

УДК 541.49

ВЕЛИЧИНА pK_{R^+} $[(\mu-\eta^2, \eta^3-(HC\equiv CCH_2)Cp_2Mo_2(CO)_4)]^+$ В ВОДЕ

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

(кафедра органической химии)

Величины pK_{R^+} металл-стабилизированного карбокатиона $[(\mu-\eta^2, \eta^3-(HC\equiv CCH_2)Cp_2Mo_2(CO)_4)]^+$ были определены в водном ацетонитриле с различным содержанием последнего. В результате экстраполяции к чистой воде получили $pK_{R^+} = 5.1$.

Наиболее надежные величины pK_{R^+} для большинства органических соединений измерены в водных растворах. Для многих металлоорганических соединений, как правило, ввиду низкой растворимости соответствующих кар-бинолов в воде, величины pK_{R^+} были измерены в водных органических растворителях. К ним относятся величины pK_{R^+} металл-стабилизированных карбокатионов ряда димолибдена – $[(\mu-\eta^2, \eta^3-(HC\equiv CCR^1R^2)Cp_2Mo_2(CO)_4)]^+$ (где $R^1, R^2 = H$ или Me), измеренные в 50%-м водном $MeCN$ [1]. Поскольку наибольшей стабильностью и растворимостью в воде обладает родоначальный представитель этой серии – $[(\mu-\eta^2, \eta^3-(HC\equiv CCH_2)Cp_2Mo_2(CO)_4)]^+$ (**1**), мы попытались определить для него значение pK_{R^+} в воде. Растворимость в воде исходного соединения – карбинола $(\mu-\eta^2, \eta^2-(HC\equiv CCH_2OH)Cp_2Mo_2(CO)_4)$ ограничена, поэтому величину pK_{R^+} катиона **1** определяли потенциометрическим методом в водном $MeCN$ с переменным содержанием последнего в диапазоне от 0.26 до 0.76 мольной доли $MeCN$. В растворе с более низкой мольной долей $MeCN$ измерить pK_{R^+} катиона **1** не удастся из-за ограниченной растворимости соответствующего исходного карбинола. Для растворов с содержанием 0.26, 0.34, 0.45, 0.58 и 0.76 мольной доли $MeCN$ значения pK_{R^+} (при 20°) равны 4.81 ± 0.05 , 4.70 ± 0.04 , 4.58 ± 0.06 , 4.45 ± 0.06 и 4.22 ± 0.05 соответственно. Зависимость pK_{R^+} от мольной доли $MeCN$ (x_2) близка к линейной и может быть представлена следующим уравнением:

$$pK_{R^+} = 5.10(0.02) - 1.15(0.03)x_2$$

(в скобках приведены значения σ ; $R^2 = 0.998$ для 5 точек). Линейная экстраполяция дает величину pK_{R^+} в воде, равную 5.10. Такую же величину дает квадратичная аппроксимация: $pK_{R^+} = 5.09 - 1.07x_2 - 0.08x_2^2$. Отличие от величины, полученной линейной экстраполяцией, незначимо. Уже давно было отмечено, что для некоторых алифатических и ароматических аминов график зависимости величин pK_a от концентрации органического растворителя (в данном случае $EtOH$) по своей форме напоминает «хоккейную клюшку» [2]. Похожая по форме кривая наблюдается в том случае, если для аппроксимации полученных нами экспериментальных данных и экстраполяции к чистой воде используется полином третьей степени: $pK_{R^+} = 5.42 - 3.37x_2 + 4.76x_2^2 - 3.17x_2^3$. Ввиду отсутствия данных о зависимости pK_{R^+} металл-стабилизированных карбокатионов от мольной доли органического растворителя мы полагаем, что более надежна величина pK_{R^+} , полученная линейной экстраполяцией.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баринев И.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. **1998**. С. 747.
2. Hall H.C., Sprinkle F.D. // J. Am. Chem. Soc. 1932. **54**. P. 3469.

Поступила в редакцию 21.10.97