

TERZO COMPITINO INORGANICA

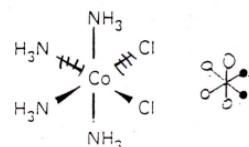
1. M ha coordinazione ottaedrica, quanti isomeri del tipo MX_2Y_4 sono attesi se X e Y sono unidentati? Disegnali.

Per esempio i due leganti X

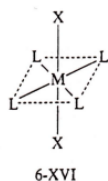
nel complesso $[ML_4X_2]$ possono essere messi in due posizioni adiacenti (*cis*) o in posizioni diametralmente opposte (*trans*).



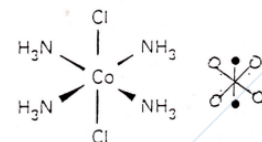
isomero cis



cis- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

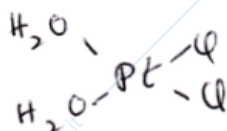


isomero trans



trans- $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$

2. Scrivere la formula del complesso *cis*-diacquodichloro-platino (II). Qual è il n. di coordinazione di Pt? La geometria del composto? Disegna il suo isomero geometrico.



no. di coordinazione = 4
geometria: quadrato planare

3. Uno ione soft è molto o poco polarizzabile? Au^+ è hard o soft?

Au è soft, e molto polarizzabile.

4. Mentre CCl_4 è inerte in acqua, $SiCl_4$ reagisce violentemente, perché?

La chimica del Si è dominata dall'effetto della presenza degli orbitali d vuoti ad energia sufficientemente bassa, che non sono utilizzabili nel caso del C. l'effetto continua scendendo lungo il gruppo.

Termodinamicamente l'idrolisi di CCl_4 è più favorita.

Inerzia di CCl_4 rispetto all'idrolisi: natura cineticamente incapità a dare intermedio.

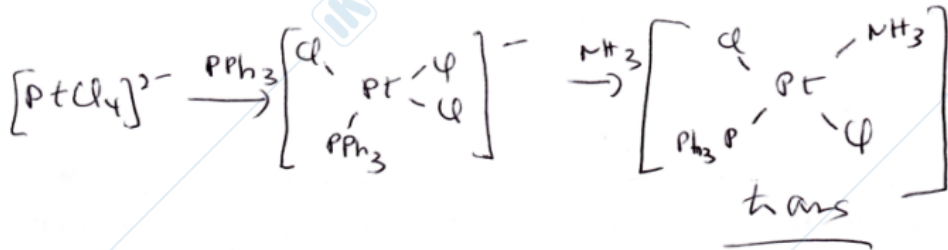
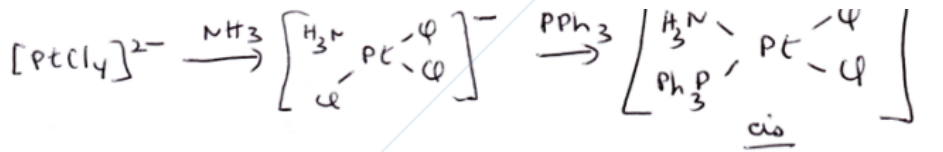
La differenza è principalmente dovuta alla dimensione atomica di C e Si. Un atomo di C più piccolo è completamente bloccato da quattro ingombranti atomi di cloro, quindi la molecola d'acqua non può raggiungerlo. Un Si più grande è più facile da attaccare.

Un altro fattore è che il silicio è un elemento meno elettronegativo del carbonio, quindi i legami Si-Cl avranno un carattere più polare.

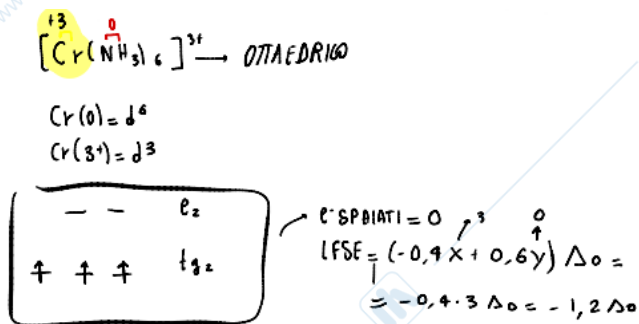
Che sia o meno gli orbitali d del silicio contribuiscono in modo significativo allo stato di transizione, è

(IMHO) una questione di secondaria importanza

5. Proporre una strada efficiente per preparare il complesso $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$ a partire da $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, NH_3 e PPh_3 . Come si prepara l'isomero trans ?



6. Per il complesso $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ determinare la configurazione elettronica dell'atomo centrale in t_{2g} e e_g . Indicare elettroni spaiati e LSFE.



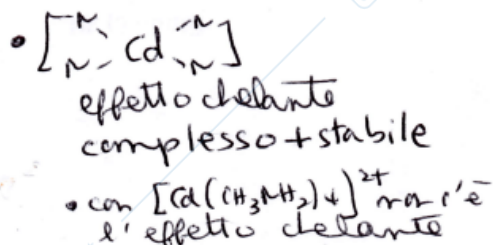
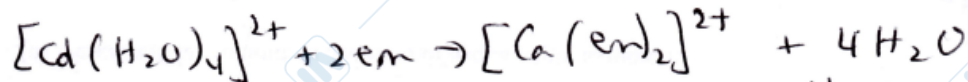
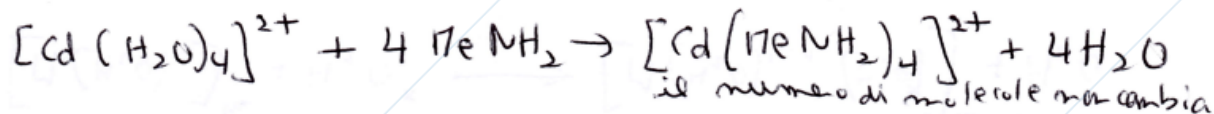
7. Cosa si intende per configurazione a basso/alto spin? Tra $[\text{CoF}_6]^{3-}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ quale è perché è paramagnetico?

Alto spin; massimo numero di elettroni spaiati
 Basso spin; minimo numero di elettroni spaiati
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ è paramagnetico F

is a weak field ligand does not cause pairing of electrons and there are unpaired electrons.

8. Spiegare perché $[Ag(NH_3)_2]^+$ e $[Ag(\text{di-etilenammina})_2]^+$ hanno β simile, mentre $[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}$ ha $\beta = 10^{-3} \cdot \beta$ di $[Cd(\text{di-etilenammina})_2]^{2+}$.

bassa (di un fattore 103) di $[Cd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$.



aumento numero di 2 molecole
 più di sondine \Rightarrow
 fattore entropico più favorevole
 β è più grande.

9. Cosa si intende per reazioni di trasferimento elettronico? Descrivere i 2 meccanismi generali

Le reazioni di trasferimento elettronico sono le reazioni di ossidoriduzione in cui un elettrone passa da un complesso ad un altro.

2 classi principali:

1) quelle in cui non ci sono variazioni chimiche: reazioni di "auto scambio" La specie ossidata e quella ridotta sono complessi dello stesso metallo con gli stessi leganti; varia lo stato di ossidazione. Non vi è variazione di energia libera

2) quello in cui ci sono variazioni chimiche: reazioni di "cross" Il processo di trasferimento elettronico avviene tra due complessi diversi; il profilo di energia libera non è Simmetrico

2 meccanismi generali per i processi di trasferimento elettronico:

Meccanismo a: 1) sfera esterna \rightarrow entrambi i complessi mantengono la loro sfera di coordinazione.

Non vi è sostituzione dei leganti nella sfera di coordinazione interna di nessuno dei reagenti 2) sfera interna \rightarrow i due complessi formano un intermedio in cui un legante è condiviso. Questo legante è messo "a ponte" e ha la funzione di un conduttore di elettroni. Questo meccanismo coinvolge la perdita di un legante

meccanismo a sfera interna: 3 step: 1) formazione del complesso a ponte 2) trasferimento vero e proprio di elettroni a dare il successore 3) decomposizione del complesso successore a dare i prodotti finali

meccanismo a sfera esterna: si ha trasferimento di elettroni senza formazione di un ponte \rightarrow si verifica sicuramente quando i complessi che partecipano alla reazione danno reazioni di sostituzione dei leganti più lente delle reazioni di trasferimento elettronico \rightarrow agisce anche nei casi in cui nessun legante può agire da ponte tra due centri metallici \rightarrow 4 step: 1) avvicinamento dei due complessi per dare il "complesso di collisione": un complesso entra nella seconda sfera di coordinazione dell'altro 2) riorganizzazione delle distanze metallo-legante nel "complesso di collisione" 3) modifica dello stato di ossidazione dei centri metallici 4) dissociazione dei prodotti ossidati e ridotti

10. Indico elettroni di valenza e predire la stabilità di $[Os(CO)_5]$

Os: $d_8 = 8e^-$

CO: $2 \times 5 = 10e^-$

Tot: $18e^-$, segue la regola dei 18 elettroni, è stabile

11. Quale dei seguenti complessi ha frequenza di CO più bassa? Perché?

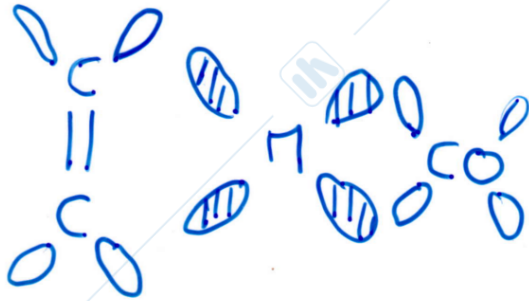
$[Ni(CO)_4]$ vs. $[Co(CO)_4]^-$

$[Mo(CO)_6]$ vs. $[Mo(CO)_4(PPh_3)_2]$

più bassa frequenza di stiramento poichè più retrodonazione ai rimanenti CO. PPh_3 è meno pigroco acido di CO.

12. Descrivere il legame metallo-olefina. Perché olefina o acetilene, quando coordinati ad un metallo di transizione come Pt²⁺ o Rh³⁺ reagiscono più facilmente con un nucleofilo?

Legame metallo-olefina: donazione da orbitale pigreco all'orbitale vuoto del metallo seguito da retrodonazione dall'orbitale d pieno del metallo all'orbitale di antilegame dell'olefina.

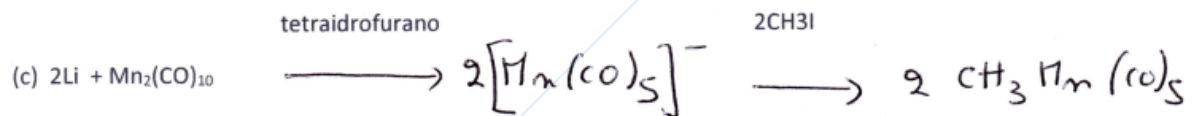
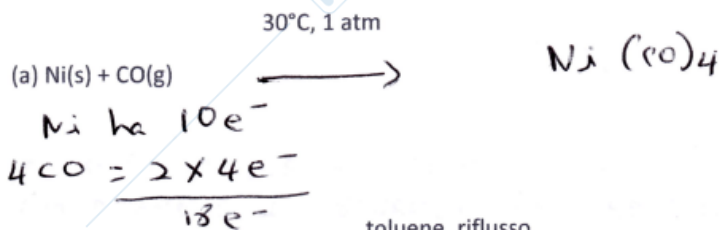


La differenza della retrodonazione quando ho il monossido di carbonio e quando ho l'olefina vedete che in questo caso è molto più facile fare la retrodonazione perché qua in questo caso dell'olefina noi abbiamo questi due atomi di carbonio perché sono comunque una certa distanza. Quindi questi lobi sono relativamente più distanti e rispetto a questi due e in pratica per questo motivo geometrico la retrodonazione avviene meglio con i monossido di carbonio. Questo vuol dire che quando leggo un'olefina al metallo la retrodonazione non avverrà così bene e rimarrà una certa carica positiva sull'olefina.

13. Prodotto di reazione:

Mo(CO)₆ + 2,2 bipiridina in toluene a refluxo

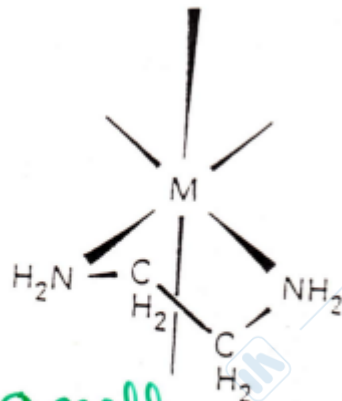
[Fe(C₂H₅)₂] + (CH₃CO)₂° in H₃PO₄



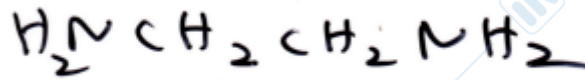
14. Esempio di legante polidentato, ambidentato e di un criptando, dicendo a cosa servono.

I leganti sono molecole neutre o ioni che si comportano da basi di Lewis, cioè da donatori di coppie di elettroni.

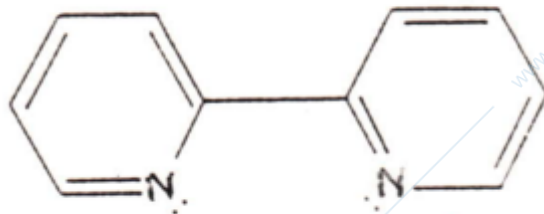
Quando nella molecola legante sono presenti più atomi che possono coordinarsi ad uno stesso atomo metallico il legante viene detto polidentato. Possiede più atomi donatori, formano un anello



anello
5 atomi.

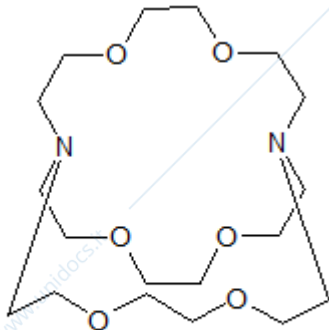


Leganti bidentati hanno due atomi che possono coordinarsi ad uno stesso atomo metallico.



2,2'-Bipyridine (bpy)

I criptandi sono molecole adatte a incorporare gli ioni metallici, hanno una notevole capacità complessante verso gli ioni di tipo M^{2+}



criptando[2.2.2]

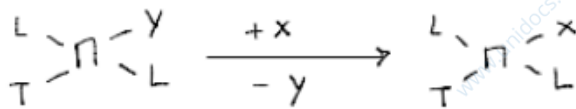
15. Come cambio la softness in un criptando?

la sostituzione di alcuni atomi di O di un criptando con atomi di S diminuisce la stabilità e la selettività di complessi con cationi alcalini e alcalino terrosi ma fornisce proprietà complessanti per altri cationi più soft

16. Indicare quale legante per ogni complesso reagisce più rapidamente in un processo disostituzione

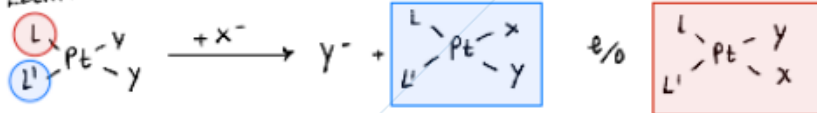
17. Cosa si intende per effetto trans?

E' l'effetto di un gruppo coordinato sulla velocità di reazione di sostituzione di un legante ad esso opposto.



La rottura del legame M-Y è resa più facile da alcuni leganti T

ESEMPIO:



Si possono formare entrambi oppure solo uno di questi due isomeri a seconda dell'effetto trans di L e L', cioè della loro capacità di facilitare la sostituzione nella posizione trans rispetto al legante stesso

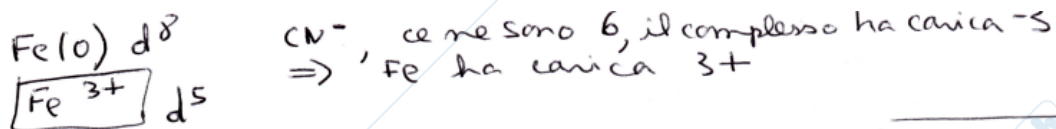
18. Cosa dice la teoria di polarizzazione di Grinberg?

La teoria della polarizzazione viene utilizzata per spiegare l'indebolimento:

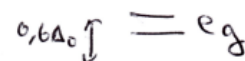
L'formersa carica dello ione metallico induce un dipolo sul legante L che a sua volta induce un dipolo sul metallo. l'organizzazione di questo dipolo su M spinge la carica negativa verso il legante X in trans: X è meno attratto dall'atomo metallico a causa della presenza di L.

corrispondenza tra effetto trans di L e la sua polarizzabilità: più un legante è polarizzabile, più è grande il suo effetto trans.

19. Per il complesso $[Fe(CN)_6]^{4-}$, determinare la configurazione elettronica secondo la teoria del campo cristallino, dire n. elettroni spaiati e LSFE



CN^- a destra serie spettrochimica \Rightarrow **basso spin**



$t_{2g}^5 =$ configurazione elettronica

elettroni spaiati = **1**

$LFSE = 5 \times 0,4 \Delta_0 = 2 \Delta_0$

20. Lavorando in CH_2Cl_2 , la costante di velocità per la formazione di $cis-[Pt(HNR_2)_2Cl_2Y]$ a partire da $cis-[Pt(HNR_2)_2Cl_2]$ dipende dalla natura del gruppo entrante Y, qual è il meccanismo?

Associativo

21. La velocità di scambio degli acquoioni sarà più grande per Na^+ o Cs^+ ? Spiegare.

la costante di velocità di scambio dell'acqua diminuisce quando diminuisce la dimensione dello ione metallico.

a parità di dimensione quando la carica aumenta la velocità diminuisce. Più lo ione è piccolo, più è carico, più il rapporto carica-raggio è grande, più è polarizzante, più trattiene la molecola di acqua, più lo scambio è lento, in accordo con un meccanismo di tipo dissociativo.

questa correlazione non vale per i metalli di transizione.

d9 da delle reazioni particolarmente veloci.

22. Scrivere la formula del composto più semplice che segue la regola dei 18 elettroni per Os e CO.



23. La velocità di scambio degli acquoioni è più veloce per Cu^{2+} o Ni^{2+} ? Spiegare

per Cu^{2+}

la costante di velocità di scambio dell'acqua diminuisce quando diminuisce la dimensione dello ione metallico.

a parità di dimensione quando la carica aumenta la velocità diminuisce. Più lo ione è piccolo, più è carico, più il rapporto carica-raggio è grande, più è polarizzante, più trattiene la molecola di acqua, più lo scambio è lento, in accordo con un meccanismo di tipo dissociativo.

questa correlazione non vale per i metalli di transizione.

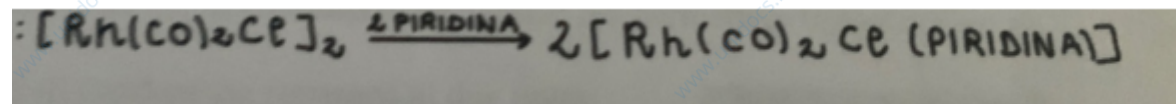
d9 da delle reazioni particolarmente veloci.

24. Quale dei due complessi ha la frequenza più bassa di CO? Perché? $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ o $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

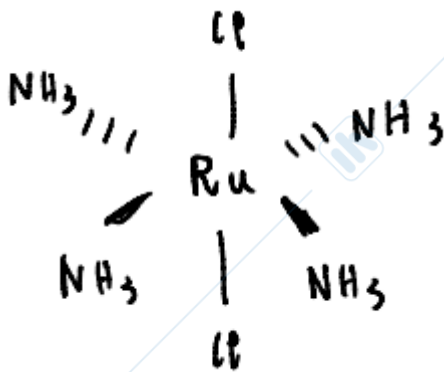
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

perché la carica - favorisce la retrodonazione

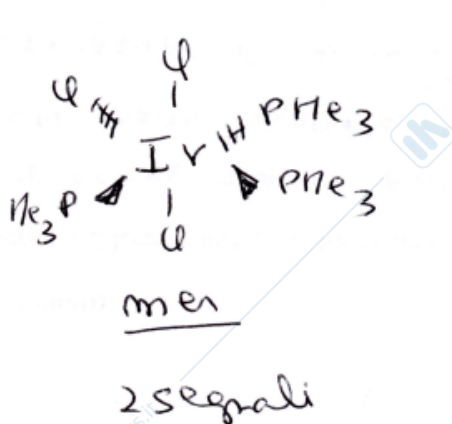
25. Predire reazione $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 + 2, \text{piridina}$



26. Scrivere la struttura del complesso trans- $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]$



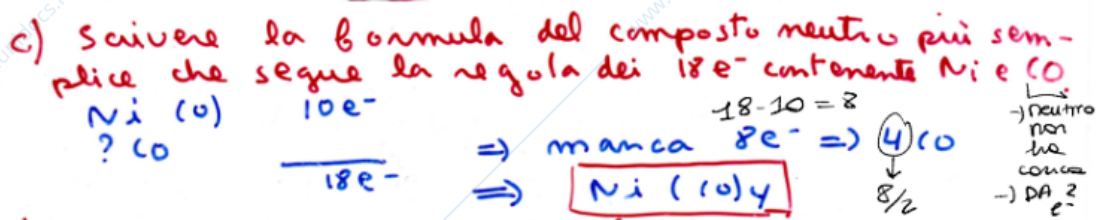
27. Quando $[\text{IrCl}(\text{Pme}_3)_3]$ reagisce con Cl_2 si ottengono due prodotti isomerici, lo spettro P-NMR mostra un solo segnale per un isomero e due per l'altro. Disegnarne la struttura indicando se si tratta di fac o mer



28. Uno ione hard è molto polarizzabile o poco polarizzabile. Mg^{2+} è hard o soft?

hard poco polarizzabile

29. Scrivere il complesso più semplice che segue la regola dei 18 elettroni contenente Ni e CO

30. Quale e perché è paramagnetico fra [CoF₆]³⁻ o [Co(NH₃)₆]³⁺

[CoF₆]³⁻ Perché, il composto contiene un ligando di campo debole, quindi gli elettroni non sono accoppiati. Quindi si dice che il composto sia paramagnetico. F è un ligando di campo debole, quindi ci saranno 4 elettroni spaiati nell'orbitale d. quindi il composto è paramagnetico.

31. Le costanti di velocità per la formazione di [CoX(NH₃)₅]²⁺ a partire da [Co(NH₃)₅(H₂O)]³⁺ per X=Cl⁻, Br⁻, N₃⁻ e SCN⁻ sono simili, qual è il meccanismo?

Il meccanismo non dipende dal legante entrante, è di tipo dissociativo.

32. Indica elettroni di valenza e predico stabilità [Re(CO)₅]33. Predire reazione [Fe(C₂H₅)₂] + (CH₃CO)₂