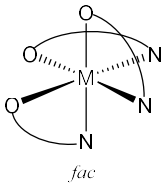
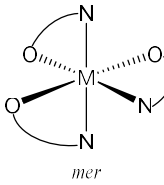
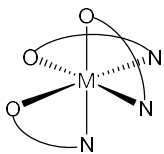
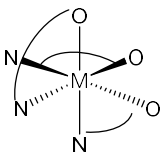
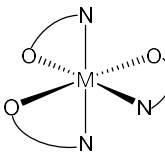
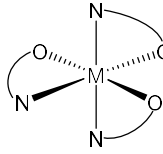
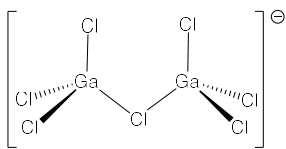
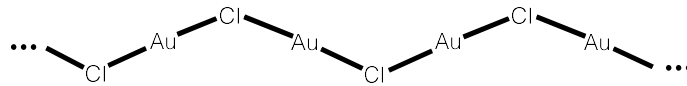
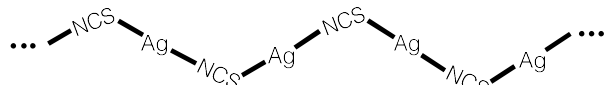
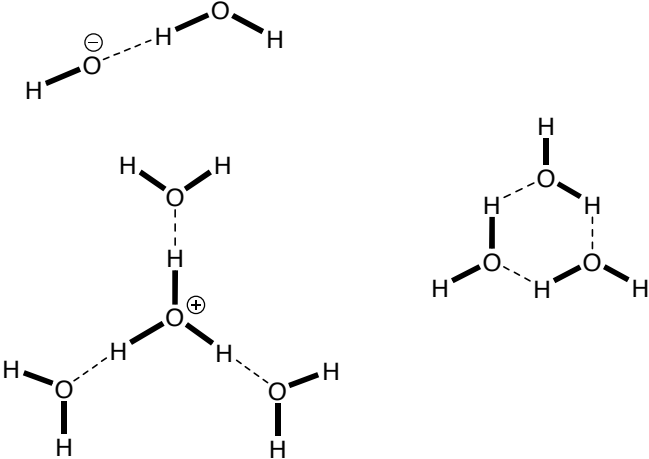
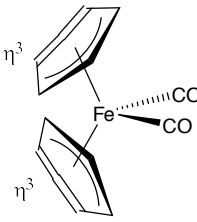
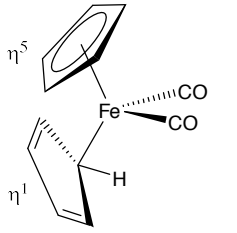
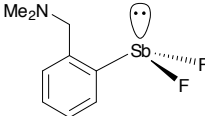
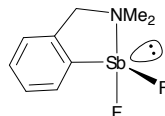
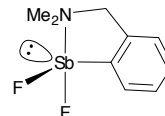


CHIMIE ANORGANICĂ

	SUBIECT	Punctaj
1	Prin reacția unor cloruri MCl_2 ($M = Co, Ni$) cu monoetanolamina ca ligand, se formează specii complexe în care $M(II):monoetanolamină = 1:3$. Desenați structurile tuturor izomerilor posibili ai acestora.      	3
2	Care sunt stările de oxidare ale atomilor în compușii: $GaCl_2$, Ga_3Cl_7, Ti_3O_5, Ti_4O_7. Propuneți o structură pentru ionul $[Ga_2Cl_7]^-$. $Ga(I)Ga(III)Cl_4$ $Ga(I)Ga(III)_2Cl_7$ $Ti(III)_2Ti(IV)O_5$ $Ti(III)_2Ti(IV)_2O_7$ 	2
3	Perbromatul de sodiu a fost considerat multă vreme ca inexistent. El poate fi sintetizat utilizând drept materii prime principale $NaBr$, $NaOH$ și Xe. Scrieți ecuațiile reacțiilor și dați explicațiile necesare. $2 NaBr + Cl_2 \longrightarrow 2 NaCl + Br_2$ $3 Br_2 + 6 NaOH \longrightarrow NaBrO_3 + 5 NaBr + 3 H_2O$ $Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2$ $NaBrO_3 + XeF_2 + H_2O \longrightarrow NaBrO_4 + Xe + 2 HF$	3
4	Preferința stereochimică a ionilor Ag^+ și Au^+ este observată în speciile complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[AuCl_2]^-$ și se regăsește în majoritatea compușilor acestor metale. Ce structuri au compușii $AgNCS$ și $AuCl$?  	1

5	Propuneți structuri pentru următoarele specii: $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$, $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$, H_6O_3. 	2
6	Un chimist și-a propus să sintetizeze o combinație complexă care să conțină simultan ioni de $\text{Cu}(\text{II})$ și $\text{Mn}(\text{II})$. Indicați o metoda simplă prin care să dovediți prezența ambelor metale în combinația respectivă. - Se tratează soluția apoasă a combinației complexe cu soluție de amoniac, cu ușoară încălzire; dacă se formează o colorație albastră ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) și un precipitat brun (MnO_2), înseamnă că ambele metale sunt prezente.	1
7	Arătați cum poate fi identificat ionul de azotat dintr-o probă utilizând o sârmă de cupru și acid sulfuric. $2 \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ $8 \text{HNO}_3 + 3 \text{Cu} \longrightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 \text{ (gaz brun roscat)}$	1
8	Termenul „hapticitate” reprezintă numărul n de atomi ai unui ligand legați de metal într-un complex (notație, utilizând litera mică η („eta”) în limba greacă: η^n-ligand). Care sunt izomerii posibili ai complexului $[\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{CO})_2]$ (Cp = ciclopentadienil) și care sunt hapticitățile liganzilor ciclopentadienil în acești izomeri? Știind că în spectrul ^1H RMN al acestui compus, înregistrat la temperatura camerei, se observă 2 semnale de rezonanță de aceeași intensitate, iar la temperatura de -100°C se observă 4 semnale de rezonanță de intensitate relativă 2:2:5:1, desenați formula tridimensională a acestui compus și propuneți un proces dinamic care să explice această comportare.	3

	 $[\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$ A  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ B - Compusul $[\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{CO})_2]$ are structura B. - Procesul dinamic (fluxional) care descrie comportarea acestui compus în soluție, la temperatura camerei, este reprezentat de mutarea fragmentului $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ de la un atom de carbon la altul pe cel de-al doilea ciclu ciclopentadienil ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$), rezultând în echivalența atomilor de hidrogen din acest ciclu, la scara de timp RMN.	
9	Reacția dintre SbCl_3 și derivatul organolitium $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{Li}$ în raport molar 1:1, urmată de tratarea cu $^n\text{Bu}_3\text{SnF}$ (în exces) în toluen, conduce la izolarea unui nou derivat de monoorganostibiu(III) a cărui analiză elementală indică absența clorului. Spectrul $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN al acestui compus organostibiu(III) sugerează un comportament neobișnuit în soluție. Astfel, la temperatura camerei se observă un semnal de rezonanță larg, care, la temperatură scăzută se scindează în două componente de intensitate egală. Propuneți o formulă pentru acest compus, desenați structurile tuturor izomerilor mononucleari (cu un singur atom de stibiu) posibili și indicați geometria de coordinare la atomul de metal. Explicați comportarea în soluție a acestui compus. $\text{SbCl}_3 + [2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{Li} \xrightarrow{-\text{LiCl}} [2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{SbCl}_2 \xrightarrow[exces]{^n\text{Bu}_3\text{SnF}} [2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{SbF}_2$  piramida trigonală  <i>pseudo</i>-bipiramida trigonală ("see-saw")  (izomeri optici) - Geometria de coordinare la atomul de stibiu în compusul $[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{SbF}_2$ este de <i>pseudo</i>-bipiramidă trigonală. - Izomeria optică este indusă de coordonarea intramoleculară a atomului de azot la atomul de metal. Aceasta conduce la neechivalența pozițiilor ocupate de cei doi atomi de fluor (ecuatorial vs. axial). La temperatura camerei, printr-un proces fluxional ce implică de-coordonarea / re-coordonarea atomului de azot, cei 2 atomi de fluor din moleculă își schimbă rapid poziția din axial în ecuatorial și invers. La temperatură joasă, când este "înghețat" procesul fluxional prin care cei doi atomi de fluor își schimbă pozițiile între ei, apar 2 semnale de rezonanță în spectrul $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN.	4