
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Final Examination
2015/2016 Academic Session

May/June 2016

JIK 323 – Inorganic Chemistry II
[Kimia Takorganik II]

Duration: 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please ensure that this examination paper contains **SEVEN** printed pages before you begin the examination.

Answer **FIVE** questions. Answer the questions in English. You may also answer the questions in Bahasa Malaysia, but not a mix of both languages.

All answers must be written in the answer booklet provided.

Each question is worth 20 marks and the marks for each sub question is given at the end of that question.

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

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

*Jawab **LIMA** soalan. Jawab soalan-soalan dalam Bahasa Inggeris. Anda juga dibenarkan menjawab soalan dalam Bahasa Malaysia, tetapi campuran antara kedua-dua bahasa ini tidak dibenarkan.*

Setiap jawapan mesti dijawab di dalam buku jawapan yang disediakan.

Setiap soalan bernilai 20 markah dan markah subsoalan diperlihatkan di penghujung subsoalan itu.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.

1. (a) Sketch the two structures that describe most five-coordinate complexes. Label the two different sites in each structure.

Lakarkan dua struktur yang memerihalkan kebanyakan kompleks berkoordinat lima. Labelkan dua tapak ligan yang berbeza bagi setiap struktur.

(4 marks/markah)

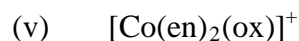
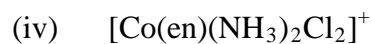
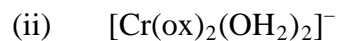
- (b) Show an example of ligand that can function both as a chelating ligand and a bridging ligand. Briefly explain how the ligand achieve such characteristics.

Tunjukkan satu contoh ligan yang dapat berfungsi sebagai ligan kelat dan ligan titian. Jelaskan dengan ringkas bagaimana ligan tersebut dapat mencapai ciri-ciri tersebut.

(6 marks/markah)

- (c) State the types of isomerism that may be exhibited by the following complexes, and draw structures of the isomers:

Nyata jenis-jenis isomer yang terdapat pada kompleks berikut. Lukiskan struktur isomer-isomer tersebut:



(10 marks/markah)

- 2 (a) Explain why the d^8 complexes $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ and $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ are tetrahedral and square planar, respectively. Are these complexes paramagnetic or diamagnetic?

Jelaskan mengapa kompleks d^8 $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ dan $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ adalah, masing-masing, tetrahedral dan satah segi empat sama. Adakah kompleks tersebut bersifat paramagnetik atau diamagnetik?

(12 marks/markah)

- (b) At 298 K, the observed value of magnetic moment, μ , for $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ is $4.85 \mu_B$. Confirm that the complex is high-spin.

Pada 298 K, nilai momen magnet, μ , yang diperhatikan bagi $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ adalah $4.85 \mu_B$. Tentukan kompleks tersebut adalah spin tinggi.

(4 marks/markah)

- (c) At 300 K, the observed value of μ for $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ is $3.9 \mu_B$. Confirm that this result corresponds to what is expected for an octahedral d^3 complex.

Pada 300 K, nilai μ yang diperhatikan bagi $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ adalah $3.9 \mu_B$. Tentukan keputusan ini sepadan dengan apa yang dijangkakan bagi suatu kompleks oktahedral d^3 .

(4 marks/markah)

3. (a) The symmetry type of the d orbitals in a tetragonal C_{4v} symmetry complex, such as $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, the Cl^- lies on the z -axis.

- (i) Which orbitals will be displaced from their position in the octahedral molecular orbital diagram by π interactions with the lone pairs of the Cl^- ligand?

- (ii) NH_3 is a stronger σ base ligand than Cl^- . Explain which orbital will move?
- (iii) Sketch the qualitative molecular orbital diagram for the C_{4v} complex.

Jenis simetri bagi orbital d dalam satu kompleks bersimetri tetragonal C_{4v} , seperti $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, Cl^- berada pada paksi z.

- (i) *Orbital manakah yang akan digantikan daripada interaksi π dengan pasangan tersendiri bagi ligan Cl^- ?*
- (ii) *NH_3 adalah ligan bes σ yang lebih kuat daripada Cl^- . Jelaskan orbital manakah yang akan bergerak ?*
- (iii) *Lakarkan rajah orbital molekul kualitatif bagi kompleks C_{4v} .*

(12 marks/markah)

- (b) Determine the configuration, the number of unpaired electrons and the ligand-field stabilization energy for each of the following complexes (where configuration in the form $t_{2g}^x e_g^y$ or $e^x t_2^y$ and energy in terms of Δ_o or Δ_T and P, as appropriate). Use the spectrochemical series to decide, which are likely to be high-spin or low-spin.

Tentukan konfigurasi, nombor elektron tidak berpasangan dan tenaga penstabilan medan ligan bagi setiap kompleks yang berikut (di mana konfigurasi dalam bentuk $t_{2g}^x e_g^y$ atau $e^x t_2^y$ dan tenaga dalam bentuk Δ_o atau Δ_T serta P, yang sesuai). Gunakan siri spektrokimia untuk menentukan yang manakah berkemungkinan spin tinggi atau spin rendah.

- (i) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (ii) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- (iii) $[\text{W}(\text{CO})_6]$
- (iv) Tetrahedral $[\text{FeCl}_4]^{2-}$

(8 marks/markah)

4. (a) Draw the molecular orbitals energy level diagrams for metal-ligand octahedral complexes. Explain the effect of π bonding on the ligand-field splitting parameter for the:

- (i) π -donor ligands
- (ii) π -acceptor ligands

Lukiskan gambar rajah paras tenaga orbital molekul bagi kompleks logam-ligan oktahedral. Jelaskan kesan ikatan π ke atas parameter pecahpindahan medan ligan bagi:

- (i) *ligan penderma- π*
- (ii) *ligan penerima- π*

(12 marks/markah)

- (b) Which of the following ions are diamagnetic:

Antara ion-ion berikut, yang manakah adalah diamagnetik:

- (i) $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
- (ii) $[\text{CoF}_6]^{3-}$
- (iii) $[\text{NiF}_6]^{2-}$
- (iv) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Explain briefly your answer.

Jelaskan secara ringkas jawapan anda.

(8 marks/markah)

5. (a) A Pt(II) complex of tetramethyl-substituted diethylenetriamine is attacked by Cl^- 10^5 times less rapidly than the diethylenetriamine analogue. Explain this observation in terms of an associative rate-determining step.

Suatu kompleks Pt(II) bagi tetrametil tertukarganti dietilenatriamina yang diserang oleh Cl^- 10^5 kali lebih perlahan daripada analog dietilenatriamina. Jelaskan pemerhatian ini dalam bentuk langkah penentuan kadar sekutuan.

(8 marks/markah)

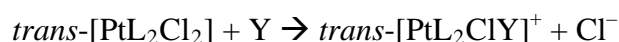
- (b) Write out the inner- and outer-sphere pathways for reduction of azidopentaamminecobalt(III) ion with $\text{V}^{2+}(\text{aq})$. What experimental data might be used to distinguish between the two pathways?

Tuliskan laluan sfera-dalam dan sfera-luar bagi penurunan ion azidopentaamminakobalt(III) dengan $\text{V}^{2+}(\text{aq})$. Data eksperimen yang manakah boleh digunakan untuk membezakan kedua-dua laluan ini.

(12 marks/markah)

6. (a) (i) Suggest a mechanism for the reaction below:

Cadangkan satu mekanisme bagi tindak balas berikut:



- (ii) If the intermediate in your mechanism is sufficiently long-lived, what complication might arise?

Jika perantaraan dalam mekanisme anda berjangka hayat panjang, apakah komplikasi yang akan berlaku?

(8 marks/markah)

- (b) Calculate the valence electron of the metal atoms in the following complexes. Name the complexes:

Kirakan elektron valen bagi atom logam dalam kompleks berikut.

Namakan kompleks itu:

- (i) $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$
- (ii) $[\text{V}(\text{CO})_6]$
- (iii) $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{PPh}_3)_2]$
- (iv) $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)]$
- (v) $[\text{La}(\eta^5\text{-Cp}^*)_3]$
- (vi) $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NO}]$

(12 marks/markah)