

Tentamen: Chemie en toepassingen van overgangsmetalen

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

Datum: 27 oktober 2015

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. (25%)

4. (25%)

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: *Teken (schematisch, maar wel met perspectief!) voor elk chiraal complex de enantiomeren (met juiste notatie bij elk enantiomeer). Maak tekeningen gedetailleerd genoeg zodat ik niet hoeft te raden wat je bedoelt. Geef desnoods aanwijzingen ('dit is een tetraeder').*

"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)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
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

- a) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{ox})_2\text{Br}_2]$ (ox = oxalaat = dianion van ethaandizuur). Geef elektronentelling, oxidatietoestand en aantal d-elektronen van Cr. Geef/benoem mogelijke isomeren.
- b) *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]\text{NO}_3$. Geef elektronentelling, oxidatietoestand en aantal d-elektronen van Co. Geef/benoem mogelijke isomeren. Geef de systematische naam.
- c) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)(2\text{-aminoethanol})]$. Geef elektronentelling, oxidatietoestand en aantal d-elektronen van Co. Geef/benoem mogelijke isomeren.
- d) Leg uit wat ligandveldstabilisatie-energie is en berekend de ligandveldstabilisatie-energie van de verbindingen in **a** en **b**.
- e) Welke magnetisch moment μ_B (spin-only) verwacht je voor de complexen bij **b** en **c**?

Vraag 2 Terminologie, binding en ligandveldopsplitsingen

- a) Verklaar de volgende termen met behulp van een voorbeeld van elk.
 - i. tridentaat ligand
 - ii. chelaateffect en chelaatring
 - iii. HSAB principe
 - iv. coördinatiegetal
- b) Er zijn drie typen van σ -donoren: de elektronpaar-donoren, liganden die met hun π -elektronen binden en liganden die met hun σ -elektronen binden. Geef een voorbeeld van elk en teken/bespreek de interacties. Welke additionele interacties kunnen daarbij de bindingssterkte beïnvloeden?
- c) Gegeven de anionen X^- in toenemende ligandveldsterkte $\text{Cl}^- < \text{OH}^- < \text{NO}_2^-$. Beredeneer welke van de verbindingen $[\text{Co}(\text{en})_2X_2]$ het gemakkelijkst wordt geoxideerd.
- d) Gegeven het complex $[\text{PdBr}_2(\text{PR}_3)_2]$. Afhankelijk van de grootte van de R-groepen op fosfor kan het palladium-ion verschillende geometrieën hebben. Welke zijn dit? Geef voor deze geometrieën de opsplitsing van de d-banen en benoem de orbitalen.
- e) Met welke techniek(en) kun je bepalen wat de geometrie van de verbinding onder **d** is als je geen X-ray structuur hebt?

Vraag 3 Elektronische structuren/eigenschappen

- Verklaar wat er met 'vrij ion' bedoeld wordt. Wat is de energie-grondterm van het vrije ion Cu^{2+} ? Laat zien hoe je aan het antwoord komt.
- Geef de opsplitsing van de d-banen van een Cu^{II} -complex in een tetraëder en in een octaëder en geef daarin de elektronenbezetting.
- Wat wordt de grondterm van het koper(II)-ion in een tetraëderomhulling? En in een octaëderomhulling? Verklaar je antwoord.
- Welke overgang(en) verwacht je in het ligandveldspectrum van een tetraëdrisch kopercomplex? Welke overgang(en) verwacht je voor een octaëdrisch kopercomplex? Welke overgang(en) (Cu^{II} in T_d of O_h) verwacht je bij lagere golflengte? Verklaar.
- Verklaar waarom $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in oplossing vrijwel kleurloos is.

Vraag 4 Reactiviteit

Hydroformylering is een reactie van een alkeen met CO en waterstofgas waarbij een aldehyde gevormd wordt. Zo kan bijvoorbeeld propanal gemaakt worden uit etheen.

- De katalysator is $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$. Teken een willekeurig isomeer van dit complex, geef oxidatietoestand, elektronentelling en aantal d-elektronen van het metaal.
- In de eerste stap van de katalytische cyclus moet $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PR}_3)_2]$ gevormd worden. Bespreek via welke mechanismen dit kan gebeuren en beredeneer welke het meest waarschijnlijk is. Teken dit complex, geef oxidatietoestand, elektronentelling en aantal d-elektronen van het metaal.
- De tweede stap van de cyclus is een migratie van hydride naar etheen, de derde stap is een additie van CO. Teken de complexen die gevormd worden in deze stappen, geef oxidatietoestand en elektronentelling.
- Beredeneer wat de vierde stap moet zijn en teken het complex dat gevormd wordt.
- Bespreek kort (of teken) welke stappen er verder nodig zijn om het product propanal te vormen.

Bonusvraag:

Lanthanoïde ionen vinden belangrijke toepassingen in verlichting (luminescentie). In de beschrijving van luminescentie zijn de energietermen heel belangrijk. Op college hebben we alleen energietermen van de 1^e rij overgangsmetalen behandeld. Geef de energieterm van de *grondtoestand* van het vrije ion voor Ce(III) ($4f^1$), Nd(III) ($4f^3$), Sm(III) ($4f^5$) en Gd(III) ($4f^7$).