

РОЛЬ КАТИОНА НАТРИЯ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ СОЛЕЙ Na_2PdCl_4 и CH_3ONa

В.В.Егорова, А.В.Крылов

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им.М.В.Ломоносова*

Ранее было показано, что механизм реакции раскрытия окиси циклогексена, в присутствии алкоголят- иона заметно меняется при учете противоиона катиона Na^+ . Результаты квантово-химических расчетов [1] показали, что в системе $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONa}$ происходит ассоциация кислородсодержащих лигандов и ионов на катионе Na^+ с координационным числом равным от 3 до 4. Участие катиона Na^+ существенно стабилизирует реакцию систему, сохраняя как в исходной системе, так и в ПС координацию атомов реагента, молекул растворителя и RO^- с катионом Na^+ .

Аналогичный подход был использован нами для исследования реакции замещения лигандов в плоскоквадратичных комплексах палладия. Растворение PdCl_2 в водном растворе NaCl приводит к образованию тетрахлорпалладата натрия, который быстро аквагируется с образованием аквакомплексов с общей формулой $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{2-n}$. Роль катиона натрия в таком процессе практически не изучена. Однако предварительные квантово-химические расчеты показывают, что удаление иона Cl^- от Pd^{2+} , без учета катиона натрия термодинамически невыгодно. Увеличение числа молекул воды в системе $\text{Pd} : \text{H}_2\text{O}$ до 16 практически не влияет на термодинамические характеристики. В работе проведено квантово-химическое моделирование системы $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, где $n=4-8$. В случае непосредственного учета противо- иона реакция обмена лигандов протекает достаточно легко в координационной сфере катиона натрия с сохранением координационного числа, равного четырем.

Реакция последовательного замещения иона хлора на молекулу воды протекает с приемлемыми для такого типа реакций энергиями активации равными 14 и 18 ккал/моль для первых двух стадий.

Все расчеты выполнены с использованием программы «ПРИРОДА-04».

1. В.В.Егорова, А.В.Крылов, Е.Я.Борисова. XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул 2010. Петрозаводск, с.132.