

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

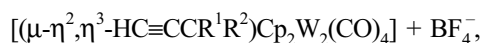
ВЕЛИЧИНЫ pK_{R^+} МЕТАЛЛ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
КАРБОКАТИОНОВ РЯДА ДИВОЛЬФРАМА

И.В. Баринов, К.П. Бутин, П.С. Коротеев

(кафедра органической химии)

Величины pK_{R^+} для $[(m-h^2, h^3-HC\equiv CCR^1R^2)Cp_2W_2(CO)_4]^+$ – металл-стабилизированных карбокатионов, содержащих первичный ($R^1 = R^2 = H$), вторичный ($R^1 = H, R^2 = Me$) и третичный ($R^1 = R^2 = Me$) координированный пропаргильный катион, измерены в 50%-м водном ацетонитриле. Стабильность катионов возрастает от третичного к первичному.

До настоящего времени не проводилось систематического изучения влияния природы металла на термодинамическую стабильность металл-стабилизированных карбокатионов с различным типом карбокатионного центра. Мы хотим сообщить предварительные результаты измерений величин pK_{R^+} металл-стабилизированных карбокатионов ряда дивольфрама



где $R^1 = R^2 = H$ (**1a**); $R^1 = H, R^2 = Me$ (**2a**); $R^1 = R^2 = Me$ (**3a**), а $\mu-\eta^2, \eta^3-(HC\equiv CCR^1R^2)$ – первичный, вторичный и третичный координированные пропаргильные катионы соответственно. Эти результаты вместе с опубликованными недавно данными для аналогичных карбокатионов ряда димолибдена [1] могут составить основу подобного рассмотрения.

Величины pK_{R^+} катионов ряда дивольфрама, определенные потенциометрическим методом в 50%-м водном растворе MeCN при 20° (в тех же условиях, которые использовались для определения pK_{R^+} димолибденовых карбокатионов [1]), приведены в таблице.

Величины pK_{R^+} металл-стабилизированных карбокатионов
ряда дивольфрама и димолибдена
 $[(\mu-\eta^2, \eta^3-HC\equiv CCR^1R^2)Cp_2M_2(CO)_4]^+$

R^1, R^2 в $[(\mu-\eta^2, \eta^3-HC\equiv CCR^1R^2)$	M = W	M = Mo
$R^1 = R^2 = H$ (первичный)	5.53±0.05 (1a)	4.81±0.06 (1b)
$R^1 = H, R^2 = Me$ (вторичный)	4.97±0.05 (2a)	3.81±0.04 (2b)
$R^1 = Me, R^2 = Me$ (третичный)	4.25±0.04 (3a)	3.12±0.06 (3b)

Стабильность дивольфрамовых катионов монотонно возрастает от третичного к первичному. Ряд катионов **1a-3a** – это второй ряд металл-стабилизированных карбокатионов, для которых наблюдается уменьшение стабильности от первичного к третичному. Ранее подобное «аномальное» поведение наблюдали только для аналогичных катионов ряда димолибдена [1]. Все катионы ряда дивольфрама стабильнее своих димолибденовых аналогов, как следует из данных, приведенных в таблице.

В ряду катионов дивольфрама молекулярная структура известна только для третичного катиона **3a** [2]. Разность расстояний W–C+ в этом катионе и Mo–C+ в его молибденовом аналоге **3b** составляет 0.0097нм, что заметно меньше разности расстояний Mo–C+ в катионах **3b** и **2b** (0.0129нм) и в особенности **2b** и **1b** (0.0172нм) [3, 41]. В то же время наименьшей разности расстояний металл–C+ соответствует наибольшее различие в величинах pK_{R^+} . Таким образом, несмотря на близость значений ковалентных радиусов вольфрама и молибдена [5], меньшему расстоянию металл–C+ не обязательно соответствует большая термодинамическая стабильность.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку, грант №97-03-32970а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баринов И.В. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1997. С. №4. С. 747.
2. Froom S.F.T., Green M., Nagle K.R., Williams P.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1987**. P. 1305.
3. Barinov I.V., Reutov O.A., Polyakov A.V., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Sokolov V.I. // J. Organomet. Chem. 1991. **418**, С. 24.
4. Le Berre-Cosquer N., Kergoat R., Haridon P.L. Organometallics. 1992. **11**. P. 721.
5. Андрианов В.Г., Бирюков Б.П., Стручков Ю.Т. // Журн. Структ. Хим. 1969. **10**. С. 1129.