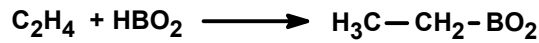
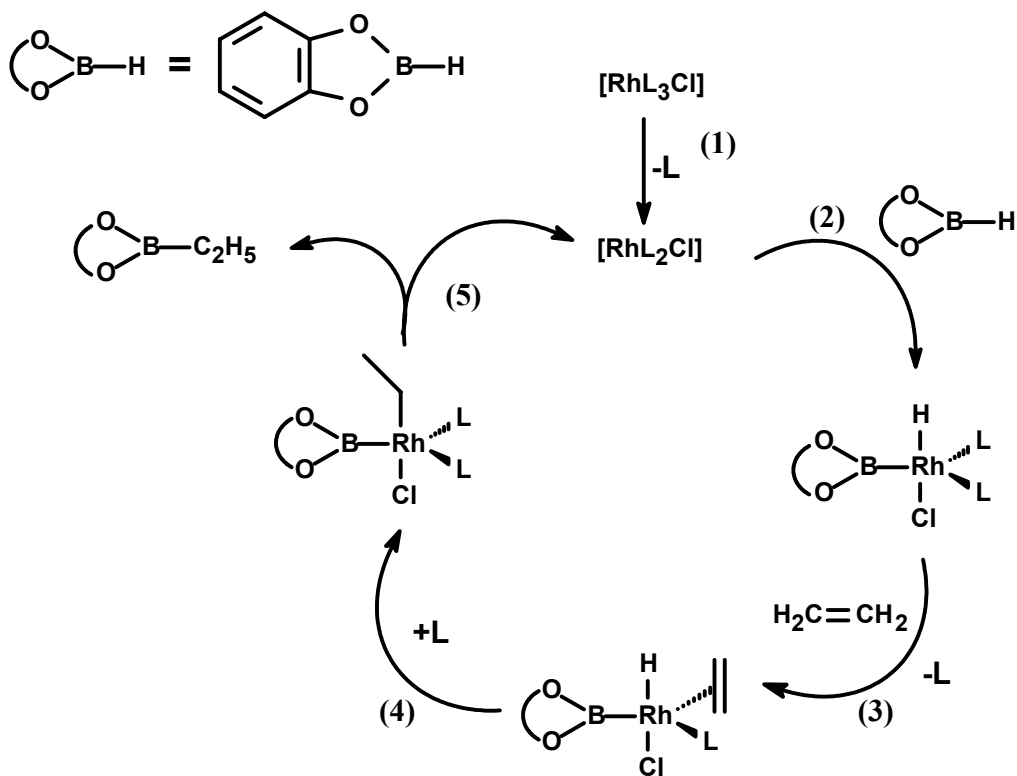


**Oefening 1**

In 1992 werd er in *J. Am. Chem. Soc.* (1992, 114(17), 6671-6685) een onderzoek gepubliceerd door David Evans naar de katalytische hydroborering van alkenen m.b.v. Wilkinson's katalysator ( $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ )



Op grond van dit onderzoek werd de volgende katalytische cyclus voorgesteld  
 $\text{L}=\text{PPh}_3$

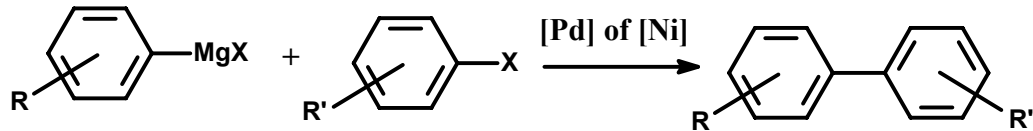


- Teken de structuur en benoem de puntgroep van Wilkinson's katalysator
- In stap 1 wordt  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  omgezet in  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ . Is deze omzetting te verwachten ivm de 18/16 elektronenregel, leg uit hoe u aan uw antwoord komt.
- In de "gewone" hydrogenering is stap 1 niet nodig en reageert  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  direct met  $\text{H}_2$  terwijl een dergelijke additie hier pas in stap 2 plaatsvindt met  $\text{HBO}_2$  als reagens. Geef een reden voor dit afwijkend gedrag.
- Benoem de reactiestappen 2 t/m 5 (stap 3 en 4 bestaan uit 2 deelreacties), geef de oxidatie toestand van Rh voor en na elke stap en het aantal valentie-electronen.

Waardering: a) 5, b) 5, c) 7, d) 8 punten

**Oefening 2**

De complexen  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  en  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  worden gebruikt als katalysator voor de koppeling van een aryl-grignard met een aryl-halide (Makoto Kumada, *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 52, 669).



Om het Pd complex te maken wordt *trans*- $\text{Pd}(\text{NCPH})_2\text{Cl}_2$  opgelost in aceton en hierbij wordt een oplossing van  $\text{PPh}_3$  toegedruppeld. Hierbij verandert de kleur van rood naar licht geel.

- a) Geef van deze reactie (substitutie van  $\text{PhCN}$  door  $\text{PPh}_3$ ) het verwachte mechanisme, geef hierbij het elektronen getal van alle gebruikte verbindingen en geef een mogelijke verklaring voor het feit dat hoofdzakelijk *trans*  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  ontstaat.

Het complex  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  heeft een “square planar” geometrie terwijl  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  een tetrahedrale structuur heeft.

- b) Teken beide complexen en geef de puntgroep. Schets van beide complexen de opsplitsing van de d-orbitalen en benoem deze en geef de symmetrie aan.
- c) Vul in het bij c) verkregen schema de d-electronen in en verklaar hiermee waarom het Ni complex blauw en het Pd complex geel is, geef van beide complexen ook de magnetische eigenschappen.
- d) Een mogelijke (maar zeer onwaarschijnlijke) eerste stap in de katalyse is de oxidatieve additie van het aryl-halide aan het metaal. Teken beide complexen die door deze reactie gevormd worden, en geef de formele oxidatie toestand van het metaal.

Waardering: a) 6, b) 4, c) 5, d) 4 punten

**Oefening 3**

- a) Geef de grondterm van een  $d^7$  ion.
- b) Het UVvis absorptie spectrum van  $[VCl_6]^{4-}$  heeft drie absorptie banden bij 8000, 13000 en 20000  $cm^{-1}$ . Bepaal, gebruikmakende van het juiste Tanabe-Sugano diagram, welke overgangen dit zijn.
- c) Gebruik hetzelfde Tanabe-Sugano diagram om  $\Delta_o$  en B af te leiden.
- d) Voorspel de golfgetallen voor de eerste twee spin toegestane overgangen van het UVvis spectrum van  $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ , waarvoor geldt:  $\Delta_o = 17600 \text{ cm}^{-1}$  en  $B = 918 \text{ cm}^{-1}$ .

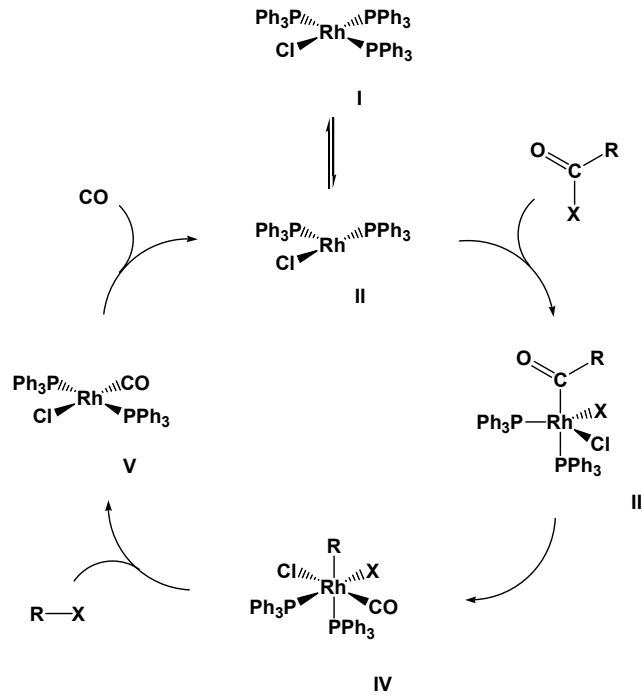
De optische resolutie van  $[Co(en)_3]^{3+}$  werd voor het eerst beschreven door Alfred Werner in 1912 (Chemische Berichte, **45**, 121, 2061) door 1 stereo-isomeer te laten precipiteren met een chiraal tegenion: (+)-tartaarzuur.

- e) Teken de 2 stereo-isomeren van  $[Co(en)_3]^{3+}$ . en=ethyleendiamine

Waardering: a) 3, b) 6, c) 5, d) 6, e) 5 punten

**Oefening 4**

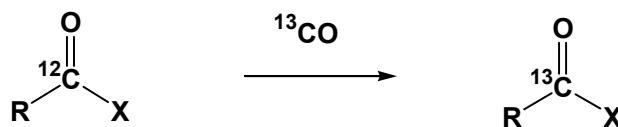
## Naamgeving, Katalyse en Reactiviteit



Gegeven is de katalytische cyclus voor de decarbonylering van  $RC(O)X$  mbv de Wilkinson's katalysator ( $RhCl(PPh_3)_3$ ), met  $X = H, CN, Cl, Br$ . Deze reactie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van  $180^\circ C$  of hoger.

- Wat is de officiële naam (IUPAC) van de Wilkinson's katalysator?
- Geef de bruto-reactie voor de decarbonylering.
- Geef bij alle stappen aan met welk type we te maken hebben; bijvoorbeeld additie, eliminatie (oxidatief, reductief), insertie, dissociatie, coördinatie, etc. Geef van alle complexen het aantal valentie electronen en de oxidatietoestand van het metaal.

Indien de reactie wordt uitgevoerd bij  $100^\circ C$  onder  $^{13}CO$  druk ziet men geen decarbonylering (er ontstaat geen  $RX$ ) maar wel incorporatie van  $^{13}CO$  in het substraat:



- Geef een plausibele verklaring voor het verschil in reactie. Gebruik onder andere de termen labiliteit en activeringsenergie.

Waardering: 23 punten, a) en b) 4, c) 8, d) 7

**Oefening 5**

## UV-vis

- a) Wat is de grondterm van een  $d^2$  overgangsmetaal ion? Beredeneer dit aan de hand van de d-electronenconfiguratie.

Voor een octaëdrisch Ni(II) complex zijn 3 pieken gemeten bij 8000, 13200 and 22800  $\text{cm}^{-1}$ .

- b) Bepaal gebruikmakende van het juiste Tanabe-Sugano diagram welke overgangen dit zijn.  
c) Bepaal mbv het Tanabe-Sugano diagram  $\Delta_o$  en B.

- d) Geef, gebruikmakend van het juiste Tanabe-Sugano diagram, de spin toegestane overgangen voor het high spin complex  $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .  
e) Hoe veranderen deze overgangen als de 6 water liganden vervangen worden door drie 2,2'-bipyridine liganden ( $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{bpy})_3]^{3+}$ )?

Als  $\text{PEtPh}_2$  bij  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{CS}_2$  wordt toegevoegd aan  $\text{NiBr}_2$  ontstaat een rood complex met de formule  $\text{Ni}(\text{PEtPh}_2)_2\text{Br}_2$ , dat in een groen complex overgaat als men de rode oplossing bij kamertemperatuur laat staan. Het rode produkt is diamagnetisch, het groene paramagnetisch.

- f) Verklaar de verschillen in magnetisme en kleur.

Ook  $\text{NiCl}_2$  en  $\text{NiI}_2$  vormen complexen met  $\text{PEtPh}_2$ . Dat met  $\text{NiCl}_2$  is rood en diamagnetisch bij elke temperatuur, dat met  $\text{NiI}_2$  roodbruin en paramagnetisch.

- g) Wat is de structuur van deze complexen?  
h) Verklaar waarom  $\text{Ni}(\text{PEtPh}_2)_2\text{X}_2$  verschillende structuren aanneemt afhankelijk van X voor  $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$  en  $\text{I}$ .

Waardering: 34 punten, f) 6 punten, alle anderen 4 punten

**Oefening 6**

De snelheidsvergelijking van een substitutie in een octaedrisch complex is in de regel consistent met een Eigen-Wilkins mechanisme. In dit mechanisme wordt er in een pre-evenwicht een 'encounter complex' gevormd. Dit complex herschikt uiteindelijk waarbij de producten gevormd worden.

Een voorbeeld van bovenstaande substitutie is de reactie van  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  met  $\text{NH}_3$ , waarbij  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_5\text{NH}_3]^{2+}$  gevormd wordt.

$$\text{Rate} = kK_E[\text{C}]_{\text{tot}}[\text{Y}] / 1 + K_E[\text{Y}]$$

$[\text{C}]_{\text{tot}}$  = de totale concentratie van alle complexspecies (bij lage conversie)

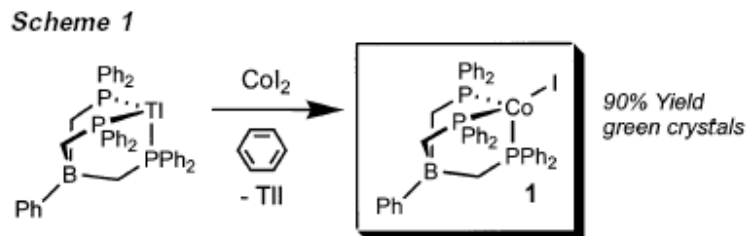
$[\text{Y}]$  = de concentratie van de binnenkomende groep

- Leidt de gegeven snelheidsvergelijking af voor genoemde substitutie die consistent is met een Eigen-Wilkins mechanisme.
- Leg met behulp van deze, in handige vorm geschreven, snelheidsvergelijking uit wat je zal observeren in de twee extreme gevallen dat  $[\text{Y}]$  erg laag of erg hoog is.
- Teken het UV spectrum van  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  met behulp van het ter zake doende Tanabe-Sugano diagram. Ga hierbij uit van een waarde van  $\Delta_o/B$  van 20 en een waarde van  $B$  van  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Benoem de overgangen van elke band en bereken de exacte positie van de spin-toegestane overgangen.
- Reken de LFSE (Ligand Field Stabilization Energy) uit voor een  $\text{Ni}^{2+}$  en een  $\text{Fe}^{2+}$  species in een octaedrische omringing.

Waardering: 30 punten, a) 10, b) 6, c) 10, d) 4 punten

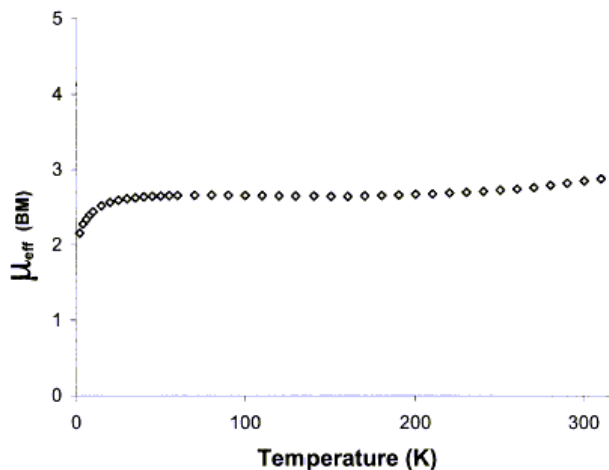
**Oefening 7**

J.C. Peters en collegae hebben uit een thallium complex met een tridentaat mono-anionisch fosfor-boraat ligand door middel van een reactie met kobalt(II)jodide het corresponderende kobalt complex (**1**) gevormd. Zie *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 51, 15336-15350.



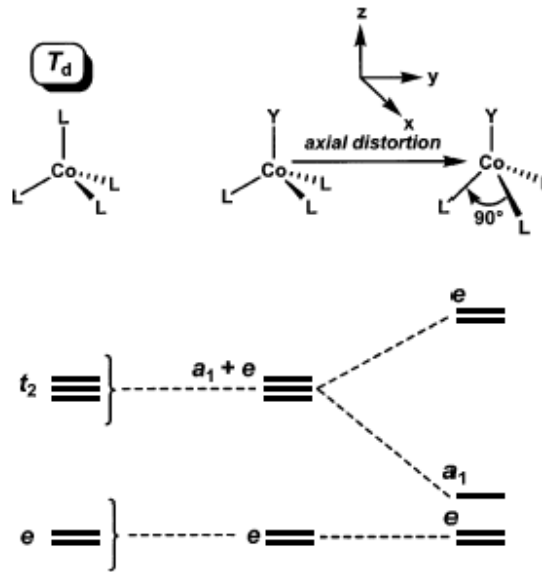
- Wat is de puntgroep van het kobalt complex als men aanneemt dat het centrale metaal atoom een tetraëdrische structuur heeft?
- Wat is de oxidatie toestand van het kobalt?
- Bepaal de grondterm van het vrije kobalt-ion.
- Beredeneer waarom er in de regel alleen high-spin tetraëdrische complexen bestaan.

Wanneer men het complex analyseert met behulp van een SQUID (Superconducting QUantum Interference Device; ofwel een apparaat om onder andere de magnetische susceptibiliteit te meten) verkrijgt men het onderstaande diagram.

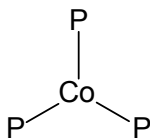


- Men kan aflezen dat de waarde voor  $\mu_{\text{eff}}$  ongeveer  $2.8 \mu_{\text{B}}$  bedraagt. Bereken of dit in overeenstemming is met de theoretische waarde.

Het kobalt complex (**1**) is echter geen perfecte tetraëder, de geometrie is wat verstoord. De energieniveaus in een verstoorde tetraëder liggen daardoor wat anders. In onderstaand plaatje is dit grafisch weergegeven.



- f) Teken de energieniveaus op uw papier over en geef aan hoeveel elektronen er in elk energieniveau zitten en geef de puntgroep van de verstoorde tetraëders aan (zoals boven de structuur rechtsboven  $T_d$  is vermeld).
- g) In de verstoorde tetraëder kan men dus wel weer onderscheid maken tussen high-spin en low-spin configuraties. Welke van deze twee elektronen configuraties verwacht u dat het verstoord tetraëdrische complex aanneemt puur op basis van de liganden?
- h) We vereenvoudigen het kobalt complex en nemen aan dat alle fosfor-donor atomen *in het vlak* van het centrale kobalt atoom liggen. Bovendien laten we het jodide ligand en de substituenten op de fosfor donor atomen buiten beschouwing. Stel het MO-diagram op van het vereenvoudigde Co(PPP) fragment (zie ook onderstaande figuur). Beschouw zowel  $\sigma$ - als  $\pi$ -binding.

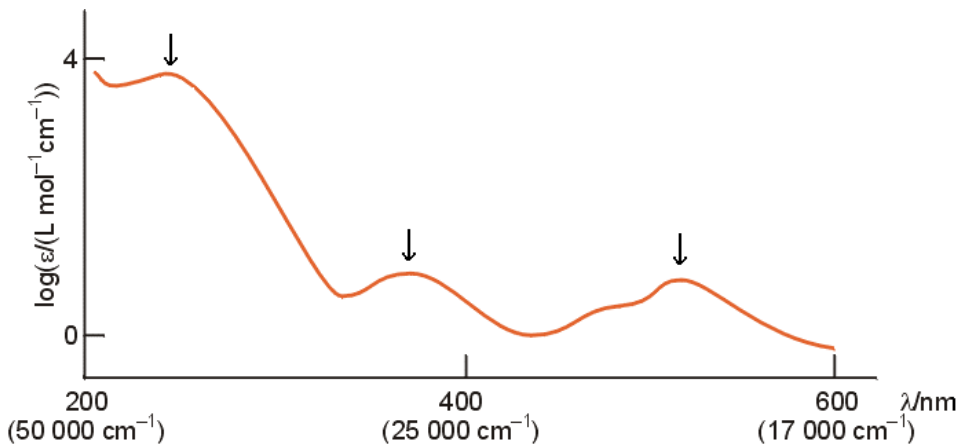


- i) 0-waardig kobalt kan met CO interessante clusters vormen. Teken twee isomeren van  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  die beide een zeer stabiel zijn. Beredeneer voor beide isomeren hoeveel banden U in het IR spectrum zult zien voor de CO rekvibratie en geef, indien van toepassing, aan hoe de golflengtes zich ten opzichte van elkaar verhouden.

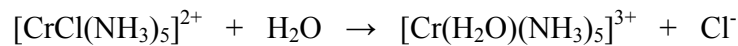
Waardering: 40 punten, a) 2, b) 2, c) 3, d) 4, e) 4, f) 5, g) 4, h) 10, i) 6 punten

**Oefening 8**

Gegeven is het absorptie spectrum van  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  in het visuele en ultraviolet gebied.



- Wijs de drie banden (250, 380 en 520 nm) toe aan de bijbehorende overgangen (eventueel met behulp van het juiste Tanabe-Sugano diagram en reken de waarden van  $\Delta_o$  en  $B$  uit voor dit complex.
- Bepaal de grond-term voor het bovenstaande  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  complex met behulp van  $M_L$  en  $M_S$ .
- Bij een hydrolyse van het  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  complex,



is de snelheid van de reactie afhankelijk van de zogenaamde "spectator"-liganden  $\text{NH}_3$ . Wat zal het verschil in reactiesnelheid zijn wanneer we deze reactie vergelijken met de hydrolyse van  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ?

- Wanneer we het UV-VIS spectrum van  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  bekijken dan zien we twee charge transfer banden (LMCT). Vergelijken we dit met het UV-VIS spectrum van  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , dan zien we in het laatste geval maar 1 charge transfer band (LMCT). Verklaar dit aan de hand van eenvoudige MO schetsen.
- In het kader van de 18 elektronen regel hebben we gezien dat complexen van metalen aan de rechterkant van het d-blok (bv.  $\text{Rh}^I$ ,  $\text{Ir}^I$  en  $\text{Pd}^{II}$ ) vaak heel stabiel zijn wanneer zij 16 in plaats van 18 elektronen bezitten en een vlak vierkante structuur hebben. Geef een verklaring hiervoor. Vergelijk hierbij de octaëdrische opsplitsing van de d-orbitalen met die van de vlak vierkante opsplitsing.

Waardering: 25 punten, a) 6, b) 2, c) 5, d) 6, en e) 6 punten.