

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Tambahan
Sidang Akademik 1994/95

Mei/Jun 1995

JIK 414 - Kimia Koordinatan

Masa : [3 jam]

ARAHAN KEPADA CALON:

- Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi **ENAM** muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.
 - Jawab mana-mana **LIMA** soalan. Setiap soalan bernilai 20 markah dan markah subsoalan diperlihatkan di penghujung subsoalan itu.
 - Setiap jawapan mesti dijawab di dalam buku jawapan yang disediakan.
-

1. (a) Bincangkan mekanisme disosiatif dan asosiatif untuk tindak balas penukargantian bagi kompleks oktahedral. (12 markah)
- (b) Gunakan Teori Ikatan Valens untuk membincangkan variasi nilai momen magnet untuk kompleks-kompleks mangan yang berikut:

	μ (B.M.)
$[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	5.0
$\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	1.8
$\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$	6.1
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	3.2

(8 markah)

2. (a) Nilai tenaga yang diperolehi daripada data spektrum penyerapan untuk kompleks kobalt diberikan di bawah:

	Δ (cm^{-1})	P (cm^{-1})
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22,900	21,000
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18,200	21,000
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10,100	22,500
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9,300	22,500

Jelaskan perbezaan nilai Δ untuk kompleks-kompleks ini. Kira tenaga penstabilan medan hablur untuk setiap kompleks.

(8 markah)

- (b) Apakah yang dimaksudkan dengan 'kesan trans'. Bermula dengan $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, tunjukkan bagaimana anda dapat menyediakan semua isomer bagi sebatian $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)\text{py}]$.

(Siri turutan kesan trans ialah $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{py} > \text{NH}_3$).

(12 markah)

3. (a) Formula empiris untuk mangan karbonil ialah MnC_5O_5 . Sebatian ini bersifat diamagnet dan pengukuran jisim molekul dalam larutan menunjukkan yang sebatian ini bersifat dimer. Spektrum infra merah tidak menunjukkan penyerapan yang melibatkan rengangan karbonil pada frekuensi yang rendah daripada 2000 cm^{-1} . Deduksikan struktur dan kira nombor atom berkesan untuk sebatian ini. (4 markah)
- (b) Mengikut Teori Medan Hablur, orbital-orbital e_g dan t_{2g} merupakan orbital d tulen logam. Bagaimanakah pernyataan ini berbeza dari pendekatan Teori Orbital Molekul? (6 markah)
- (c) Tuliskan persamaan-persamaan yang berimbang dan nyatakan syarat-syarat eksperimen yang sesuai untuk penyediaan sebatian-sebatian yang berikut:
- (i) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; bermula dengan garam kromium(III)
 - (ii) $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; bermula dengan $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
 - (iii) $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$; bermula dengan $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - (iv) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; bermula dengan garam kobalt(II)
- (10 markah)
4. (a) Ion kompleks $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ mempunyai dua ciri yang luar biasa iaitu panjang ikatan Re-Re yang pendek, dan konfigurasi gerhana bagi atom-atom klorin. Jelaskan ciri-ciri ini dengan merujuk kepada pengikatan sebatian ini. (8 markah)
- (b) Sediakan suatu gambarajah paras tenaga orbital molekul yang lengkap untuk kompleks $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$. (4 markah)
- (c) Kompleks $\text{Na}_3[\text{CrF}_6]$ menunjukkan tiga puncak (pada 290.7, 440.5 dan 671.1 nm) dalam spektrum penyerapannya. Sediakan gambarajah paras tenaga dan jelaskan kewujudan ketiga-tiga puncak ini. (5 markah)

(d) Jelaskan kenapa kompleks tetrahedral biasanya tidak berspin rendah.

(5 markah)

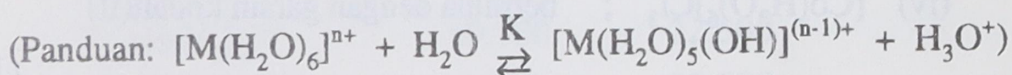
5. (a) Gunakan Teori Medan Hablur untuk menjelaskan pemerhatian yang berikut:

(i) Kobalt(II) lebih cenderung membentuk kompleks tetrahedral tetapi kobalt(III) lebih cenderung membentuk kompleks oktahedral.

(ii) Nikel(II), paladium(II), platinum(II) dan kuprum(II) lebih cenderung membentuk kompleks satah persegi empat berbanding kompleks tetrahedral.

(6 markah)

(b) Apabila Na_2CO_3 dicampurkan kepada larutan akueus ferum(II), ferum(II) karbonat akan termendak tetapi apabila Na_2CO_3 dicampurkan kepada larutan akueus ferum(III), ferum(III) karbonat tidak termendak, sebaliknya ferum(III) hidroksida akan termendak dengan pembebasan suatu gas. Jelaskan pemerhatian ini.



$$K_{\text{FeIII}} = 10^{-3.05} ; K_{\text{FeII}} = 10^{-9.5}$$

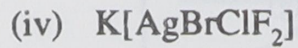
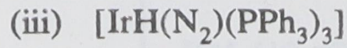
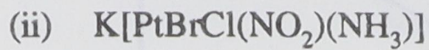
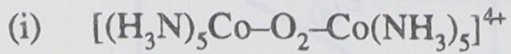
(4 markah)

(c) Gunakan gambarajah-gambarajah pecahpindahan yang sesuai untuk membincangkan konfigurasi elektron (untuk ligan-ligan medan kuat dan medan lemah) bagi kompleks oktahedral dan tetrahedral yang mungkin secara teori memberi kesan pengherotan Jahn Teller.

Berikan juga gambarajah-gambarajah pecahpindahan geometri-geometri ini apabila terherot oleh tegasan Jahn Teller.

(10 markah)

6. (a) Namakan kompleks yang berikut mengikut tatanama IUPAC.



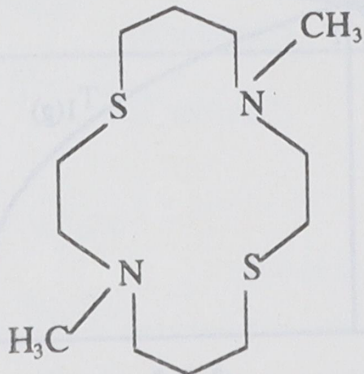
(6 markah)

(b) Bincangkan keisomeran geometris dan optis yang mungkin untuk kompleks jenis $\text{M}(\text{AB})_2$, $\text{M}(\text{AA})_2$ dan $\text{M}(\text{AB})\text{CD}$, yang mana AA mewakili ligan bidentat bersimetri, AB mewakili ligan bidentat takbersimetri dan C serta D mewakili ligan monodentat.

(8 markah)

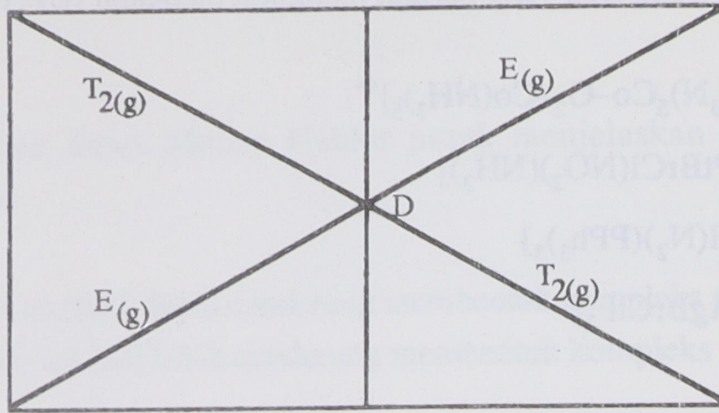
(c) Lukiskan struktur kompleks (termasuk isomer-isomer geometris) yang mungkin dibentuk oleh suatu logam M dengan ligan-ligan yang berikut. Andaikan ligan tambahan sebagai ligan monodentat Z.

(i)



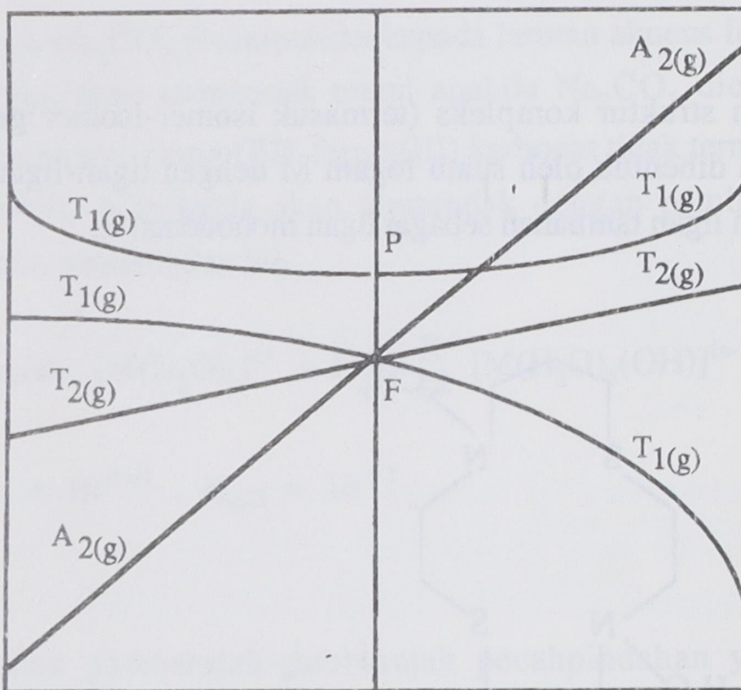
(ii) trietilenatetraammina.

(6 markah)



$d^1, d^6 \text{ tet} \leftarrow Dq \rightarrow d^1, d^6 \text{ okt}$
 $d^4, d^9 \text{ okt} \qquad \qquad \qquad d^4, d^9 \text{ tet}$

Gambarajah ringkas paras tenaga bagi spesies d^1 , d^4 , d^6 dan d^9 di dalam medan oktahedral dan tetrahedral.



$d^2, d^7 \text{ tet} \leftarrow Dq \rightarrow d^2, d^7 \text{ okt}$
 $d^3, d^8 \text{ okt} \qquad \qquad \qquad d^3, d^8 \text{ tet}$

Gambarajah ringkas paras tenaga bagi spesies d^2 , d^3 , d^7 dan d^8 di dalam medan oktahedral dan tetrahedral.

- oooOooo -