UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
Academic Session 2010/2011

KTT 212 – Inorganic Chemistry II
[Kimia Takorganik II]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of SEVENTEEN pages of printed material before you begin the examination.

Instructions:

Answer **FIVE** (5) questions. **Section A** is **COMPULSORY**. Answer **TWO** (2) questions from **Section B**. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answers each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

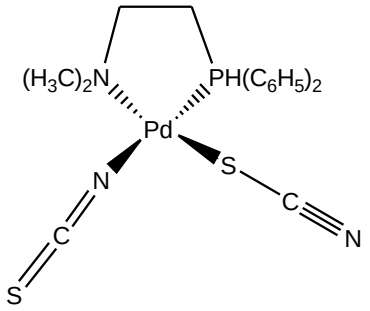
Appendix: Tanabe-Sugano Diagram

SECTION A.

1. (a) Draw ALL the possible stereoisomers for the complex $[Rh(en)Cl_2(NH_3)_2]$. For each of the isomer write the IUPAC name.

(5 marks)

(b) For the square planar complex below, explain why the two ambidentate ligands bond through the different ends of the molecule and indicate the bonding involved.



(5 marks)

(c) State whether the statements below are **TRUE** or **FALSE.** Give an explaination for your choice.

i. The complexes formed by *d*-block metals are mostly colourless, Except for manganese and gold complexes.

ii. Transition metals have variable oxidation states with metals of groups 3 and 12 showing the greatest number of oxidation states.

(5 marks)

(d) Give the IUPAC names or the chemical formula for the complexes below:

i. $Li[Rh(NH_3)_2(Cl)_2(NCS)_2]$

ii. $[Cr(en)_2(NH_3)Cl]_2SO_4$

iii. $[Cr(en)_3][FeCl_4]$

iv. bis(ethylenediamine)diiodomanganese(III) perchlorate

v. pentaamminenitritocobalt(III) sulfate

(5 marks)

…3/-

2. Consider a complex ion $[FeF_6]^{3-}$:

   i. Do you expect this complex to be a high- or low-spin complex? Explain.

   ii. Describe the bonding in this complex based on Valence Bond Theory.

   iii. What is unrealistic about the Valence Bond Model you described above?

   iv. Based on Crystal Field Theory, what is the ground state electronic configuration of the metal ion in this complex?

   v. Calculate the Crystal Field Stabilization Energy (CFSE) for the complex.

   vi. Calculate the spin-only magnetic moment, μ in Bohr Magneton (BM) for this complex.

(20 marks)

3. (a) Describe briefly the Molecular Orbital Theory based on the appropriate transition metal and ligand.

(6 marks)

(b) For the following complexes:

$CrCl_3(H_2O)_3$

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

$[Ag(NH_3)_2]^{+}$

$[Mn(CN)_6]^{3-}$

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$

   i. State the number of unpaired electrons for each of these complexes.

   ii. Explain why complex $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ is spin-forbidden while $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ is spin-allowed.

iii. Complex $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ is weakly coloured in comparison to $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. Explain.

(14 marks)

SECTION B

4. (a) i. The ligand diethylenetriamine, $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (dien), forms complexes with metal ions with the formula $M(dien)_2^{n+}$. What are the structural isomers possible for $M(dien)_2^{n+}$?

(2 marks)

ii. The equilibrium $[Cr(NH_3)_6]^{3+}+3(en)$, where en = $(NH_2CH_2CH_2NH_2)$ lies far to the right. Explain the phenomenon and give the theoretical basis.

(5 marks)

(b) Refer to Table 1 and the equations that follows:

Table 1: Formation constant for complexes $[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}$ and $[Cd(en)_2]^{2+}$

Ligands	ΔH^o (kJ mol^{-1}	ΔS^o (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^o (kJ mol^{-1}	Log β
4 CH_3NH_2	-57.3	-67.3	-37.2	6.52
2 en	-56.5	+14.1	-60.7	10.6

$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 4\ CH_3NH_2 \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4\ H_2O$

$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 2\ en \rightleftharpoons [Cd(en)_2(H_2O)_2]^{2+} + 4\ H_2O$

i. Rationalise the Log β data for both reactions.

ii. Although the enthalpy changes for both reactions are similar, what contributes to the larger log β value of the second reaction?

(7 marks)

(c) When the two isomers of $Pt(NH_3)_2Cl_2$ react with thiourea, one product is $[Pt(tu)_4]^{2+}$ and the other is $[Pt(NH_3)_2(tu)_2]^{2+}$. Identify the initial isomers and explain the results.

[tu refers to thiourea, $S=C(NH_2)_2$]

(6 marks)

5. (a) Both $[Ni(CO)_4]$ and $[Ni(CN)_4]^{2-}$ are diamagnetic complexes. However, $[Ni(CO)_4]$ is tetrahedral while $[Ni(CN)_4]^{2-}$ is square-planar. Explain using the Ligand Field Theory.

(b) What will be the expected *d*-orbital splitting pattern if the shape of tetrahedron $[Ni(CO)_4]$ is

i. compressed, or

ii. elongated?

(10 marks)

(c) i. Show an electronic arrangement for an octahedral d^4 system. What parameters need to be considered to determine whether the arrangements are low or high spin. Explain.

ii. Would you expect a high spin d^4 octahedral system to experience Jahn-Teller distortion? Explain.

(10 marks)

6. (a) i. An alternative rare geometry for coordination number six is the trigonal prism shown below. It is shaped like a prism: the metal in the center and equal distance from all six ligands. How many structural isomers are possible for trigonal prismatic compounds of the formula MA_2B_4?

(6 marks)

ii. The compound $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ir(CO)]$ exists as a dimer, $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ir(CO)]_2$ with a metal-metal bond between. The compound obeys the 18-electron rule. Draw the dimer complex and show by calculations how it obeys the 18-electron rule.

(4 marks)

(b) (i) The iron metabolism requires the storage and transport of iron in human being. Draw the structure of compound which exists in human being or mammal.

(ii) Methyl cobalamin is usually described as a Co(II) compound, which changes to Co(III) on dissociation of CH_3^-. Describe the probable electronic structure (splitting of *d* levels and number of unpaired electrons) of the cobalt in both cases.

(10 marks)

7. (a) i. The magnetic moment, μ for $Cs_2[MnCl_4]$ and $K_2[Ni(CN)_4]$ are 5.9 and 0 B.M, respectively. Show the difference between these values based on Valence Bond Theory.

ii. Discuss why for a regular tetrahedron, the splitting of the *d*-orbitals is inverted compared with that for a regular octahedron structure and the energy difference, Δ_{tet} is smaller than Δ_{oct}.

(10 marks)

(b) Give the oxidation state and electron count (based on 18-electron rule) for each of the following:

i. $Fe(CO)_2(PPh_3)_4$

ii. $[Cr(MeCN)_2(PMe_3)_4]^{2+}$

iii. $[Cr(H)(CO)_2(PMe_3)_4]^{+}$

iv. $Ru_2(O_2CMe)_4$

v. $Ru_2(O_2CMe)_4Cl$

(10 marks)

BAHAGIAN A

1. (a) Lukis SEMUA stereoisomer yang berkemungkinan bagi kompleks $[Rh(en)Cl_2(NH_3)_2]$. Bagi setiap isomer tulis nama mengikut peraturan IUPAC.

(5 markah)

(b) Bagi kompleks satah segi-empat sama berikut, jelaskan kenapa kedua ligan ambidentat terikat melalui dua atom yang berbeza. Nyatakan jenis pengikatan yang terlibat.

(5 markah)

(c) Nyatakan sama ada kenyataan berikut adalah **BENAR** atau **SALAH.** Berikan penjelasan terhadap pilihan anda.

i. Kompleks terbentuk daripada logam blok-*d* lain tidak mempunyai warna, kecuali bagi kompleks mangan dan aurum.

ii. Logam peralihan mempunyai pelbagai keadaan pengoksidaan dan logam dari kumpulan 3 dan 12 menunjukkan bilangan keadaan pengoksidaan paling banyak.

(5 markah)

(d) Berikan nama mengikut IUPAC atau formula kimia bagi kompleks berikut:

i. $Li[Rh(NH_3)_2(Cl)_2(NCS)_2]$

ii. $[Cr(en)_2(NH_3)Cl]_2SO_4$

iii. $[Cr(en)_3][FeCl_4]$

iv. *bis*(etilenadiamina)diiodomangan(III) perklorat

v. pentaamminanitritokobalt(III) sulfat

(5 markah)

2. Pertimbangkan ion kompleks $[FeF_6]^{3-}$:

i. Adakah anda menjangkakan kompleks ini bersifat spin tinggi atau rendah? Jelaskan.

ii. Gambarkan ikatan dalam kompleks ini berdasarkan Teori Ikatan Valens.

iii. Apakah yang tidak realistik tentang Model Ikatan Valens yang anda gambarkan di atas?

iv. Berdasarkan Teori Medan Hablur, apakah konfigurasi asas elektron ion logam dalam kompleks ini?

v. Kirakan Tenaga Penstabilan Medan Hablur (CFSE) bagi kompleks ini.

vi. Kirakan medan magnet "spin-only", μ dalam Bohr Magneton (BM) bagi kompleks ini.

(20 markah)

3. (a) Huraikan secara ringkas Teori Orbital Molekul dengan berpandukan contoh logam peralihan dan ligan yang sesuai.

(6 markah)

(b) Bagi kompleks berikut:

$CrCl_3(H_2O)_3$

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

$[Ag(NH_3)_2]^{+}$

$[Mn(CN)_6]^{3-}$

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$

i. Nyatakan bilangan elektron tidak-berpasangan bagi setiap kompleks.

ii. Jelaskan mengapa kompleks $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ bersifat spin-terhalang manakala $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ialah spin-terizinkan.

iii. Kompleks $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ mempunyai warna yang lebih pudar jika dibandingkan dengan kompleks $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$. Jelaskan

(14 markah)

BAHAGIAN B

4. (a) i. Ligan dietilenetriamina, $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (dien), membentuk kompleks bersama ion logam dengan formula $M(dien)_2^{n+}$. Apakah struktur isomer yang berkemungkinan bagi $M(dien)_2^{n+}$?

(2 markah)

ii. Keseimbangan tindak balas antara $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ + 3(en), dengan en = $(NH_2CH_2CH_2NH_2)$ cenderung ke arah kanan. Beri penjelasan tentang fenomena ini dan berikan asas teorinya.

(5 markah)

(b) Rujuk kepada Jadual 1 dan persamaan berikutnya:

Jadual 1: Pemalar pembentukan bagi kompleks $[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}$ dan $Cd(en)_2]^{2+}$

Ligan	ΔH^o (kJ mol^{-1}	ΔS^o (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^o (kJ mol^{-1}	Log β
4 CH_3NH_2	-57.3	-67.3	-37.2	6.52
2 en	-56.5	+14.1	-60.7	10.6

$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 4\ CH_3NH_2 \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4\ H_2O$

$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 2\ en \rightleftharpoons [Cd(en)_2(H_2O)_2]^{2+} + 4\ H_2O$

i. Berikan rasional nilai Log β bagi kedua-dua tindak balas di atas.

ii. Walaupun perubahan entalpi bagi kedua-dua tindak balas di atas adalah serupa, apakah yang menyumbang kepada nilai log β yang lebih besar bagi tindak balas kedua?

(7 markah)

(c) Apabila kedua-dua isomer $Pt(NH_3)_2Cl_2$ bertindakbalas dengan tiourea, satu produk ialah $[Pt(tu)_4]^{2+}$ dan satu lagi ialah $[Pt(NH_3)_2(tu)_2]^{2+}$. Kenalpastikan isomer asal dan jelaskan hasil yang diperolehi.

[tu merujuk kepada tiourea, $S=C(NH_2)_2$]

(6 markah)

5. (a) Kompleks $[Ni(CO)_4]$ dan $[Ni(CN)_4]^{2-}$ bersifat diamagnet tetapi masing-masing mempunyai geometri tetrahedral dan satah segiempat. Jelaskan dengan berdasarkan teori medan ligan.

(b) Apakah corak pemecahan *d*-orbital yang boleh dijangkakan jika bentuk tetrahedron bagi kompleks $[Ni(CO)_4]$

i. dimampatkan, atau

ii. dipanjangkan?

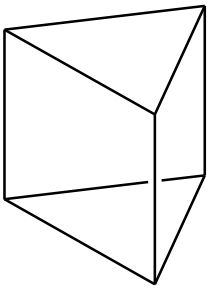
(10 markah)

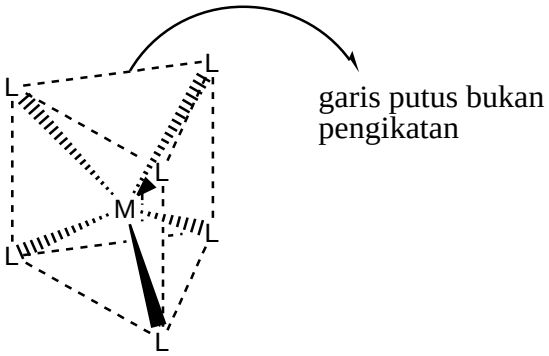
(c) i. Tunjukkan penyusunan elektron untuk sistem d^4 oktahedral. Apakah parameter yang perlu dipertimbangkan untuk menentukan sama ada penyusunan itu bersifat spin tinggi atau rendah? Jelaskan.

ii. Adakah anda menjangkakan sama ada suatu sistem d^4 oktahedral spin tinggi akan mengalami pengherotan Jahn-Teller? Jelaskan.

(10 markah)

6. (a) i. Salah satu geometri alternatif bagi nombor koordinatan enam ialah prisma trigonal seperti berikut. Ia mempunyai rupabentuk seperti prisma: logam berada di pusat kompleks dengan semua enam ligan pada jarak yang sama. Berapakah bilangan isomer struktur bagi sebatian berbentuk prisma trigonal dengan formula MA_2B_4?





(6 markah)

ii. Sebatian $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ir(CO)]$ wujud sebagai satu dimer, $[(\pi\text{-}C_5H_5)Ir(CO)]_2$ yang mempunyai ikatan logam-logam. Sebatian tersebut mematuhi peraturan 18-elektron. Lukis dimer tersebut dan tunjukkan perkiraan bagaimana ia mematuih peraturan 18-elektron.

(4 markah)

(b) i. Metabolisme besi atau ferum memerlukan penyimpanan dan pengangkutan ferum dalam manusia. Lakarkan struktur bagi sebatian yang wujud dalam manusia atau mamalia.

ii. Metil kobalamin biasanya dirujuk sebagai sebatian Co(II) yang berubah kepada Co(III) apabila kumpulan CH_3^- dipisahkan daripadanya. Huraikan struktur elektronik yang mungkin (pemecahan paras orbital *d* dan bilangan elektron tidak-berpasangan) bagi kobalt dalam kedua-dua kes.

(10 markah)

7. (a) i. Momen magnet, μ bagi kompleks $Cs_2[MnCl_4]$ dan $K_2[Ni(CN)_4]$ ialah masing-masing 5.9 dan 0 B.M. Tunjukkan perbezaan nilai ini berdasarkan Teori Ikatan Valens.

ii. Bincangkan kenapa pemecahan orbital *d* untuk tetrahedron biasa terbalik berbanding dengan pemecahan orbital *d* bagi struktur oktahedron biasa dan perbezaan tenaga, Δ_{tet} lebih kecil dari Δ_{oct}.

(10 markah)

(b) Berikan keadaan pengoksidaan dan bilangan elektron (berdasarkan peraturan 18 elektron) bagi setiap yang berikut:

i. $Fe(CO)_2(PPh_3)_4$

ii. $[Cr(MeCN)_2(PMe_3)_4]^{2+}$

iii. $[Cr(H)(CO)_2(PMe_3)_4]^{+}$

iv. $Ru_2(O_2CMe)_4$

v. $Ru_2(O_2CMe)_4Cl$

(10 markah)

oooOOooo