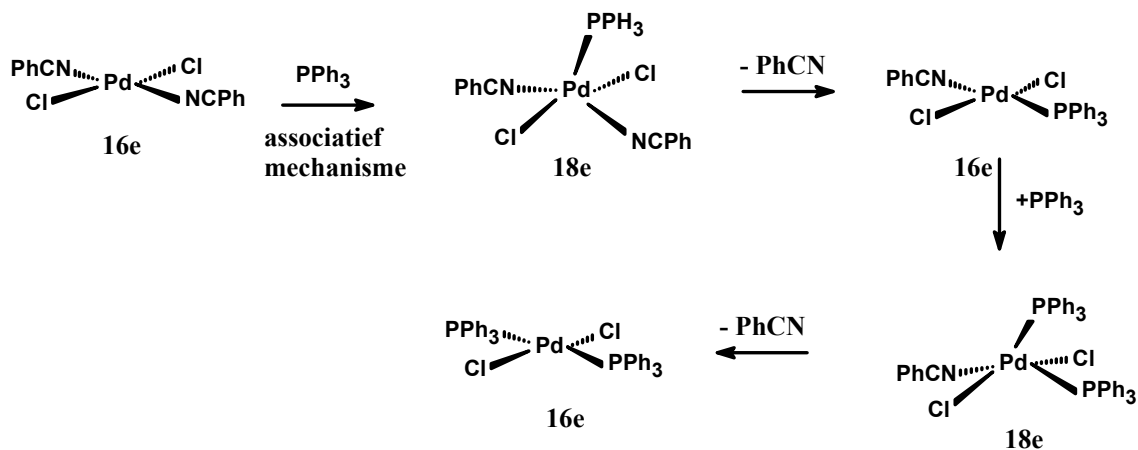


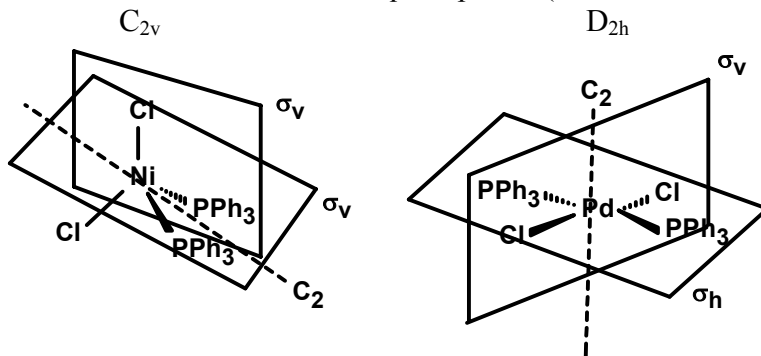
Oefening 2

- a) Deze substitutie volgt de normale route waarbij behoud van retentie optreedt. Als men dus start vanuit het trans complex verkrijgt men hierdoor ook het trans product (p. 475 Shriver & Atkins).

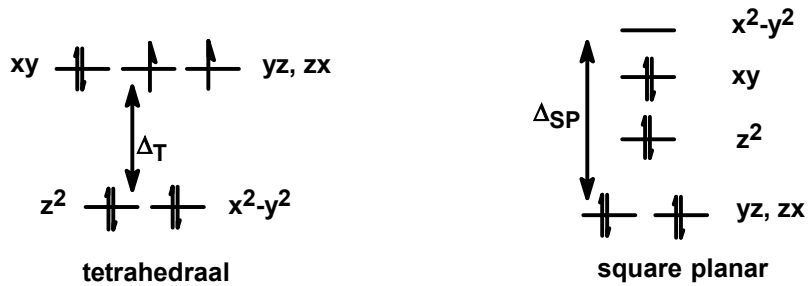
Het benzonitril is meer labiel dan een chloride (zwakkere binding met Pd), hierdoor zal eerst een benzonitril worden gesubstitueerd. Nu zal door het trans effect van triphenylphosphine (staat hoog in de trans reeks) ook de 2^o benzonitril worden vervangen door een PPh₃.



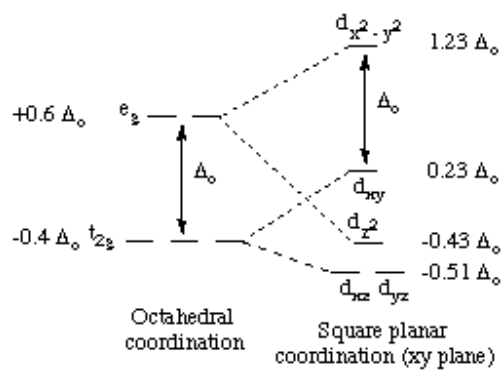
- b) Het nikkel-complex zal bij voorkeur een tetraëdrische omringing hebben, terwijl palladium een voorkeur heeft voor square planar (zie Shriver & Atkins, pagina 214):



Hiermee kennen we dan de opsplitsing van de d-orbitalen. Voor het tetraëdrische nikkel liggen de z^2 en x^2-y^2 het meest in de richting van de bindingen met symmetrie a_1 (zie ook de karaktertabel op pagina 6 van het tentamen), de overige drie hebben dezelfde energie (hoger, minder overlap). Het square planar palladium heeft de grootste overlap in de yz richting. De z^2 heeft geen overlap, xy en x^2-y^2 zijn antibindend. Dit levert de volgende plaatjes (zie Shriver & Atkins, pagina 235):



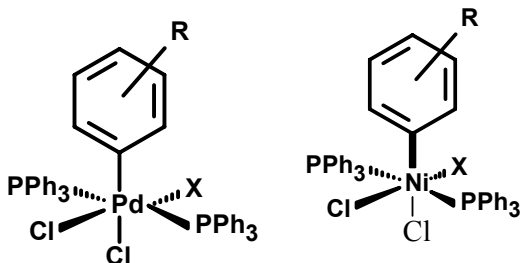
- c) Voor de elektronen zie bovenstaande plaatjes. Ni en Pd hebben beide 8 valentie-elektronen.



In het Ni complex is er een overgang mogelijk van (bijvoorbeeld) x^2-y^2 naar xz met een energie verschil van Δ_t wat een sterk blauw gekleurd complex opleverd (blauw = 450 dus 550 wordt geabsorbeerd) Terwijl bij het Pd complex een overgang mogelijk is van xy naar x^2-y^2 met een groot energieverschil Δ_o wat een licht geel complex oplevert. (geel is 550 dus 450 wordt geabsorbeerd, energie van geelabsorptie is groter dan blauwabsorptie wat overeenkomt met het verschil in Δ (want $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$).

Het Ni complex heeft ongepaarde elektronen waardoor het paramagnetisch is ($S=1$). Het Pd complex heeft geen ongepaarde elektronen en is daarom diamagnetisch ($S=0$).

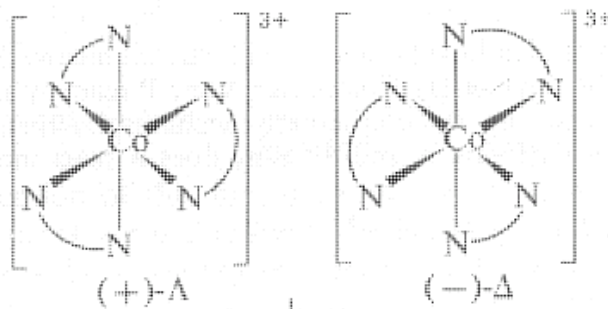
- d) Het aryl-halide zal splitsen in het aryl en het halide en dat levert de volgende complexen:



Beide complexen hebben de formele oxidatietoestand +4. Deze oxidatietoestand komt zelden voor bij Pd en Ni waardoor deze stap zeer onwaarschijnlijk is.

Oefening 3

- a) d^7 dus $S=3/2$, $L = 3 \rightarrow (2S+1)L \rightarrow {}^4F$
- b) V^{2+} dus we hebben te maken met een d^3 ion dus de absorptie overgangen zijn: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$
- c) Neem een liniaal en passer en ga knippen en plakken en dan volgt hier onomstreden uit (via verhouding van v_2/v_1) dat: $\Delta_o/B=13$ en $v_2/B=24$ dus $B = 541$ en dan is $\Delta_o = 7040 \text{ cm}^{-1}$; Een andere methode: $\Delta_o = 8000 \text{ cm}^{-1}$ volgt direct uit het feit dat $v_1 = \Delta_o$. Dit kunt u dan vervolgens weer in $\Delta_o/B=13$ invullen. $B=333$.
- d) Cr^{3+} dus d^3 ion, $\Delta_o / B = 17600 / 918 = 19.2 \rightarrow E/B = 18$ en 27 en hieruit volgt dat $E = 16500$ en 25000 cm^{-1}
- e) We nemen hiervoor de figuur uit inorganic chemistry (purcell & kotz), p. 684:



complex can trace out a left- or right-handed helix on rotating and moving through space (Figure 11-6). It is on the basis of the opposite helicities of enantiomeric molecules with multidentate ligands that the IUPAC system of nomenclature is based. As noted above, molecules having right-handed helicity are labeled Δ and those with left-handed helicity are labeled Λ .

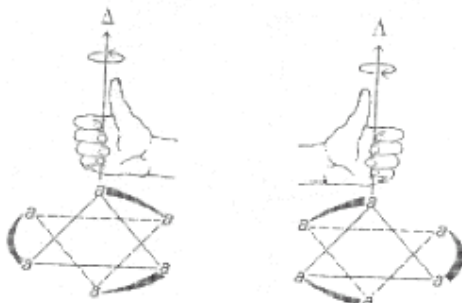
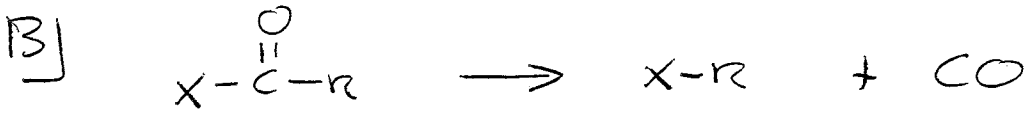


Figure 11-6. Illustration of the right- (Δ) and left-handed (Λ) helicity of a tris(bidentate) complex. The pseudo-threefold axis of the octahedron is used as the defining axis.

A) chloro tris(triphenylphosphine) rhodium (I)



C) I \rightarrow II eliminatie / dissociatie

II \rightarrow III ox. Additie

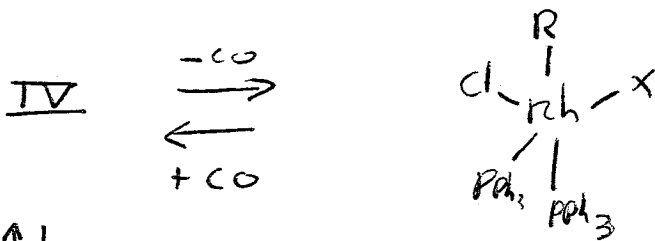
III \rightarrow IV deinsertie / demigratie / extrusie

IV \rightarrow V red. eliminatie

V \rightarrow II eliminatie / dissociatie

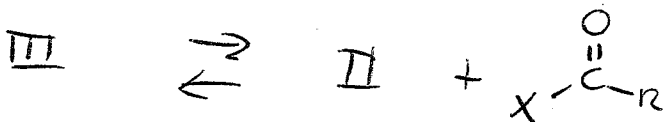
Complex	ox. toestand	VE
I	I	16
II	I	14
III	III	16
IV	III	18
V	I	16

D)



CO is labiel

\updownarrow



reacties zijn evenwicht

Temp = 100°C ipv 180°C \Rightarrow Activeringsenergie voor red. el. is te hoog.

Oefening 5

A] d^2 : $\uparrow \uparrow \text{---}$

$$S = 1$$

$$L = 3$$

$$(2S+1)L \Rightarrow 3F$$

B] $M_i(O)$ d^8

$$3T_2 \leftarrow 3F_2$$

$$3T_1 \leftarrow 3F_1$$

$$3T_1 \leftarrow 3F_1$$

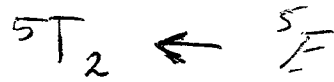
C] $v_2/v_1 = 1.65$

$$\Rightarrow \Delta/B \approx 10$$

$$E/B = \frac{8000}{B} \approx 10$$

$$B \approx 800$$

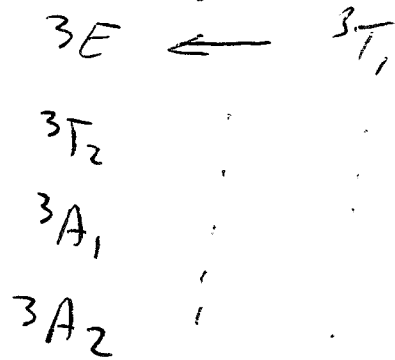
$$\Delta = 10B = 8000$$



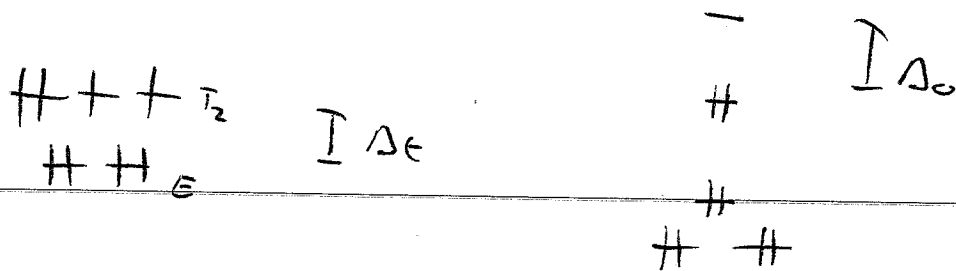
E] bpy STAAT hoger in spectr. reeks $\Rightarrow \Delta$ groter

low spin complex

spin toestand overgangen:



tetraeder of vlak vierkant



klein: paramagnetisch
 groen
 Abs: rood
 $\Delta E < \Delta_0$

diagrammatisch
 rood
 groen

$\lambda(\text{rood}) = 770 \text{ nm}$

$\lambda(\text{groen}) = 550 \text{ nm}$

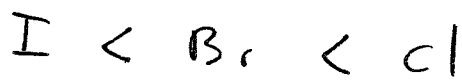
ENERGIE roodabsorptie < groenabsorptie ($\Delta E < \Delta_0$)

G

$NiL_2Cl_2 \rightarrow$ vlak vierkant (diamagnetisch)

$NiL_2I_2 \rightarrow$ tetraëder (paramagnetisch)

H) Spectroden. reeks:



Δ klein

Δ groot

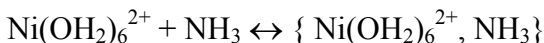
I groter dan Br wat weer groter is ~~dan~~ Cl
 grotere atomen neigen eerder naar tetraëder vanwege
 sterische gronden.

Oefening 6

Antwoord a)

Dit wordt behandeld in sectie 14.6 a) in Shriver and Atkins

Formatie van het encountercomplex met bijbehorende evenwichtsvergelijking



$$K_E = [\{ \text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}, \text{NH}_3 \}] / [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}] [\text{NH}_3] \quad \text{(I)}$$

De snelheidbepalende reactie waarbij de producten worden gevormd met bijbehorende snelheidsvergelijking.

Neem nu $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = [\{ \text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}, \text{NH}_3 \}] + [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}]$ oftewel

$$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} - [\{ \text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}, \text{NH}_3 \}] \quad \text{(III)}$$

Herschrijf I tot $[\{ \text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}, \text{NH}_3 \}] = K_E [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}] [\text{NH}_3]$ (IV)Vul IV in in II: $\text{rate} = k K_E [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}] [\text{NH}_3]$ (V)

$$\begin{aligned} \text{Vul III in in V:} \quad & \text{rate} = k [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} K_E [\text{NH}_3] - k [\{ \text{Ni}(\text{OH}_2)_6^{2+}, \text{NH}_3 \}] K_E [\text{NH}_3] \\ & \text{rate} = k [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} K_E [\text{NH}_3] - \text{rate} K_E [\text{NH}_3] \\ & (1 + K_E [\text{NH}_3]) \text{rate} = k K_E [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} [\text{NH}_3] \\ & \text{rate} = k K_E [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} [\text{NH}_3] / (1 + K_E [\text{NH}_3]) \end{aligned}$$

Antwoord b)

Wanneer $[\text{NH}_3]$ erg klein is dan $K_E [\text{NH}_3] \ll 1$ en de snelheidvergelijking reduceert tot de volgende tweede orde vergelijking:

$$\begin{aligned} \text{rate} &= k K_E [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} [\text{NH}_3] \text{ of} \\ \text{rate} &= k_{\text{obs}} [\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} [\text{NH}_3] \end{aligned}$$

 k_{obs} kan gemeten worden en K_E kan geschat worden (met de Fuoss-Eigen vergelijking (14.6 b) in Shriver and Atkins)). k kan dus bepaald worden.Wanneer $[\text{NH}_3]$ het oplosmiddel is en $K_E [\text{NH}_3] \gg 1$ dan is de waarde van K_E onbelangrijk en kunnen reacties met verschillende Y direct vergeleken worden.

Antwoord c)

$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ is een d^8 metaal. Gegeven is $\Delta_o / B = 20$, dus de volgorde van banden vanaf lage energie gezien is:

${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin forbidden)

${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin allowed) bij $(19 \cdot 1100 = 20900 \text{ cm}^{-1})$

${}^1A_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin forbidden)

${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin allowed) bij $(29 \cdot 1100 = 31900 \text{ cm}^{-1})$

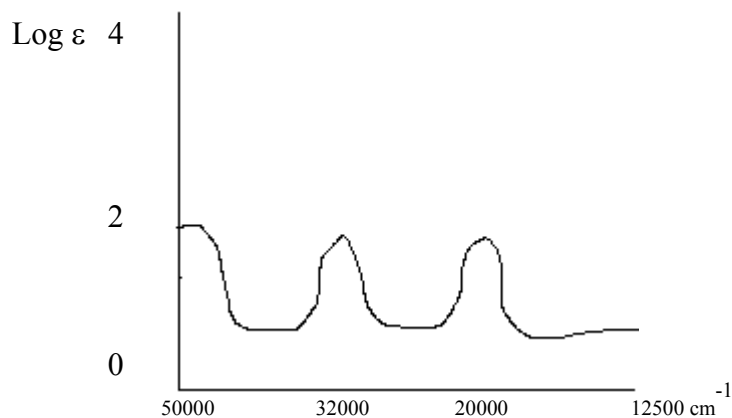
${}^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin forbidden)

${}^1T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin forbidden)

${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ (spin allowed) bij $(44 \cdot 1100 = 48400 \text{ cm}^{-1})$

Wellicht zijn de de laatst genoemde banden niet zichtbaar omdat er een zeer intense Charge Transfer overgang overlapt.

We schetsen alleen de spintoegestane overgangen.



Antwoord d)

Ni^{2+} is een d^8 metaal, enige mogelijkheid is een high spin systeem

LFSE formule invullen ($x = 6$ en $y = 2$)

$$\text{LFSE} = 1.2 \Delta_o$$

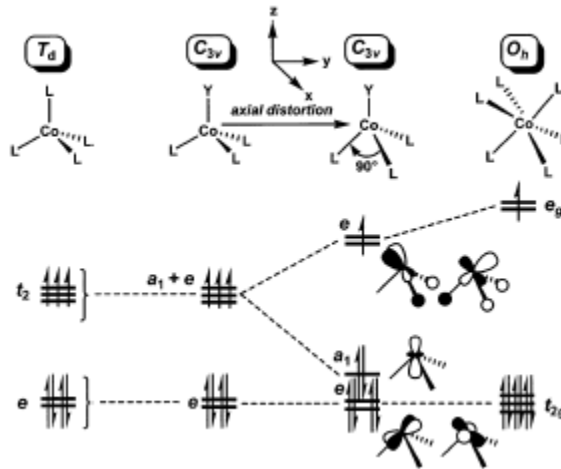
Fe^{2+} is een d^6 metaal, aangezien er geen liganden genoemd zijn kan er zowel een high spin als een low spin situatie zijn ontstaan.

LFSE formule invullen ($x = 6$ voor low spin) en ($x = 4$ en $y = 2$ voor high spin)

$$\text{LFSE} = 2.4 \Delta_o \text{ (low spin) of } 0.4 \Delta_o \text{ (high spin)}$$

Oefening 7

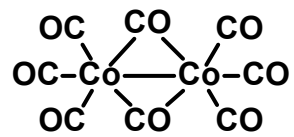
- a) No; No; Yes (C_3); No; No; Yes (σ_v); C_{3v}
- b) II of $2+$; iodide = -1 en het BP3 ligand is -1 (monoanionisch)
- c) 3 ongepaarde spins $\text{multipliciteit} = (2S+1) = (2 \times 1.5 + 1) = 4$
 $L = (2 \times 2 + 2 \times 1 + 1 \times 0 + 1 \times -1 + 1 \times -2) = 3 = F$ dus 4F
- d) De kristalveld opsplitsing in een tetraëdrische omringing (Δ_T) is meer dan de helft kleiner dan in een octaëdrische omringing (Δ_O). De LFSE is in de tetraëdrische omringing dan ook veel kleiner dan in een octaëdrische omringing en is niet groot genoeg om de spin-parings energie te overtreffen.
- e) $\mu_{\text{eff}} = 2\{S(S+1)\}^{1/2}$ BM ; $\mu_{\text{eff}} = 2\{1.5(2.5)\}^{1/2}$ BM = 3.87 BM en is dus veel hoger dan experimentele waarde.
- f)



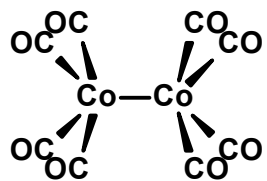
- g) 3 x R-PPh₂ (analoog aan PPh₃) hoog in de spectrochemische reeks dus strong field – low spin. 1 x I laag in spectrochemische reeks maar numeriek in de minderheid dus minder van invloed.

h) MO: zie laatste pagina

i) 1^e isomeer: 2 banden; 1 van de terminal CO's en 1 van de bridging CO's



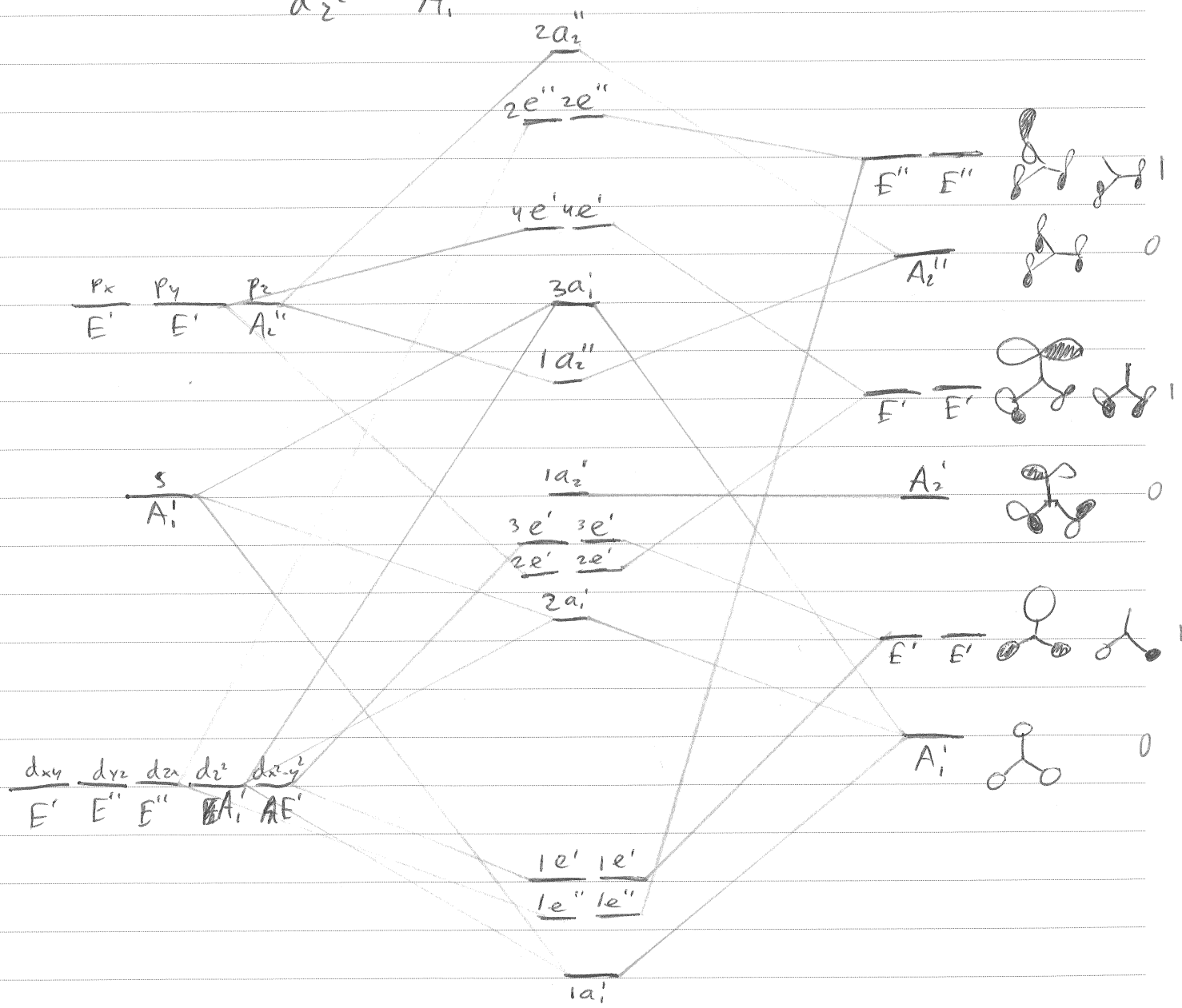
2^e isomeer: 1 band; van terminale CO's.



MO schema D_{3h}

Metad

s	A_1'	d_{xy}	E'
p_x	E'	d_{yz}	E''
p_y	E'	d_{zx}	E''
p_z	A_2''	$d_{x^2-y^2}$	E'
		d_{z^2}	A_1'



Oefening 8

$[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ is een Cr^{3+} complex en dus d^3

De band bij 250 nm is een hele sterke band en is dan ook een Charge Transfer

De band bij 380 nm is een d-d overgang (gemiddelde intensiteit dus spin-toegestaan) en dan kunnen we in het Tanabe-Sugano diagram aflezen dat dit de ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ overgang is.

De band bij 520 nm is ook een d-d overgang (ook spin-toegestaan) en dit is de ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ overgang.

De spin verboden overgangen ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ en ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ hebben een hele kleine intensiteit en zijn in dit geval niet te zien.

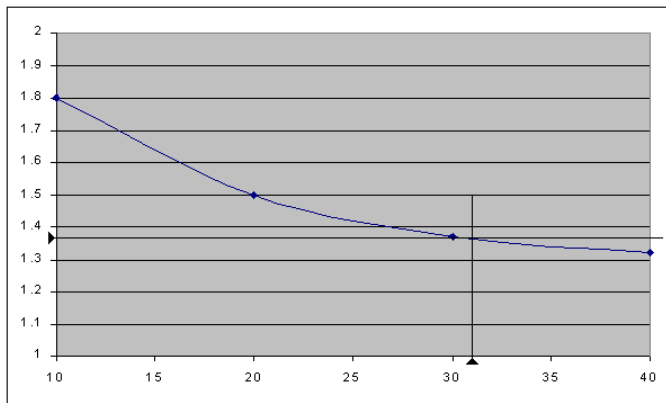
Wanneer we Δ_o en B willen berekenen dan beginnen we met de verhouding tussen ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ en ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ overgang.

$${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g} : 380 \text{ nm} = 26316 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g} : 520 \text{ nm} = 19230 \text{ cm}^{-1}$$

$$26316 / 19230 = 1.37$$

We bekijken nu het Tanabe-Sugano diagram en zoeken een verhouding van 1.37 voor de E/B van de ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ overgang en de E/B van de ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ overgang. Dit is vrij lastig af te lezen. Makkelijker is het om een grafiekje te maken met de ratio van E/B (y-as) tegen de waarde van Δ_o/B .



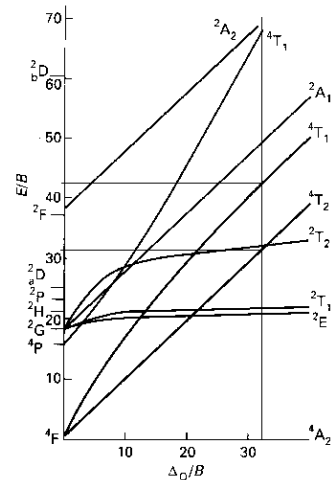
Hierin kunnen we aflezen dat 1.37 overeen komt met $\Delta_o/B = 32$. Hiermee kunnen we de waarde voor B berekenen.

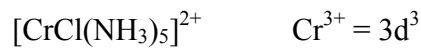
We nemen hiervoor de ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ overgang (de andere kan natuurlijk ook) en lezen af dat de waarde voor E/B 32 is.

$$\text{Dan geldt } 19230/B = 31.5 \rightarrow B = 610$$

$$\text{(of } 26316/B = 43 \rightarrow B = 612)$$

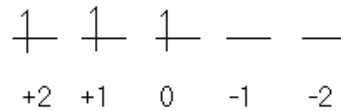
$$\Delta_o/B = \Delta_o/610 = 32 \rightarrow \Delta_o = 19520 \text{ cm}^{-1}$$

2. d^3 with $C = 4.5B$ 

Antwoord 8 b)

$$S = 1\frac{1}{2} \quad M_S = 2 \cdot 1\frac{1}{2} + 1 = 4$$

$$M_L = (+2) + (+1) + 0 = 3$$

Term: 4F **Antwoord 8 c)**

NH_3 is een sterkere σ -donor dan H_2O en zal dus zorgen voor meer elektronen dichtheid op het chroom atoom. Hierdoor zal het verbreken van de binding tussen Cr-Cl en de vorming van Cl⁻ vergemakkelijken. De reactiesnelheid zal dan toenemen.

Antwoord 8 d)

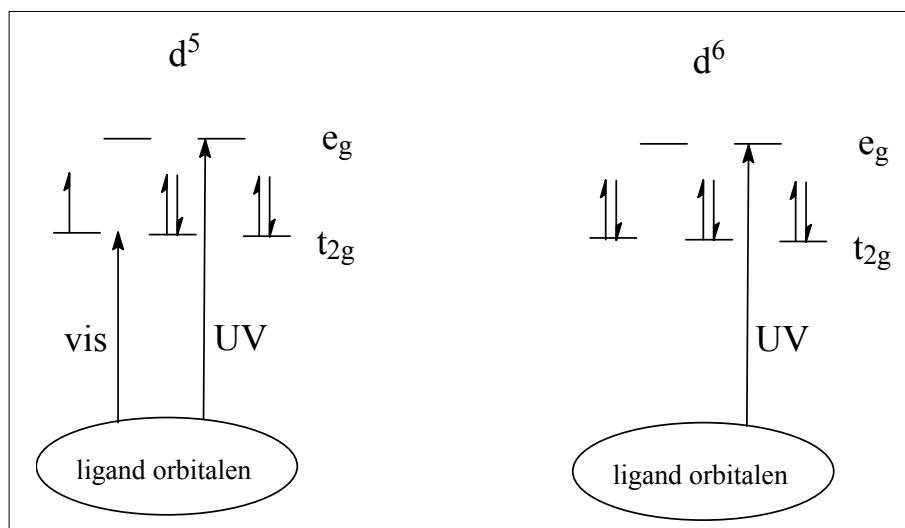
CN^- is een ligand van het "strong field" type. Er zijn zes liganden en dus zeer waarschijnlijk octaëdrische omringing. Dit veroorzaakt een grote octaëdrische opsplitsing Δ_o .

IJzer is een d^8 metaal (achtste periode).

In het $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ bezit het Fe een formele lading van 3+, dus Fe(III) is d^5 .

In het $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ bezit het Fe een formele lading van 2+, dus Fe(II) is d^6 .

De cyanidecomplexen zitten dus in een low spin vorm. Zie figuur 3-1 voor de weergave van het (versimpelde) MO van beide ijzercomplexen.

**Figuur 3- 1**

In het d^5 is er een overgang (LMCT) mogelijk van de ligand orbitalen naar de t_{2g} (lagere energie, dus zichtbaar licht) en naar de e_g (hogere energie, dus UV) wat dus in totaal 2 banden geeft.

In het d^6 is alleen de overgang (LMCT) mogelijk naar de e_g . Immers, de t_{2g} is volledig bezet. In totaal zien we in dit geval dus maar 1 band.

Antwoord 8 e

De stabiliteit van het vlak vierkante complex heeft te maken met de verschuiving van de energieniveau's van de d-orbitalen. Vooral de d_{z^2} orbitaal komt veel gunstiger in energie te liggen omdat deze niet meer in de richting van de liganden wijst. De $d_{x^2-y^2}$ orbitaal echter doet dit des te meer en het energieniveau daarvan ligt dan ook een stuk hoger. Wanneer we nu de orbitalen op gaan vullen met elektronen dan zien we dat d^8 metalen zoals Rh^I , Ir^I en Pd^{II} de orbitalen opvullen tot en met de d_{xy} orbitaal (zie plaatje onder). De totale energie is dan gunstiger dan in het geval van een octaëdrische omringing.

