
Cuestiones del TEMA 3: Compuestos con ligandos dadores- π .

- 1.- Supuesto un alqueno unido a cada uno de los fragmentos metálicos siguientes, ordena los pares de fragmentos metálicos en orden creciente a la facilidad con que dicho alqueno sufrirá ataque electrofílico: (a) $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})$; (b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}^+$; (c) $[\text{CpMo}(\text{NO})\text{P}(\text{OMe})_3]^+$, $[\text{CpMo}(\text{NO})\text{PMe}_3]^+$.
- 2.- Sugiere una síntesis para $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Me}]^+$ a partir de Cp_2MoCl_2 . ¿qué orientación esperarías para el ligando etileno? Dado que el alqueno no tiene libre rotación, ¿Qué técnicas utilizarías para demostrar cuál es la orientación adoptada?
- 3.- ¿Qué distorsiones estructurales esperarías para un complejo del tipo $\text{L}_n\text{M}(\eta^4\text{-butadieno})$ si los ligandos L son electrón-dadores?
- 4.- El complejo $[\text{IrH}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ reacciona con indeno, C_9H_8 , para dar $[(\text{C}_9\text{H}_{10})\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2]^+$. Al calentar, esta especie se reorganiza perdiendo H_2 , dando $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{IrH}(\text{PPh}_3)_2]^+$. Sólo la primera de las dos especies mencionadas reacciona con ligandos como el CO desplazando C_9H_7 . ¿Cuál piensas que es la estructura de estos complejos?
- 5.- Apoyándote en el modelo de enlace de Dewar-Chatt-Duncanson, predice la orientación del etileno en cada uno de los siguientes casos. La orientación de los orbitales se muestra en la fotocopia adjunta.
 - a) $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$
 - b) $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$
 - c) $[(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{PtCl}_3]^-$
- 6.- Al intentar aislar un complejo catiónico de Rh(I), un estudiante añade BPh_4^- como sal sódica. Se aísla un complejo que aparentemente es $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2](\text{BPh}_4)$. El complejo no tiene las propiedades que cabría esperar para una especie coordinativamente insaturada del tipo RhL_2^+ ; por ejemplo, no reacciona con 1,5-cod, y no conduce la electricidad en nitrometano. Sugiere otras fórmulas alternativas para el complejo e indica cuál es la más probable.
- 7.- El 1,3-cod (ciclooctadieno) puede convertirse en 1,5-cod libre por tratamiento con $[(\text{CH}_2\text{H}_4)\text{Ir}_2\text{Cl}]_2$, seguido por adición de $\text{P}(\text{OMe})_3$. ¿Cuál piensas que es el mecanismo de esta reacción? Dado que el 1,5-cod es termodinámicamente menos estable que el 1,3-cod (explica por qué) ¿Qué es lo que hace que se produzca esta conversión?

8.- A pesar de que la especie $L_nMCH_2CH_2L_n'$ puede considerarse como un complejo con un etileno puente, muy pocos ejemplos de este tipo se obtienen a partir de etileno. Propón una vía de obtención que no implique la utilización de etileno, y explica cómo sabrías que el ligando es puente sin hacer uso de la cristalografía. ¿Qué podría fallar en la síntesis?

9.- Al calentar el compuesto $[CpFe(CO)_3]^+$ con NaH, obtenemos un compuesto **A** de fórmula $FeC_7H_6O_2$, junto con un gas incoloro **B**. A temperatura ambiente, **A** reacciona eliminando un gas **C** y formando un sólido **D** cuya fórmula empírica es $FeC_7H_5O_2$. **D** presenta dos bandas de absorción en IR, una a 1850 cm^{-1} y otra a 2000 cm^{-1} . **D** reacciona con I_2 para dar **E**, cuya fórmula empírica es $FeC_7H_5O_2I$. La reacción de **E** con CpNa da un sólido **F** de fórmula $FeC_{12}H_{10}O_2$. Al calentar **F** se desprende un gas y se obtiene un sólido **G** de fórmula $FeC_{10}H_{10}$. Identifica los compuestos **A-G**.

