

COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

1.- Aplique la regla de los 18 electrones a las siguientes combinaciones de metales y ligandos para predecir las estequiometrías de los compuestos posibles. Considere las especies catiónicas, aniónicas y dímeras.

a) *Fe, CO, NO*

b) *Co, C₅H₅⁻, NO*

c) *Pd, ciclooctatetraeno, Cl*

d) *Ni, PF₃, CO*

e) *Fe, norbornadieno, CO*

f) *Mn, cicloheptatrieno, PF₃*

g) *Fe, PF₃, H*

2.- Los metales de la primera serie de transición forman una interesante serie de compuestos que contienen C₅H₅⁻ y CO. Escriba las formulas de los compuestos neutros que contienen C₅H₅⁻ y CO para los metales comprendidos entre el Cr y el Ni, y represente la estructura de cada uno de ellos.

3.- Los arilos y alquilos del grupo 13 son considerablemente más sensibles al aire que los alquilos y arilos del grupo 14. Sugiera una explicación.

4.- Los compuestos de osmio (0) y de iridio (I) sufren con máxima facilidad reacciones de adición oxidante. Sin embargo, la reactividad cae rápidamente cuando se va hacia la derecha del Sistema Periódico, es decir, los compuestos de Pt (II) y Au (III) son mucho menos susceptibles a este tipo de reacción. Sugiera los motivos de este comportamiento.

5.- Dos carbonilos metálicos del tipo LMn(CO)₅ muestran bandas correspondientes a vibraciones C-O en sus espectros de infrarrojo. Las bandas del espectro A aparecen a 2134, 2043 y 2019 cm⁻¹ y las bandas del espectro B aparecen a 2111, 2012 y 1999 cm⁻¹.

¿Qué espectro corresponde a (CH₃)Mn(CO)₅ y cuál a (CF₃)Mn(CO)₅? Explíquelo.

6.- En la tabla siguiente se dan las frecuencias de vibración de tensión para tres derivados de carbonilos metálicos.

<i>Compuestos</i>	<i>Frecuencia de vibración de tensión C-O (cm⁻¹)</i>
F ₃ Si-Co(CO) ₄	2128, 2073, 2049
Cl ₃ Si-Co(CO) ₄	2125, 2071, 2049
Me ₃ Si-Co(CO) ₄	2100, 2041, 2009

(las intensidades relativas de las bandas son siempre débiles, medias y fuertes al pasar de altas a bajas energías)

- a) Existen dos estructuras posibles para los compuestos mencionados anteriormente, basadas ambas en una bipirámide trigonal. Dibujar estas estructuras y, suponiendo que el grupo sustituyente R₃Si es una esfera, asigne cada estructura a un grupo puntual. Decida cual de las dos estructuras es la correcta.
- b) Racionalice los cambios de las frecuencias de vibración de tensión cuando se cambian los grupos sustituyentes.

7.- Los datos que aparecen en la tabla siguiente corresponden a los hexacarbonilos de los metales del grupo 6.

	Potencial de ionización del metal gaseoso / eV	Potencial de ionización del M(CO) ₆ gaseoso / eV	Energía de enlace por enlace M-CO / kcal	Frecuencia de vibración de tensión C-O / cm ⁻¹
Cr	6,76	8,15	27	2000
Mo	7,38	8,23	36	1984
W	7,98	8,56	42	1960

- a) ¿Cuál es el motivo de que el potencial de ionización del carbonilo metálico sea tan próximo al del metal libre?
- b) Aun cuando los PI del M_(g) y M(CO)_{6(g)} sean próximos, el del carbonilo metálico siempre es ligeramente mayor que el del metal libre. Sugiera una explicación.
- c) ¿Existe alguna correlación entre el PI del M(CO)_{6(g)}, la energía de enlace M-CO y la frecuencia de vibración de tensión C-O? Razónelo.

8.- Dar la fórmula del compuesto del tipo M(olefina)(CO)_x que se espera sea la más estable para cada uno de los metales con las olefinas siguientes:

Metales: Cr, Mn, Fe

Olefinas: C₃H₅⁻, Cp⁻, C₆H₆, C₇H₇⁺

9.- El dibencenocromo es muy sensible a la oxidación por el aire. Sin embargo, otros bis-arenos son al parecer estables frente a la oxidación por el aire. ¿Cuál es el motivo de que un compuesto tal como el $(C_6H_5F)_2Cr$ sea más estable frente a la oxidación por el aire que el $(C_6H_6)_2Cr$?

10.- Sugiera una estructura razonable para el $[Co(C_6H_6)(CO)_2]^+$.

11.- Sugiera una síntesis razonable para los compuestos siguientes:

a) $Mo(C_6H_6)(CO)_3$; b) $Mo(C_6H_6)_2$; c) un compuesto que contenga $[Co(C_5H_5)_2]^+$.

12.- Escriba las configuraciones electrónicas que expliquen las propiedades magnéticas de los compuestos siguientes:

$Cp_2V, Cp_2V^+, Cp_2Cr, Cp_2Mn, Cp_2Fe, Cp_2Fe^+, Cp_2Co, Cp_2Co^+, Cp_2Ni, Cp_2Ni^+$
 n° e⁻ desapareados : 3 2 2 5 0 1 1 0 2 1

13.- a) Proponga, al menos, dos estructuras posibles para el compuesto $Os_3(CO)_9(Ph_3)_3$.

b) El espectro IR de este compuesto en diclorometano muestra tensiones C-O en 1962 y 1917 cm^{-1} . ¿Qué estructura estaría de acuerdo con estos datos?