

ICHO 2014, ülesanne 4

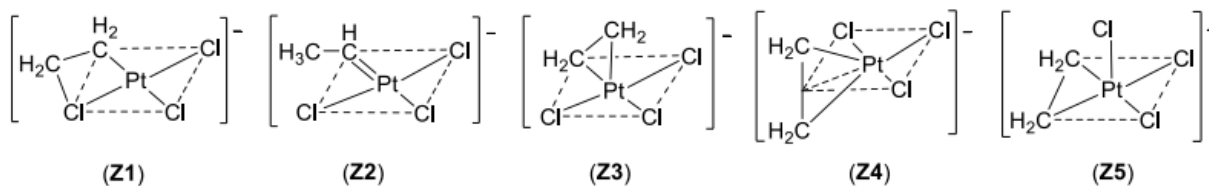
Zeise sool, $K[PtCl_3C_2H_4]$, oli üks esimesi metallorgaanilisi ühendeid. Kopenhaageni ülikooli professor W. C. Zeise valmistas selle ühendi lisades $PtCl_4$ -le keevas etanoolis kaaliumkloriidi (meetod 1). Seda ühendit võib valmistada ka $K_2[PtCl_6]$ keetmisel püstjahuti all etanoolis (meetod 2). Kaubanduslik Zeise sool on aga tavaliselt valmistatud $K_2[PtCl_4]$ -st ja eteenist (meetod 3).

1a) Kirjutage iga ülaltoodud Zeise soola saamismeetodi tasakaalustatud võrrand, eeldades, et meetodite 1 ja 2 puhul kasutatakse 1 mooli Zeise soola saamiseks 2 mooli etanooli.

1b) Massispektromeetrias annab $[PtCl_3C_2H_4]^-$ anioon rühma erineva intensiivsusega piike massiarvude vahemikus 325-337. **Arvutage massiarv** anioonile, mis koosneks looduses kõige enam levinud isotoopidest (kasutades alltoodud andmeid).

Isotoop	$^{192}_{78}Pt$	$^{194}_{78}Pt$	$^{195}_{78}Pt$	$^{196}_{78}Pt$	$^{198}_{78}Pt$	$^{35}_{17}Cl$	$^{37}_{17}Cl$	$^{12}_6C$	$^{13}_6C$	1_1H
Levimus looduses (%)	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

Mõned Zeise soola aniooni varemoletatud struktuurid olid:



Struktuurides **Z1**, **Z2**, ja **Z5** on mõlemad süsinikuaatomid katkendliku joonega tähistatud ruuduga samas tasapinnas. Eeldage, et nende struktuurides ei toimu kahe või enama postisooni vahetusega fluksioneeruvaid muutusi (*fluxtional processes*).

2a) TMR spektroskoopia põhjal võib Zeise soola struktuur olla **Z4**. Näidake alltoodud tabelis iga struktuuri **Z1-Z5** jaoks, kui palju erinevaid vesinikuaatomi ümbruseid ja kui palju erinevaid süsinikuaatomi ümbruseid vastavas ühendis on.

Struktuur	erinevaid vesinikuaatomi ümbruseid	erinevaid süsinikuaatomi ümbruseid
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

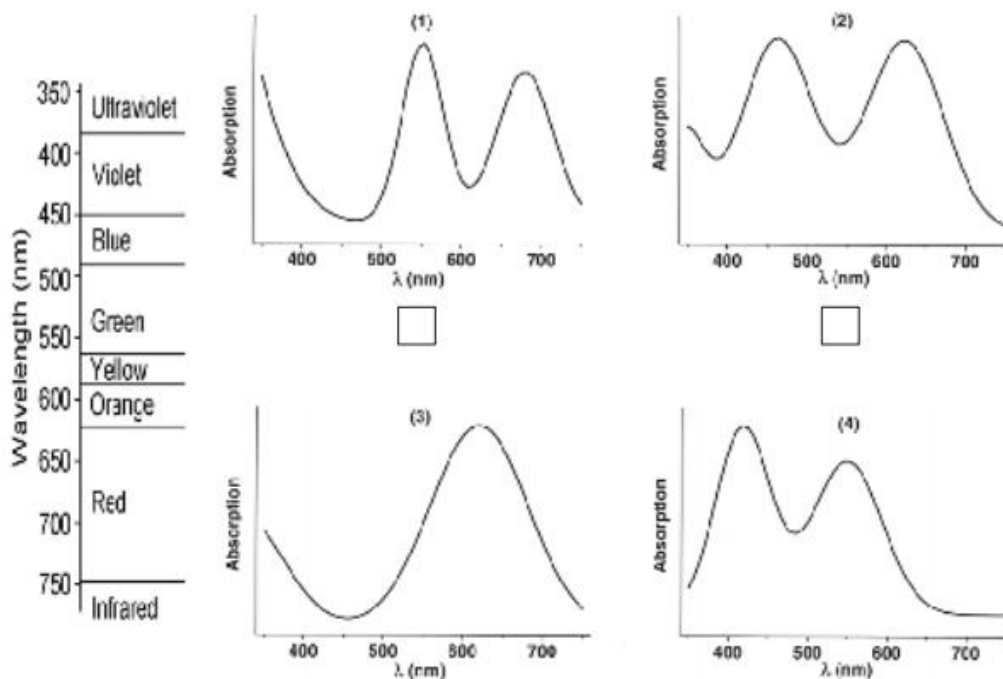
Lahendus: <http://eko.olunet.org/pdf/icho/icho2014s.en.pdf>

ICHO 2002, ülesanne 9: Punane rubiin

Rubiini kristallid on sügavpunase värvusega ja nad on hästi tuntud nende kasutamise tõttu juveelina. Mitte paljud inimesed ei tea, et 1960. aastal Maimani poolt ehitatud esimese laseri südameks oli suur rubiinkristall. Rubiini punane värvus tuleneb valguse neelamisest Cr^{3+} ionide poolt, mis asuvad värvitu alumiiniumoksiidi (Al_2O_3) kristallides. Cr^{3+} ioonil on 3 elektroni 3d kihis ja valguse neeldumine toimub tänu üleminekutele madalamate ja kõrgemate d-orbitaalide vahel.



9.1 Määrake, milline neljast neeldumisspektrist kuulub rubiinile.

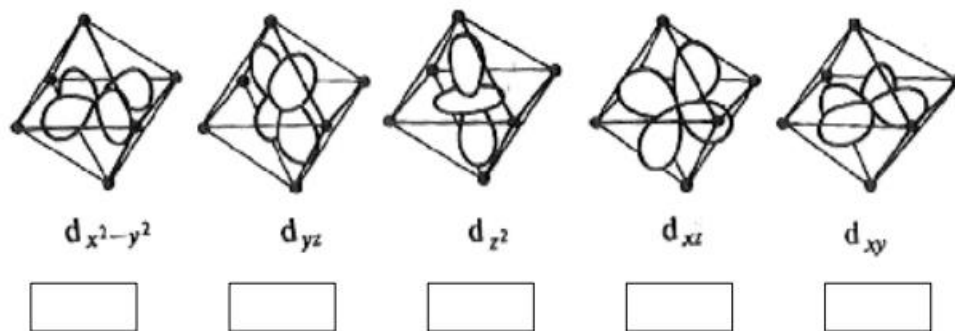


Rubiinlaseris kasutatav varras on silinder, mille pikkus on 15,2 cm ja diameeter 1,15 cm. Cr^{3+} ionide hulk on 0,050 massi%. Al_2O_3 tihedus on $4,05 \text{ g cm}^{-3}$. Kroomi aatommass on $\text{Cr} = 52u$. ($1u = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

9.2 Arvutage mitu Cr^{3+} iooni on selles laserivardas.

Cr^{3+} ioonid on rubiinis koordineeritud oktaeedriliselt 6 hapniku iooniga. Viie 3d orbitaali kuju on näidatud allpool. Allolevad kastid näitavad viie 3d orbitaali lõhenemist kolmest madalama energiaga (t_{2g}) ja kahest kõrgema energiaga orbitaalist (e_g) koosnevaks rühmaks.

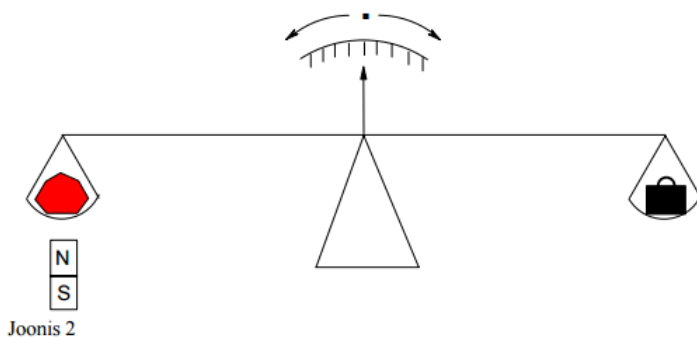
9.3 Märkige allolevatesse kastidesse, milline 3d orbitaalidest (d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}) kuulub t_{2g} rühma ja milline e_g rühma.



9.4 Märkige noolekestega Cr^{3+} 3d orbitaalide elektronide magnetiliste spinmomentide jaotus ja suund üle madalaimas energeetilises olekus oleva Cr^{3+} viie d orbitaali.



Rubiin paigutatakse mittemagnetilisele kaalule. Kui kaal on tasakaalus (Joonis 2) pannakse magnet vahetult rubiini alla.



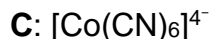
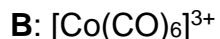
9.5 Otsustage, mis juhtub rubiiniga (märkige õige vastus)

- magnet tõmbab rubiini (rubiin liigub allapoole)
- magnetil pole rubiinile mingit mõju (rubiin ei liigu)
- magnet tõukab rubiini (rubiin liigub üles)
- magnetil on rubiinile ostsilleeriv efekt (rubiin liigub üles ja alla)

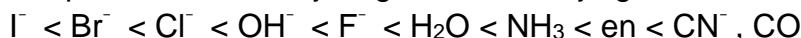
Lahendus: https://icho2017.sc.mahidol.ac.th/pdf/Volume2_IChO21-40.pdf (lk 848)

TChO 2007, ülesanne 10

Olgu kolm koobalti kompleksühendit:



Allpool on toodud ligandide spektrokeemiline rida, kus ligandid on reastatud kristallvälja teooria kohaselt nende poolt tekitatud välja tugevuse kasvu järgi:



a) Arvuta Co oksüdatsiooniaste igas kompleksühendis.

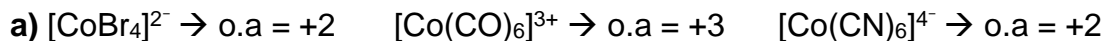
b) Lähtudes kristallvälja teoriast, joonista iga kompleksühendi jaoks Co aatomi *d*-orbitaalide energianivoode skeem.

c) Järjesta kompleksioonid paramagneetiliste omaduste kasvamise järjekorras. Põhjenda lühidalt.

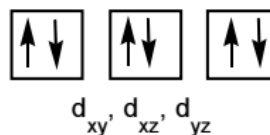
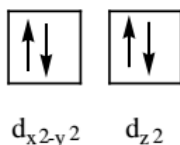
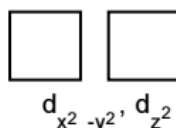
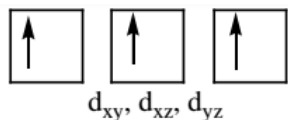
d) Roosale $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ lahusele lisatakse HCl lahust (6 M) kuni lahus muutub tumesiniseks (tekib $[\text{CoCl}_4]^{2-}$). Joonista mõlema ühendi struktuurid ja nimeta struktuuri geomeetria.

e) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ lahusele lisatakse liias propaan-1,3-diamiini lahust. Kirjuta tekkiva kompleksiooni valem ja nimetus.

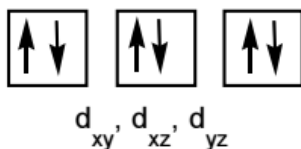
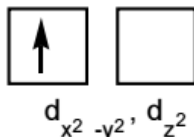
Vastused:



b) $[\text{CoBr}_4]^{2-}$: $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$, Br^- on nõrga välja ligand $[\text{Co}(\text{CO})_6]^{3+}$: $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$, CO on tugeva välja ligand

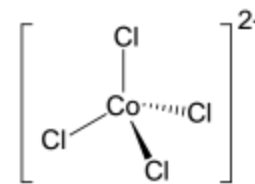
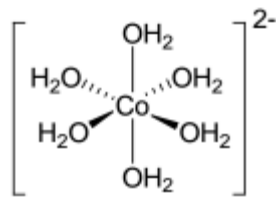


$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$: $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$, CN^- on tugeva välja ligand



c) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} < [\text{CoBr}_4]^{2-}$

Paramagneetilised omadused kasvavad paardumata elektronide arvu kasvuga.



d) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ oktaeedriline

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraeedriline

e) $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{2+}$ tris-propaan-1,3-diamiinkoobalt(II)ioon

TChO 2010, ülesanne 4

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lahustamisel vees saadakse kompleksioon **A**, mis molaarsuhtes 1:1 reageerimisel AgNO_3 -ga on võimeline viimase täielikult välja sadestama. Iooni **A** lahus jäetakse üheks päevaks seisma ja saadakse ühendi **B** lahus, mille molaarne juhtivus ($\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$, kus κ on mõõdetud juhtivus ja c on elektrolüüdi kontsentratsioon) on lähedane kompleksioonide **C** ja **D** omadele, mis saadakse vastavalt $(\text{NEt}_4)_3\text{Ti}(\text{CN})_6$ ja $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_2$ lahustamisel. Kõigil neljal kompleksühendil on oktagonaalne kuju. Δ_o tähistab kompleksiooni **D** lõhestumisparameetrit.

a) Kirjuta kompleksioonide **A-D** valemid ja anna neile nimed.

b) Millised isomeerid on omavahel **A** ja **B**?

c) Millisel kompleksühendil (**A-D**) esineb geomeetiline isomerism? Joonista selle ühendi isomeerid.

d) Olgu w_0 puhaste ühendite kaal, kui kaalumise ajal ei mõju ühendile ükski väline magnetväli, ja w_1 ühendi kaal magnetväljas. Võrdle omavahel erinevate ühendite väärtuseid $|w_1 - w_0|$, kasutades märke \approx (peaaegu sama), $>$ (suurem kui) või $<$ (väiksem kui).

e) Lähtudes alltoodud tabelis olevatest andmetest, määra iga kompleksühendi lahuse värvus - kollane, rohekaskollane, roheline või lilla.

neeldumise värvus	lilla	sinine	sinine, roheline	kollane, roheline	kollane	oranž	punane
nähtav värvus	kollane, roheline	kollane	punane	lilla	tumesinine	sinine	roheline

Vastused:

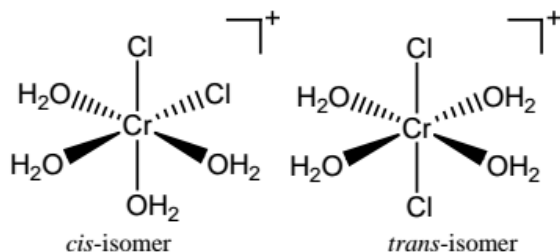
a) **A** – $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ tetraakvadiklorokroom(III)ioon

B – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ heksaakvakroom(III)ioon

C – $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$ heksatsüanotitanaat(III)ioon

D – $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ tris(etüleendiamiin)koobalt(III)ioon

b) hüdraatsed isomeerid



c) ühendil **A**

- d) **B** \approx **A** d^3 , 3 paardumata elektroni vs d^3 , 3 paardumata elektroni
B > **C** d^3 , 3 paardumata elektroni vs d^1 , 1 paardumata elektron
C > **D** d^1 , 1 paardumata elektron vs d^6 , ei ühtegi paardumata elektroni
- e) **A** – roheline **B** – lilla **C** – kollakasroheline **D** – kollane

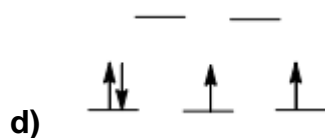
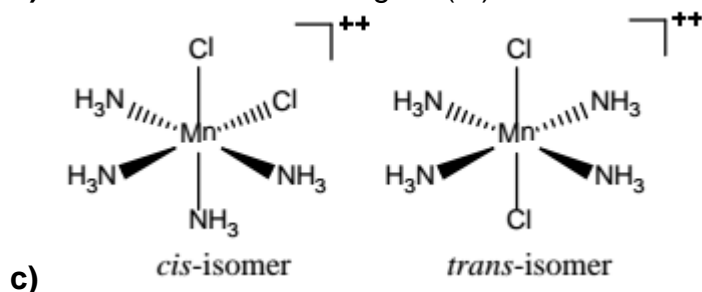
TChO 2011, ülesanne 5

Olgu kaks oktaeedrilist mangaani ühendit - **A** ($Mn(NH_3)_4Cl_x$) ja **B** ($Mn(NH_3)_4Cl_y$). Mõlemat ainet võetakse võrdses molaarses koguses, lahustatakse vees ja lisatakse liias $AgNO_3$ lahust. Lähtudes 2,65 g ühendist **A**, sadeneb 2,87 g $AgCl$ -i. Lähtudes 2,29 g ühendist **B**, sadeneb 1,43 g $AgCl$ -i.

- a) Kirjuta ühendite **A** ja **B** valemid.
b) Kirjuta ühendi **B** nimetus.
c) Joonista ühendi **A** katiooni võimalikud isomeerid (*cis* ja *trans*).
d) Joonista ühendi **B** ühe neutraalse aatomi *d*-orbitaali energiadiagramm. Eelda, et tegemist on tugeva välja ligandidega ja kõik ligandid on ühesugused.
e) Kumb ühend on paramagneetilisem?

Vastused:

- a) **A** – $[Mn(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ **B** – $[Mn(NH_3)_4Cl_2]Cl$
b) tetraammiindikloromangaan(III)kloriid



- e) **A** > **B** (d^3 , 3 paardumata elektroni vs d^4 , 2 paardumata elektroni)

TChO 2014, ülesanne 6

Kompleksühendil $[\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ ei ole isomeere, kuid kompleksühendil $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ on geomeetrilised isomeerid.

py = püridiin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ja SCN kasutab väävlit doonorina koordinatiivse sideme moodustamisel

a) Joonista $[\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ struktuur ja $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ isomeeride struktuurid, märkides ära ka isomeeride tüübid. Märgi ära kõikide ühendite kuju.

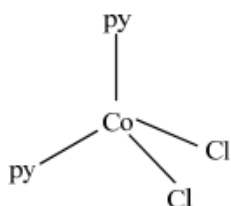
b) Kirjuta kõikide ühendite nimetused.

c) Milliseid orbitaale kasutavad kummagi ühendi tsentraalsed aatomid?

Vastused:

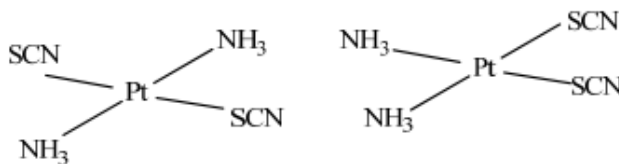
$[\text{Co}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ tetraeedriline

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$ ruutplanaarne, geomeetrilised isomeerid



diklorobis(püridiin)koobalt(II)

$4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$



trans-

cis-

diamiinditiotsüanatoplatiniim(II)

$6s, 6p_x, 6p_y$ ja $6d_{x^2-y^2}$ või $5d_{x^2-y^2}$

TChO 2015, ülesanne 1

a) Mis on konformatsiooniline isomeer ehk konformeer? Mis on struktuuriisomeeria?

b) Olgu kompleksühend $\text{Cr}(\text{en})_2\text{NO}_2\text{Cl}_2$, mille koordinatsiooniarv on 6. Joonista vähemalt 4 isomeeri struktuurid.

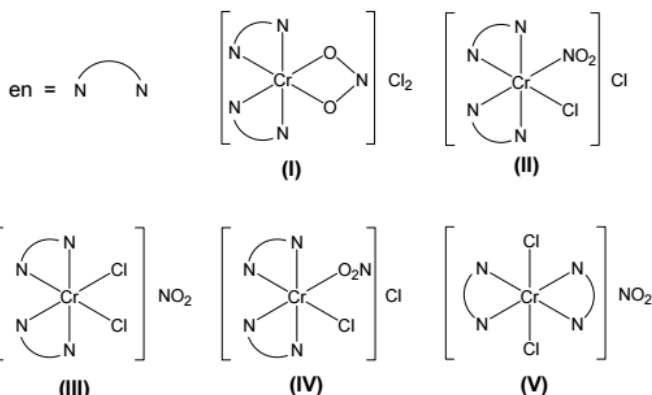
c) Kompleksühendil $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Br}_2]$ on 1 paramagnetiline elektron. Mis hübridisatsioon on Mn kompleksis?

d) NiO kristallis on O^{2-} ja Ni^{2+} ioonid tahktsentreeritud kuupvõrena. Kristalli tihedus on $7,78 \text{ g/cm}^3$. Arvuta kristalli kuupvõre serva pikkus (aatommassid: Ni = 59, O = 16).

Vastused:

a) Konformeerid on struktuurid, mis on omavahel liikuvastasakaalus ja on võimelised üksteiseks üleminema üksisidemetete ümber pöörlemise kaudu (vt [rohkem](#)). Struktuuriisomeeria ehk struktuuriline isomeeria on see, kui molekulid koosnevad samadest aatomitest, kuid need aatomid on omavahel erinevalt seotud.

b)



c) $\text{Mn}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^5$ või d^2sp^3

d) serva pikkus = 400 pm