольного водорода оказывает эффект сопряжения, а не индукционный эффект заместителя X. Это обусловлено тем, что сильно электроотрицательный атом фтора, связанный с системой сопряженных связей, проявляет себя как донор электронов, очевидно, за счет $p-\pi$ -сопряжения (¹⁰).

Пересчет смешанных констант ионизации в термодинамические (^{11, 12}) показывает, что различие между ними не превышает среднюю ошибку определения (0,04 ед. pH), поэтому для дальнейших расчетов использовались значения pK_a , приведенных в табл. 1. Для всех исследованных фенолов зависимость $\lg K$ от T^{-1} практически является линейной (коэффициент корреляции $r=0,98$). Поэтому изменение энтальпии процесса ионизации фено-

лов может быть определено по формуле

$$\Delta H = -2,303 Rb, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, b — угловой коэффициент. Линейный характер зависимости между величинами ΔH и pK_a ($r=0,95$ при 293° K) показывает, что все изученные фенолы типа $4\text{-X-C}_6\text{F}_4\text{OH}$ могут быть отнесены к одной серии. Определенное по формуле

$$\beta = \alpha / (2,203 + \alpha \cdot T^{-1}), \quad (2)$$

где α — угловой коэффициент зависимости $\Delta H = f(pK_b)$, значение изоравновесной температуры β равно 615° K . Величина β не имеет физического смысла и, следовательно обращение механизма реакции ионизации фторированных фенолов не может иметь места. Термодинамические параметры процесса ионизации 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола определенные по формулам (1), (3), (4):

$$\Delta G^0 = -2,303 RT \lg K, \quad (3)$$

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G^0, \quad (4)$$

где ΔG^0 — изменение свободной энергии, ΔS — изменение энтропии, свидетельствуют, что природа заместителя X , находящегося в паразположении к гидроксильной группе влияет не только на энтальпию, но и на энтропию ионизации, причем величина изменения изобарноизотермического потенциала убывает с увеличением электроотрицательности заместителя X .

Корреляция полученных значений с нуклеофильными константами заместителей $X-\sigma^-$ (табл. 2) показывает, что уравнение Гаммета удовлетво-

Таблица 2

Значение параметров уравнения Гаммета ($pK_a = pK_a^0 - \rho\sigma^-$) для 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола при $288-318^\circ \text{ K}$ $4\text{-X} - \text{C}_6\text{F}_4 - \text{OH}$

$T, ^\circ \text{ K}$	pK^0	ρ	r	s
288	$6,27 \pm 0,03$	$2,6 \pm 0,3$	0,973	0,194
293	$6,23 \pm 0,02$	$2,6 \pm 0,2$	0,979	0,168
298	$6,21 \pm 0,02$	$2,6 \pm 0,2$	0,978	0,168
308	$6,16 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,2$	0,978	0,171
318	$6,12 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,2$	0,980	0,154

рительно описывает влияние рассмотренных заместителей на кислотность 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола в изученном интервале температур. Это вполне закономерно, поскольку в данной серии имеет место изоравновесное соотношение (¹³, ¹⁴). Зависимость реакционной константы ρ от температуры может быть выражена уравнением:

$$\rho = 0,812(1 + 645/T). \quad (5)$$

Известно (14), что кислотность 4-замещенных фенола, $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{OH}$, в 50% этаноле описывается уравнением:

$$pK_a = 11,563 + 2,545 \sigma^-. \quad (6)$$

Сопоставление значений ρ в уравнении (6) ($\rho' = 2,545$) и в соответствующем уравнении для 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола при 293° K ($\rho = 2,6$) (табл. 2) показывает, что передача электронного влияния заместителей через 1,4-фениленовую и 1,4-тетрафторфениленовую группы оказывается практически одинаковой ($\gamma = \rho/\rho' = 1,02$). Это показывает, что симметричное замещение ароматического ядра даже такими сильно электроотрицательными заместителями, как атомы фтора, практически не

изменяет его электронной проводимости. Из двух вышеуказанных уравнений следует, что

$$pK_a^{4-XC_6F_4OH} = pK_a^{4-XC_6H_4OH} - 5,52,$$

т. е. что константы ионизации всех 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола на 5,52 единиц pK_a выше, чем у соответствующих производных фенолов.

Линейная зависимость pK_a^0 от T^{-1} позволяют аналитически выразить связь между константами кислотности 4-замещенных-2,3,5,6-тетрафторфенола и нуклеофильными константами заместителей $X-\sigma^-$ и температурой:

$$pK_a = 4,643(1 + 100,6/T) - 0,812(1 + 645/T).$$

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
4 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. A. Wall, W. I. Pummer et al., J. Res. Bur. Stand., v. 67A, 481 (1963). ² G. M. Brooke, E. S. Forbes et al., J. Chem. Soc., 1965, 2088. ³ Г. П. Татауров, Л. Н. Пушкина и др., ЖОХ, т. 37, 676 (1967). ⁴ J. M. Birchall, R. N. Hasreldine, J. Chem. Soc., 1959, 13. ⁵ C. Tamborski, E. I. Soloski, J. Org. Chem., v. 31, 746 (1966). ⁶ D. I. Alsop, I. Burdon, S. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1962, 1801. ⁷ В. И. Высочин, В. А. Барзах, Н. В. Ворожцов, ЖОХ, т. 39, 1607 (1969). ⁸ E. S. Forbes, M. Stacey et al., J. Chem. Soc., 1959, 2019. ⁹ О. Палега, Усп. хим., т. 40, 855 (1971). ¹⁰ У. Шепард, К. Шарпс, Органическая химия фтора, М., «Мир», 1972, стр. 13. ¹¹ А. Альберт, Е. Сержант, Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л., «Химия», 1964, стр. 32. ¹² В. В. Синев, Канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1966, стр. 39. ¹³ Ю. А. Жданов, В. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростовск. ун-в., 1966, стр. 70. ¹⁴ Н. Н. Joffe, Chem. Rev., v. 53, 191 (1953). ¹⁵ J. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 1314 (1963).