

## Tentamen: Chemie en toepassingen van overgangsmetalen

Deeltoets coördinatiechemie (Bouwman); **B2 – 40%**

Datum: 28 oktober 2014

Tijd/tijdsduur: 14:00 – 17:00 (3 uur)

### Docent en tweede lezer:

Prof.dr. E. Bouwman

Dr. D.G.H. Hetterscheid

### Deze toets bestaat uit:

(aantal opgaven en gewicht per opgave)

1. .... (25%)

2. .... (25%)

3. .... (30%)

4. .... (20%)

Deze toets telt voor 40% mee in het eindcijfer.

### Toegestane informatiebronnen en hulpmiddelen:

Periodiek systeem (zie ook hieronder)

**Vermeld duidelijk op ieder vel:** naam en studienummer

Maak dit tentamen met blauwe of zwarte pen. Geen potlood! **onleesbaar = fout!**

NB: "Verklaar" kan in telegramstijl, geen essays nodig!

Schiet niet door in het andere uiterste: **leg uit** hoe je aan een antwoord komt!

Niet alles opschrijven wat je 'weet', alleen het gevraagde antwoord is goed

( $1+1=2$  is goed;  $1+1=1,2,3,4$  is fout)

**Veel succes!**

### Periodiek systeem (relevant deel)

<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
				Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	

### Vraag 1 Structuur, isomeren en elektronentelling

- $[\text{Ru}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}_2$ . Geef elektronentelling, oxidatietoestand en aantal d-elektronen van Ru. **Teken** de mogelijke isomeren.
- $[\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)(\text{pn})]$  (pn = 1,2-diaminopropaan). Geef elektronentelling, oxidatietoestand en aantal d-elektronen van Cu. Geef/benoem mogelijke isomeren.
- Teken de structuur van  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ , geef de elektronentelling en oxidatietoestand van het metaal.
- Geef de systematische naam van de verbindingen onder **b** en **c**. Laat hierbij de benoeming van mogelijke isomeren buiten beschouwing.
- Gegeven de verbindingen  $[\text{Pd}(\text{H})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]^?$  en  $[\text{Pt}(\text{Cl})_3(\text{NH}_3)_3]^?$ . Welke lading verwacht je voor deze verbindingen en wat zijn de oxidatietoestanden van de metaalcentra?

### Vraag 2 Orbitalen en ligandveldopsplitsingen

- Gegeven de volgende liganden:  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CN}^-$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ;  $\text{P}(\text{Ph})_3$ ;  $\text{CO}$ .
  - Welke van deze liganden zijn  $\pi$ -donoren?
  - Welke van deze liganden zijn  $\pi$ -acceptoren?
  - Welke van deze liganden zullen een grote ligandveldopsplitsing geven? Verklaar je antwoord met een globaal MO diagram.
  - Welke liganden zijn hard, welke zacht?
- Gegeven de complexen  $[\text{Co}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  en  $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]$ . Welke magnetisch moment  $\mu_B$  (spin-only) verwacht je voor deze twee complexen? Welke wordt het gemakkelijkst geoxideerd? Verklaar je antwoord.
- Geef de opsplitsing van de d-orbitalen in een octaëder, benoem de orbitalen. Geef hierin de elektronenbezetting van een  $\text{Mn}^{3+}$  ion.
- Mangaan(III)-ionen in een octaëder vertonen vaak een Jahn-Teller verstoring. Leg uit wat een Jahn-Teller verstoring is; laat zien wat er met de orbitalen gebeurt (benoem de orbitalen!) en geef de elektronenbezetting van het  $\text{Mn}^{3+}$  ion.
- Beredeneer (globaal, grootte van de opsplitsing is niet belangrijk) hoe de d-banen van een metaalcomplex zullen opsplitsen in een trigonale bipyramide en een vierkante pyramide. Geef hierbij ook de aanduiding van de orbitalen.

### Vraag 3 Elektronische structuren/eigenschappen

- Verklaar wat er met 'vrij ion' bedoeld wordt. Wat is de grondterm (term van het laagste energieniveau) van het vrije ion  $\text{Co}^{2+}$ ? Laat zien hoe je aan het antwoord komt.
- Geef de opsplitsing van de d-banen van een  $\text{Co}^{\text{II}}$ -complex in een tetraëder en in een octaëder en geef daarin de elektronenbezetting.
- Wat wordt de grondterm van het kobalt(II)-ion in een tetraëderomhulling? En in een octaëderomhulling? Verklaar je antwoord.
- Welke overgangen verwacht je in het ligandveldspectrum van een tetraëdrisch kobaltcomplex? Welke overgangen verwacht je voor een octaëdrisch kobaltcomplex?
- Verklaar waarom  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  in oplossing vrijwel kleurloos is, terwijl  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  gekleurd is en een enkele overgang in het zichtbare gebied heeft. Welke overgang is dit?

### Vraag 4 Reactiviteit

Gegeven de reeks met afnemend transeffect:  $\text{CO}, \text{CN}, > \text{PR}_3, \text{H} > \text{NO}_2 > \text{I} > \text{Br}, \text{Cl} > \text{py}, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$

- Welke type mechanismen zijn mogelijk voor liganduitwisselingen op coördinatieverbindingen? Beschrijf kort wat er gebeurt. Waar hangt de snelheid van liganduitwisselingen van af?
- Verklaar de termen trans-invloed (trans influence) en transeffect. Verklaar waarom het transeffect wel gebruikt kan worden voor de synthese van  $\text{Pd}^{\text{II}}$  verbindingen, maar niet voor  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -complexen.
- Laat (stapsgewijs) zien welke producten zullen ontstaan bij de volgende substitutiereacties:
  - $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_4]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$
  - $[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2 \text{PR}_3$
  - $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_2]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$  (py = pyridine)
- Ontwerp twee-stap syntheses voor  $\text{cis-}$  en  $\text{trans-}[\text{PtBr}_2(\text{NO}_2)(\text{py})]^-$ , uitgaande van  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ .

### Bonusvraag:

Teken de volgende reactie uit met de volledige structuren. Geef elektronentelling en oxidatietoestanden voor de complexen. Beschrijf wat er in deze stappen gebeurt.  
(HCp = cyclopentadiëen)

