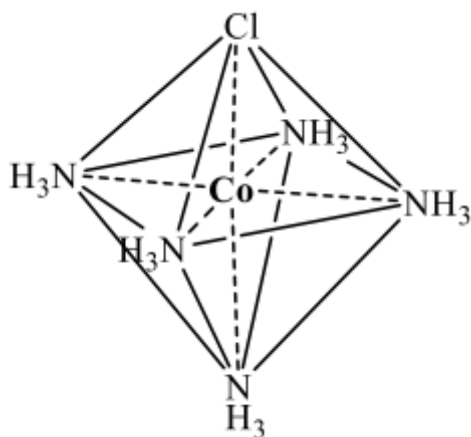
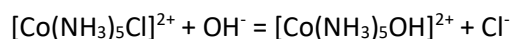


### Задача:

Как известно, соли хрома, железа, кобальта, меди и других металлов в растворах и в кристаллическом состоянии имеют комплексную природу. Это означает, что любое такое соединение состоит из внутренней сферы, в которой комплексообразователь (металл) непосредственно связан с лигандами (молекулами воды, аммиака или др.), и внешней сферы, содержащей остальные частицы, связанные с комплексной частицей чаще всего за счет электростатического взаимодействия. Т.е. например, формулу соединения состава  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  лучше представить в виде  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , где координационная (внутренняя) сфера заключена в квадратные скобки, имеет заряд  $2+$ , и в ней находятся все молекулы аммиака и один из атомов хлора:



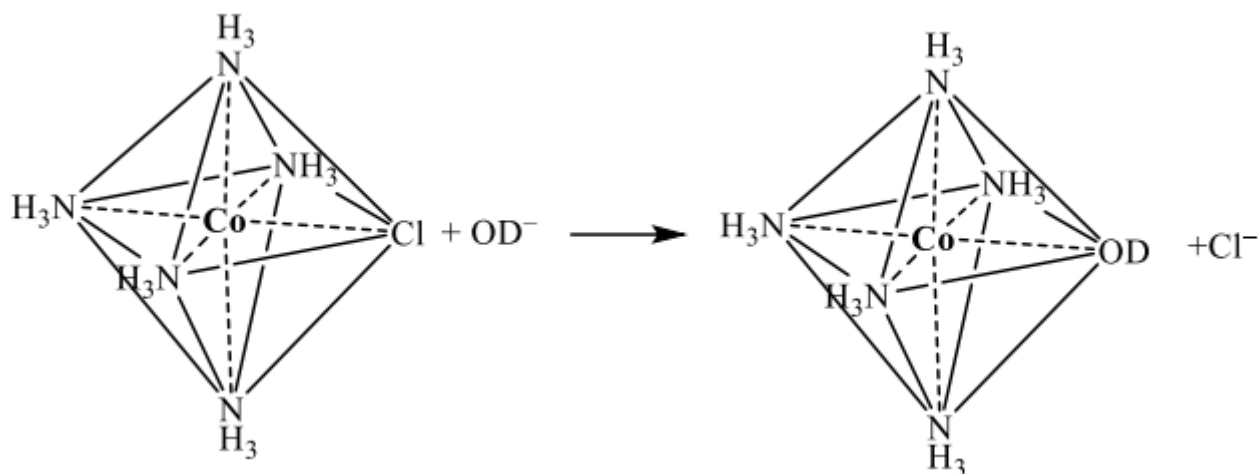
Выяснение механизма перехода лигандов из внутренней сферы во внешнюю и наоборот, а также реакции комплексов, происходящие путем обмена лигандами, – главная задача химии координационных соединений. Ведь лиганды – это и кислород, переносимый в виде комплекса с железом гемоглобина, и каталитические процессы в живой природе, происходящие в координационной сфере металлов; перенос лекарств в организме при помощи комплексов металлов, технологические производства каталитической переработки нефти. Интересную особенность при переходе хлора из внутренней сферы во внешнюю имеет упомянутый выше комплекс с внутренней сферой  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ . Его щелочной гидролиз описывается уравнением



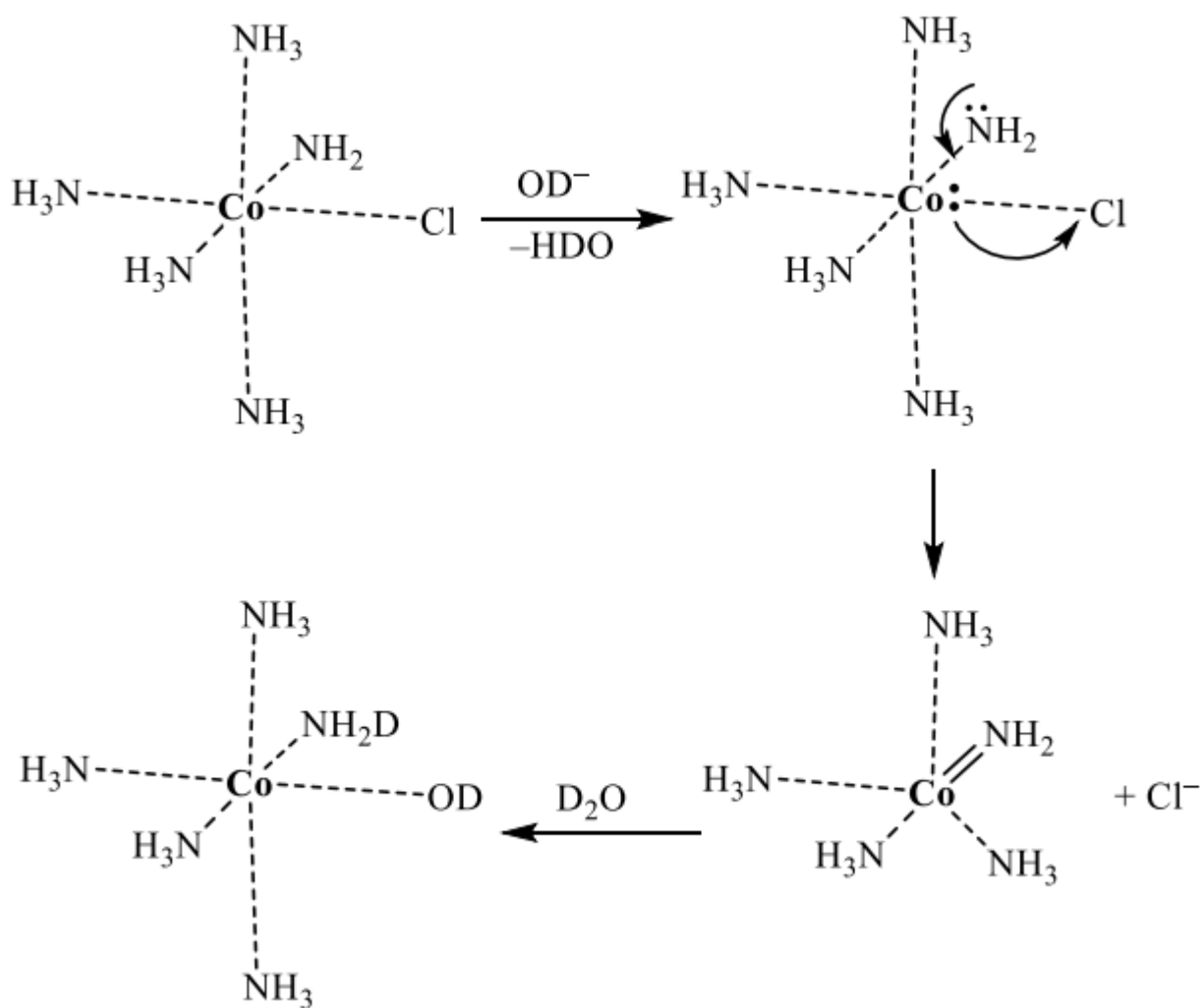
Если этот гидролиз проводить, действуя на комплекс раствором  $\text{NaOD}$  в  $\text{D}_2\text{O}$ , то после его окончания во внутренней сфере получившегося комплекса обнаруживаются два атома дейтерия. Попробуйте предложить механизм этой реакции и объясните результат эксперимента.

### Решение:

Казалось бы, все очевидно – простое замещение хлора гидроксидом в координационной сфере (заряды опущены):



Тогда откуда взялись два дейтерия? Постепенное «выдавливание» атомов водорода аммиака дейтерированной водой с участием щелочи – не вариант, даже если это расписано не внутри координационной сферы, а как переход аммиака в раствор, обмен дейтерием и возврат частично дейтерированного аммиака в раствор (это то, что массово встречалось в работах, но проверяющие старались оценить любую разумную (с точки зрения химии) логику). Наверное, нужно предположить, что  $\text{D}_2\text{O}$  внедряется в координационную сферу полностью и сразу, а не в виде  $\text{OD}^-$ . Первое, что приходит в голову, это реакция присоединения воды к двойной связи. Остается выяснить, откуда берется двойная связь в таком комплексе. Механизм, вероятно, включает отщепление протона от аммиака и образование двойной связи металл – азот:



Такое промежуточное соединение с двойной связью и оценивалось в полный балл. Плюс логика решения. Механизмы лигандных обменов описаны во многих книгах по координационной химии. Данный механизм подсмотрен в книге: М.Тюб, Дж.Берджесс. Механизмы неорганических реакций. - М.: Бинум, 2012. Она ничуть не потеряла своей актуальности и существует в электронном виде.