

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang Akademik 2001/2002

September 2001

KTT 313 - Kimia Takorganik III

[Masa : 3 jam]

---

Sila pastikan bahawa kertas ini mengandungi SEMBILAN muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

**SOALAN PERTAMA PERLU DIJAWAB.** Kemudian jawab EMPAT soalan lagi dengan memilih DUA soalan daripada Bahagian B dan DUA soalan daripada Bahagian C.

Jawab LIMA soalan. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan, hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

**BAHAGIAN A**

**SOALAN PERTAMA - SOALAN WAJIB**

1. (a) (i) Takrifkan sebatian gugusan.  
(4 markah)
- (ii) Dengan menggunakan satu contoh yang sesuai, berikan dan terangkan DUA sebab mengapa konsep ikatan kimia klasik dikatakan tercabar oleh kewujudan sebatian-sebatian gugusan.  
(6 markah)
- (b) Jelaskan maksud mekanisme saling tukaran yang diberi simbol I dan bezakan antara mekanisme  $I_a$  dan  $I_d$ .  
(10 markah)

.../2-

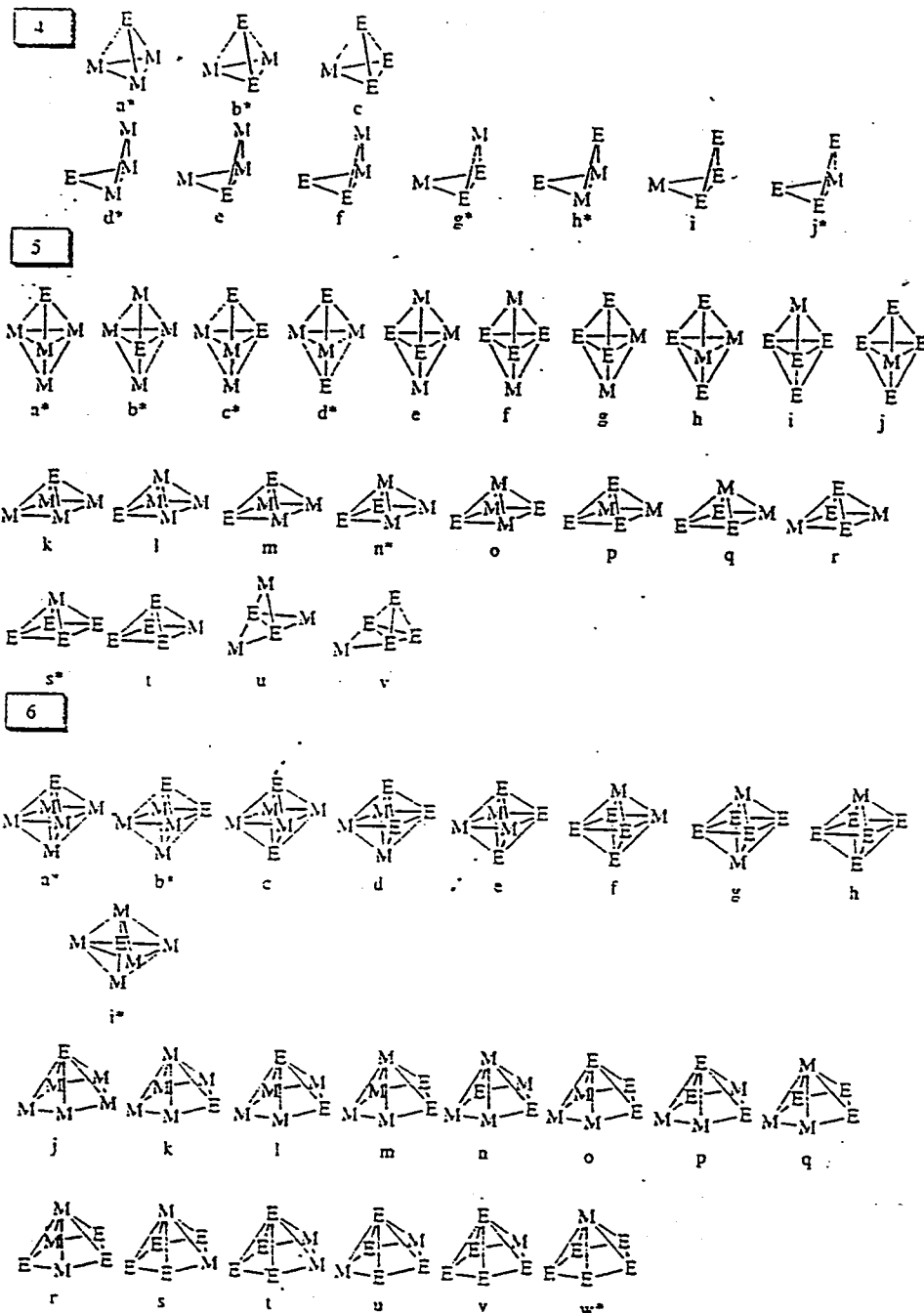
## BAHAGIAN B

2. (a) Terangkan struktur-struktur utama sebatian gugusan berdasarkan Gambarajah 1 dan berpandukan Jadual 1.

(12 markah)

- (b) Apakah yang diperhatikan apabila nisbah E / M berubah.

(8 markah)

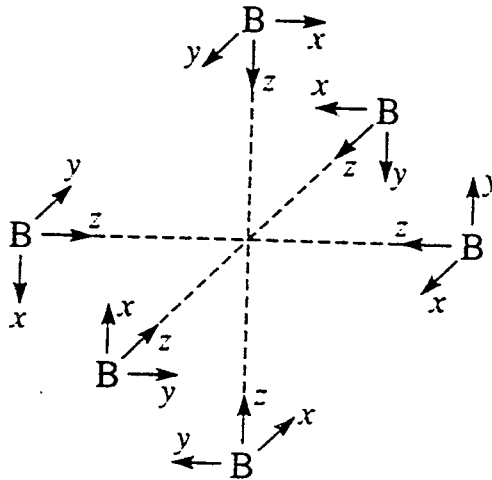


Gambarajah 1 : Isomer-isomer yang mungkin bagi struktur kloso dan nido sebatian-sebatian  $E_nM_{x-n}$  ( $n=(x-1)-1$ ;  $x=4-6$ ).

**Jadual 1 : Sebatian gugusan berstruktur klosa dan nido yang wujud dan mempunyai 4 hingga 6 atom kerangka.**

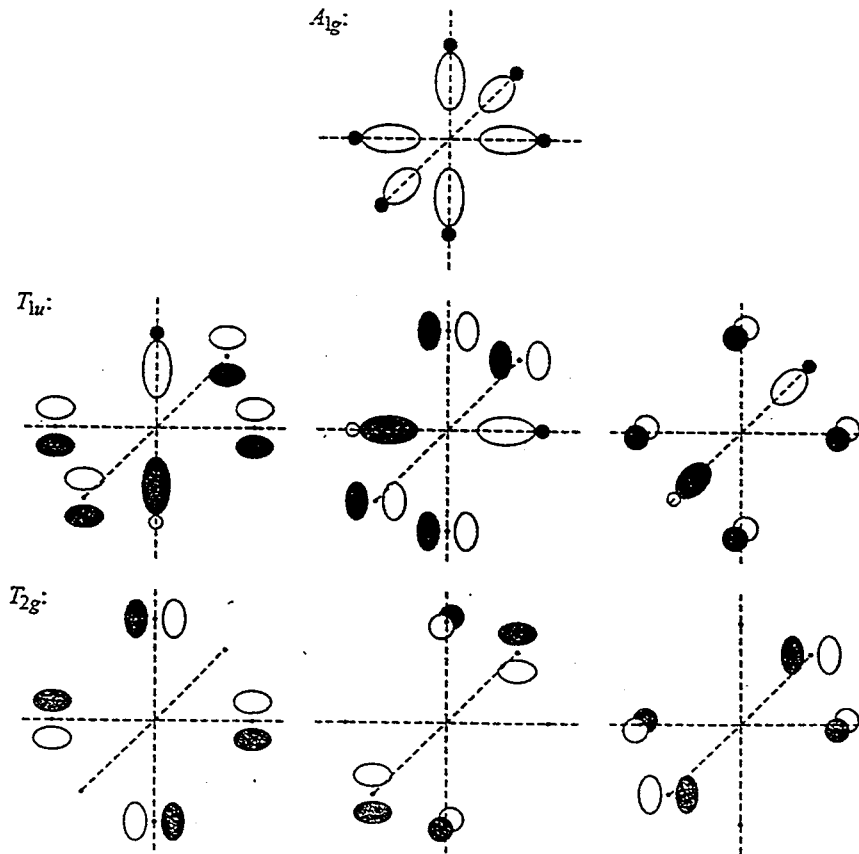
Saiz dan Jenis re struktur	Composisi serpihan gugusan	Saiz dan Jenis struktur	Composisi serpihan gugusan	Saiz dan Jenis struktur	Composisi serpihan gugusan	Saiz dan Jenis struktur	Composisi serpihan gugusan
4a	{BH}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4a	{BH}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	5d	{Bi} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5d	{Bi} <sub>2</sub> {Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
4a	{BH}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> (H) <sub>2</sub> CO	4a	{BCO}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5d	{S} <sub>2</sub> {Ni(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	5d	{S} <sub>2</sub> {Rh(CO) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>
4a	{SiCo(CO) <sub>4</sub> }{Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	4a	{GeFe(CO) <sub>4</sub> }{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5d	{Se} <sub>2</sub> {Ir(CO) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5d	{Se} <sub>2</sub> {Rh(CO) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>
4a	{GeR}{Co(CO) <sub>3</sub> }{CpW}	4a	{GeR}{Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5f	{P} <sub>3</sub> {Co(triphos)}{Fe- (etriphos)} <sup>b</sup>	5l	{PPh}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> CO
4a	{NH}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> CO	4a	{NPh}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	5l	{AsPh}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	5n	{BH} <sub>2</sub> {Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
4a	{PPh}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	4a	{P}{Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5n	{NEt} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5o	{NMe} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
4a	{AsMe}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Co- (CO) <sub>3</sub> }	4a	{As}{Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5o	{NPh} <sub>2</sub> {Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5o	{PPh} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
4a	{Bi}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	4a	{Bi}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5o	{AsPh} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5o	{SbCr(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {Fe- (CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
4a	{Bi}{Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	4a	{Bi}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5o	{Bi} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5o	{S} <sub>2</sub> {Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
4a	{Bi}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> CO <sup>-</sup>	4a	{Bi}{Ir(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5o	{OH}{Re(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5o	{Se} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
4a	{O}{Cp*Ru} <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4a	{O}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5o	{Te} <sub>2</sub> {Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5q	{BH} <sub>3</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
4a	{O}{CpCo} <sub>3</sub> CO	4a	{SR}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5s	{BH} <sub>4</sub> {CpCo}H <sub>4</sub>	5s	{BPr} <sub>2</sub> {N(r-Bu)} <sub>2</sub> {CpCo}
4a	{S}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4a	{S}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	5s	{C(t-Bu)} <sub>2</sub> {P} <sub>2</sub> {Cp*Co}	5s	{P} <sub>4</sub> {Cp*}(CO) <sub>2</sub> Nb
4a	{S}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	4a	{Se}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	5t	{BH} <sub>4</sub> {CpCo}H <sub>4</sub>	5u	{As} <sub>2</sub> {Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>3</sub>
4a	{Te}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	4b	{BH} <sub>2</sub> {CpTa} <sub>2</sub> (H) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	5v	{P <sub>4</sub> }{Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl}	6a	{B}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub> {AuPPh <sub>3</sub> }
4b	{BH} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	4b	{NH}{S}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	6a	{N}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> {Ru- (CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> CO <sup>-</sup>	6a	{N}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> {Fe(CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> <sup>-</sup> (H)CO
4b	{PR} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	4b	{P} <sub>2</sub> {Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	6a	{PPh}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub>	6a	{S}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub>
4b	{AsCr(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {Cp(CO) <sub>2</sub> W} <sub>2</sub>	4b	{S} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	6a	{S}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub>	6b	{BH} <sub>2</sub> {CpCo} <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
4c	{BH} <sub>3</sub> {Mn(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub>	4c	{P} <sub>3</sub> {Co(triphos)}	6b	{Bi} <sub>2</sub> {Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub>	6c	{GeCo(CO) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> {Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> <sup>-</sup> {Co(CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> CO
4c	{Te} <sub>3</sub> {W(CO) <sub>4</sub> } <sup>2+</sup>	4d	{SnR <sub>2</sub> }{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> CO	6c	{PPh <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Co(CO) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub>	6c	{PPh <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Ru- (CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (CO)
4d	{SEt}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> (H)CO	4e	{As( <i>p</i> -tolyl)}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup> {C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me}	6c	{PPh <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Fe- (CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (CO)	6c	{Se} <sub>2</sub> {CpNi} <sub>4</sub>
4e	{SSiMe <sub>3</sub> }{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	4f	{BH} <sub>2</sub> {PPh <sub>2</sub> }{CpCo} <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	6c	{Te} <sub>2</sub> {CpNi} <sub>4</sub>	6d	{BH}{CH}{CMe}{Fe- (CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>
4g	{SiPhCl} <sub>2</sub> {Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	4h	{SiR <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Mn(CO) <sub>4</sub> } <sub>2</sub>	6d	{BH} <sub>3</sub> {CpCo} <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	6f	{BH} <sub>4</sub> {CpCo} <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
4h	{PR <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	4h	{As} <sub>2</sub> {Cp*Mn(CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	6h	{BH} <sub>3</sub> {BCO} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> }	6i	{B}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub> (H)CO
4h	{S} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4h	{Se} <sub>2</sub> {CpCr(CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	6v	{BH} <sub>5</sub> {Mn(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	6v	{BH} <sub>5</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
4h	{Te}{Te <sub>2</sub> }{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	4i	{BH} <sub>3</sub> {Mn(CO) <sub>4</sub> } <sub>5</sub>	6v	{BH} <sub>5</sub> {Co(CO) <sub>3</sub> } <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	6w	{BH} <sub>5</sub> {CpFe}H <sub>5</sub>
4j	{BH}{BH <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {P(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5a	{S}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub>	6w	{P} <sub>5</sub> {Cp*Fe}		
5b	{B}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	5b	{B}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H <sub>3</sub>				
5b	{N}{Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H	5b	{N}{Os(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H				
5b	{N}{Ru(CO) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> H	5b	{O}{Mn(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> {Fe- (CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> <sup>-</sup>				
5d	{BH} <sub>2</sub> {Cp*Co} <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	5d	{BPh}{PPh}{CpCo} <sub>3</sub>				
5d	{SnFeCp(CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5d	{PCr(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>				
5d	{As} <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>	5d	{SbCr(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> {Fe(CO) <sub>3</sub> } <sub>3</sub>				

3. (a) Takrifkan dan terangkan berserta contoh DUA daripada yang berikut:
- Sebatian gugusan kaya elektron dan sebatian gugusan kekurangan elektron
  - Ligan -ligan hidrogen dan peranannya dalam sebatian gugusan
  - Atom-atom interstitial (ruang antara) dan peranannya dalam sebatian gugusan
- (20 markah)
4. (a) Terangkan ikatan sebatian  $B_6H_6^{2-}$  berdasarkan bilangan elektron valens dan bilangan orbital dan berpandukan Gambarajah 2 dan 3.
- (6 markah)



Gambarajah 2

- 5 -



Gambarajah 3

- (b) Isikan Jadual 2 dengan jawapan yang sesuai. Terangkan dengan ringkas jawapan - jawapan anda berkenaan sebatian induk, klasifikasi dan bilangan elektron kerangka.

(14 markah)

Sebatian	Bilangan elektron valens	Sebatian induk	Bilangan atom boron	Bilangan bucu bagi polihedron induk	Klasifikasi	Bilangan elektron kerangka (framework)
$B_5H_9$						
$B_4H_{10}$						
$B_{12}H_{12}^{2-}$						
$B_{11}H_{13}^{2-}$						
$B_{10}H_{15}^-$						

Jadual 2

.../6-

## BAHAGIAN C

5. (a) Terangkan apakah yang dimaksudkan dengan istilah labil dan lengai apabila merujuk kepada kompleks logam peralihan oktahedral.

(6 markah)

- (b) Pertimbangkan setengah hayat (dalam minit) terhadap tindak balas penukar-gantian bagi kompleks berikut:

Setengah hayat	
kurang dari satu minit	lebih dari satu minit
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$

Jelaskan perbezaan setengah hayat di atas dari segi struktur elektron bagi logam pusat.

(6 markah)

- (c) Pemalar kadarcepat tertib kedua bagi pembentukan  $[\text{VX}(\text{OH}_2)_5]^+$  dari tindak balas di antara  $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  dan  $\text{X}^-$  di mana  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  dan  $\text{N}_3^-$  adalah di dalam nisbah 1:2:10. Berdasarkan data tersebut cadangkan mekanisme bagi tindak balas tersebut.

(8 markah)

6. (a) Bincangkan kesan *trans* dan *cis* dalam tindak balas penukargantian kompleks satah persegi. Apakah teori-teori yang dikemukakan untuk menjelaskan kesan *trans* yang diperhatikan?

(8 markah)

- (b) Jelaskan mengapa tindak balas di antara  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  dan  $\text{HCN}$  menghasilkan kompleks *trans* manakala tindak balas di antara  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  dengan  $\text{NH}_3$  menghasilkan kompleks *cis*.

(6 markah)

.../7-

- 7 -

- (c) Dalam tindak balas hidrolisis bagi *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})\text{Cl}]^+$  untuk menghasilkan  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})(\text{OH}_2)]^{2+}$ , nisbah hasil tindak balas *cis* dan *trans* adalah hampir-hampir sama. Beri penjelasan bagi pemerhatian ini.

(6 markah)

7. (a) Bincangkan bukti eksperimen mengenai mekanisme sfera dalam bagi tindak balas pengoksidaan-penurunan di antara kompleks logam peralihan.

(10 markah)

- (b) Jelaskan mengapa tindak balas pemindahan elektron di antara  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  dan  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  didapati lebih perlahan daripada tindak balas pemindahan elektron di antara  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  dan  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

(10 markah)

oooOooo

.../8-





