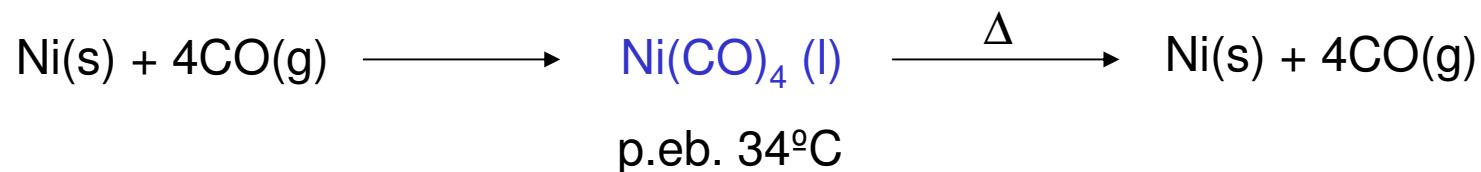
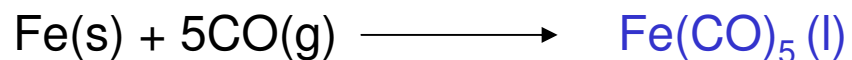


Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Compuestos con ligandos dadores- σ : Carbonilos

1^{er} Carbonilo: Ludwig Mond (1888):



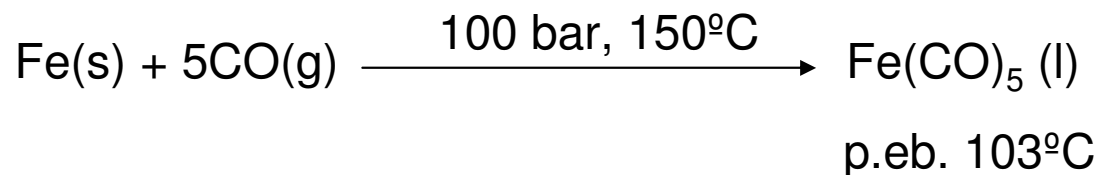
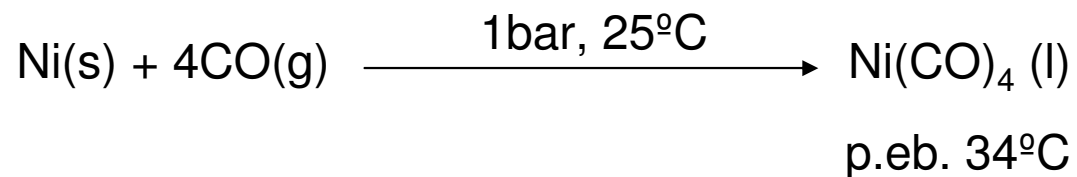
2^o Carbonilo: Mond y Berthelot



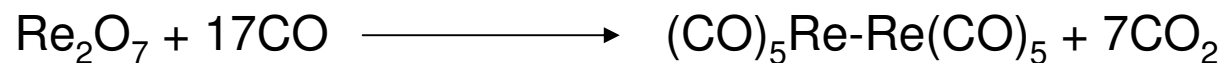
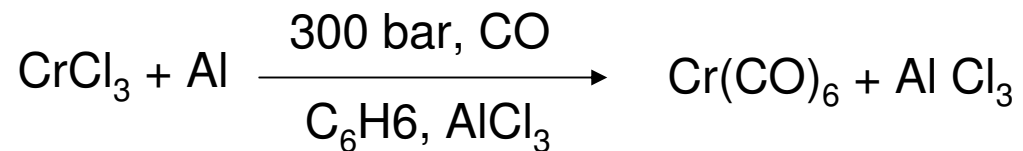
Siendo un dador- σ muy pobre ¿cómo puede el carbonilo formar enlaces fuertes con metales?

Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Síntesis de Carbonilos

a) A partir de un metal con CO

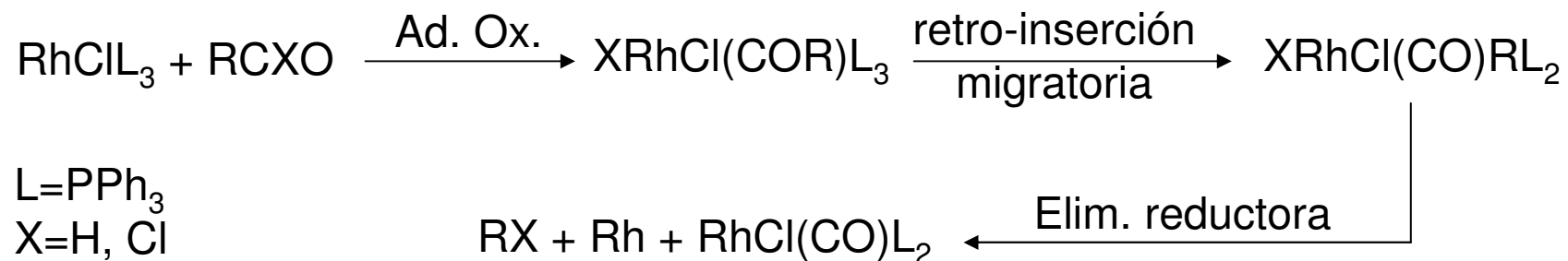


b) A partir de cptos. metálicos, con CO y un agente reductor (carbon. reductiva):

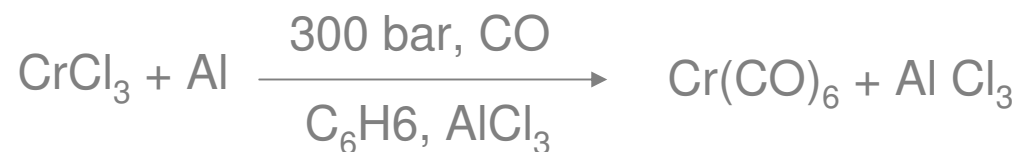


Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Síntesis de Carbonilos

c) A partir de un compuesto orgánico con carbonilos:



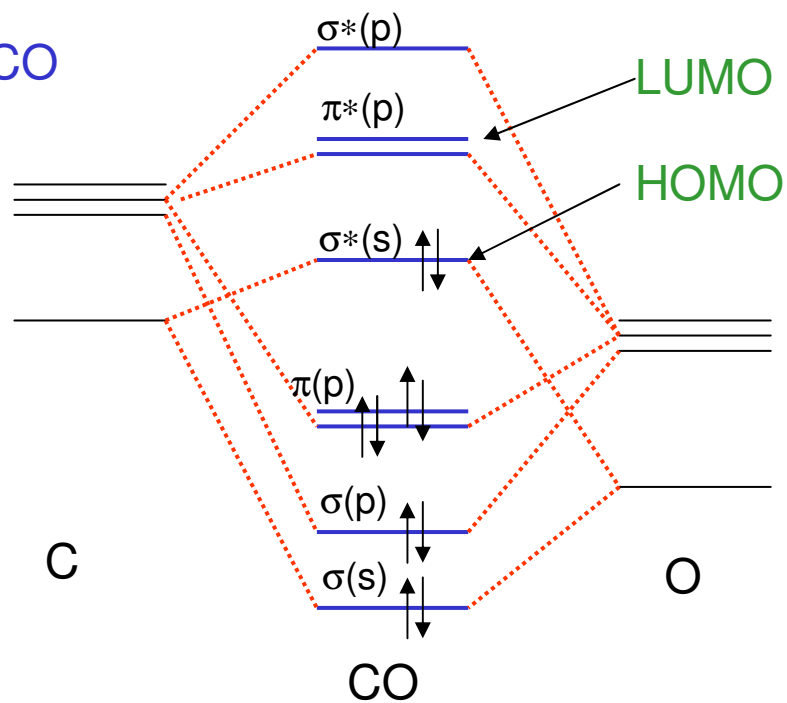
b) A partir de cptos. metálicos, con CO y un agente reductor (carbon. reductiva):



Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Enlace M-CO

El CO es una base débil que forma enlaces muy fuertes con metales en bajo estado de oxidación

Diagrama de OM del CO



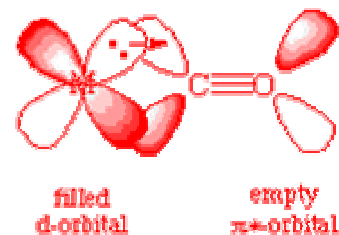
Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace

Enlace M-CO

σ bond:



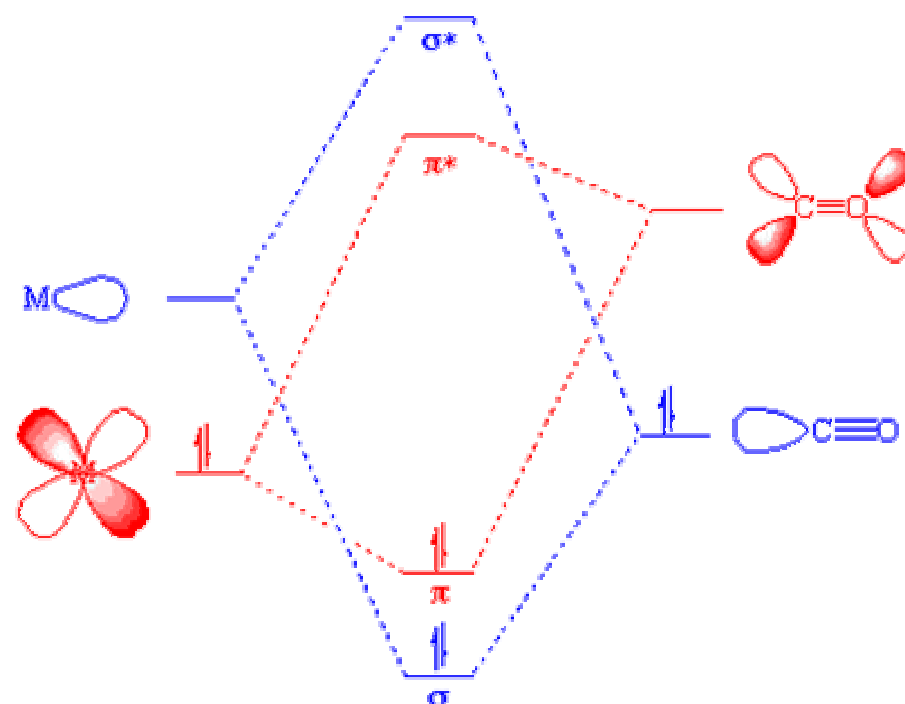
π backbond:



L_nM

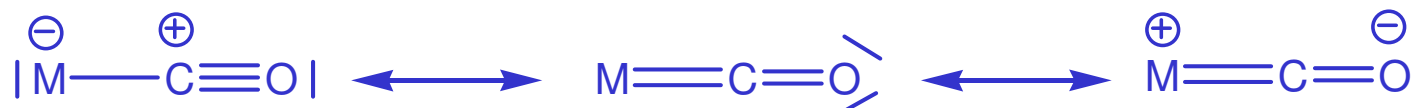
$L_nM(CO)$

CO

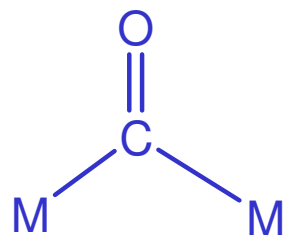


Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Enlace M-CO

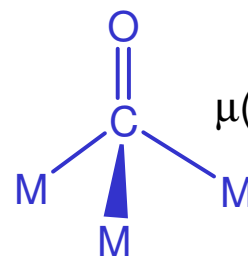
Estructuras resonantes:



Tipos de carbonilos:



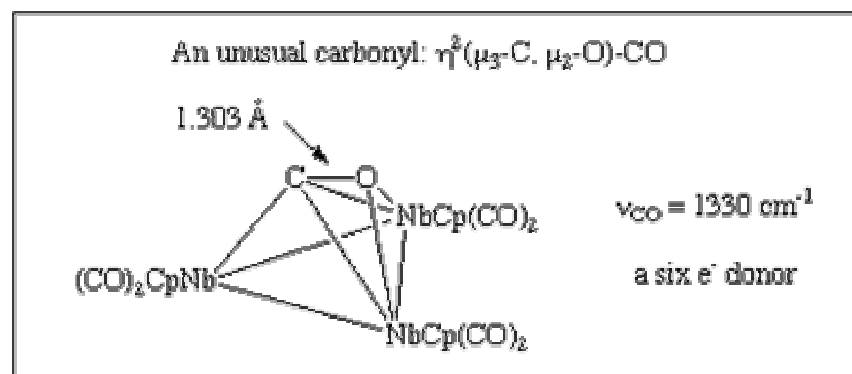
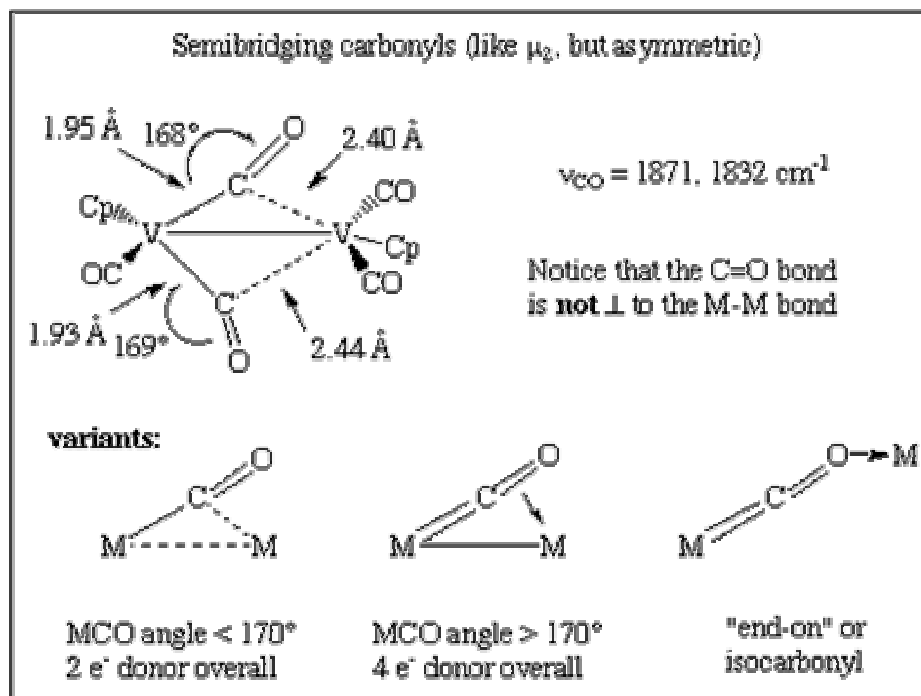
$$\mu(\text{CO}) = 1850-1750 \text{ cm}^{-1}$$



$$\mu(\text{CO}) = 1730-1620 \text{ cm}^{-1}$$

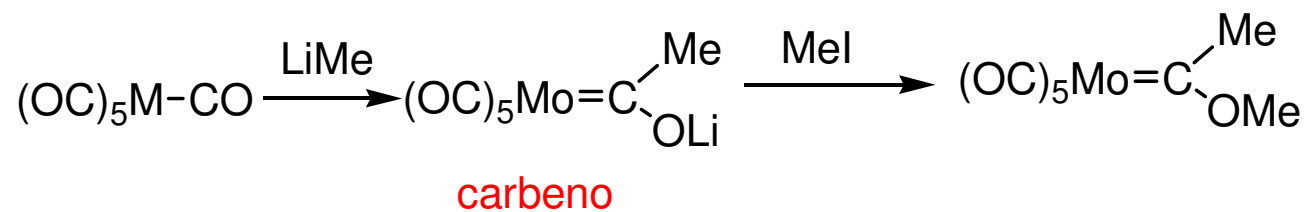
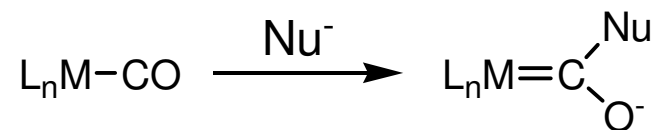
Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Carbonilos

Carbonilos
'especiales'



Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

1) Ataque nucleofílico al CARBONO:

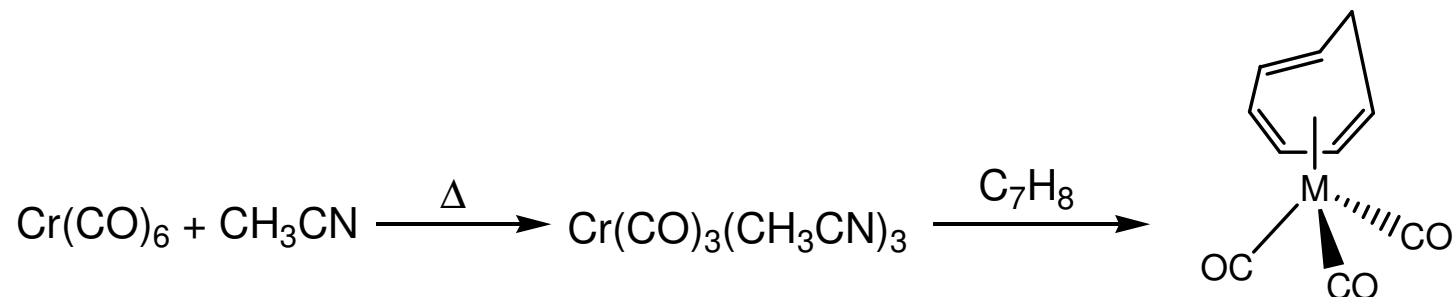


Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

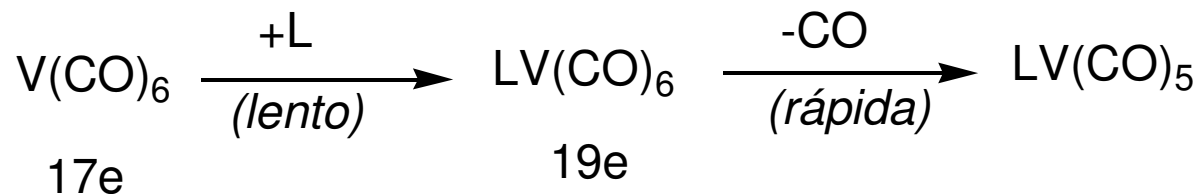
2) Sustitución:

La sustitución se puede realizar térmica o fotoquímicamente

En algunas ocasiones es recomendable sustituir antes por un ligando lábil

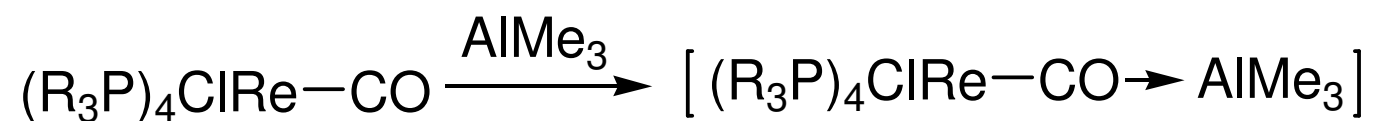


Carbonilos de 17e  Sustitución asociativa



Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

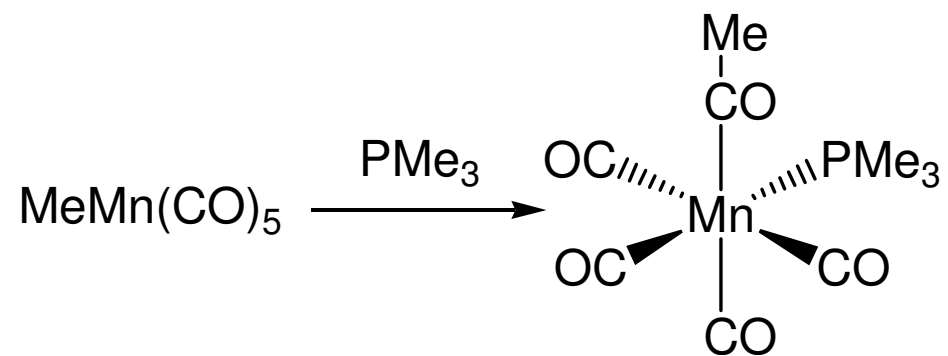
3) Ataque electrofílico al O:



La protonación ocurre siempre en el metal (H^+ pequeño tamaño estérico)

Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

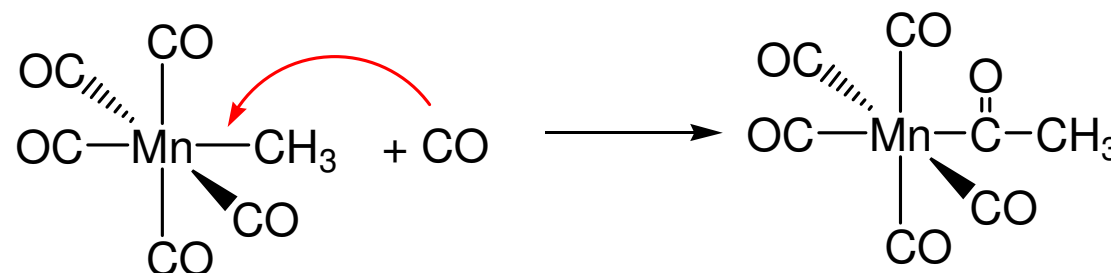
4) Inserción migratoria.



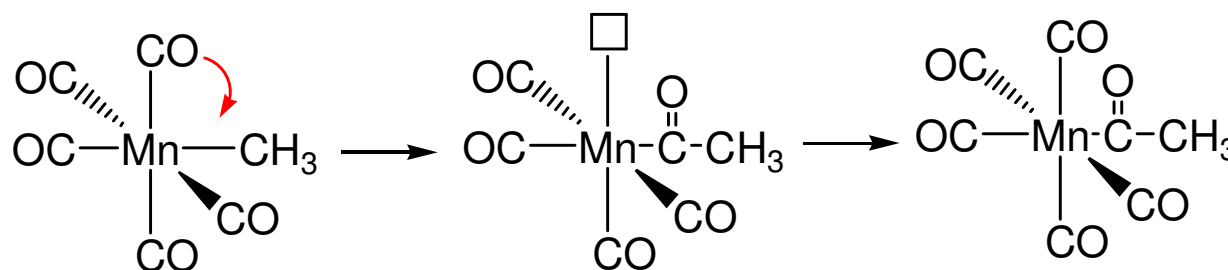
Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

4) Inserción migratoria: Mecanismo.

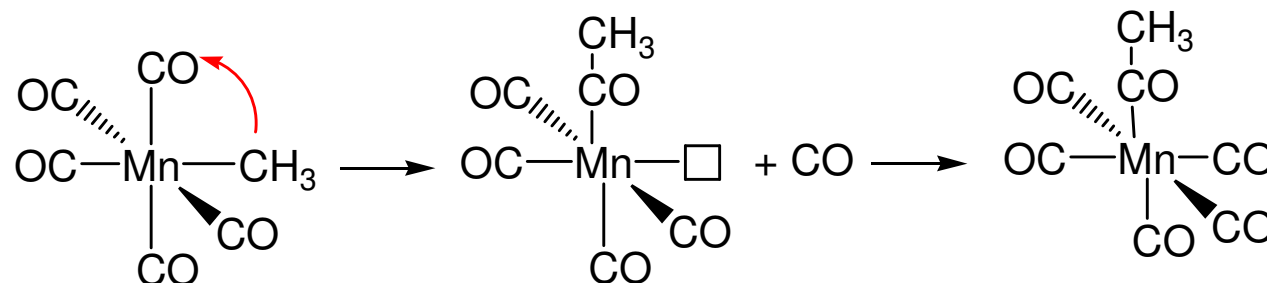
Mecanismo 1:
Inserción directa



Mecanismo 2:
Migración de CO



Mecanismo 3:
Migración de Me



Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

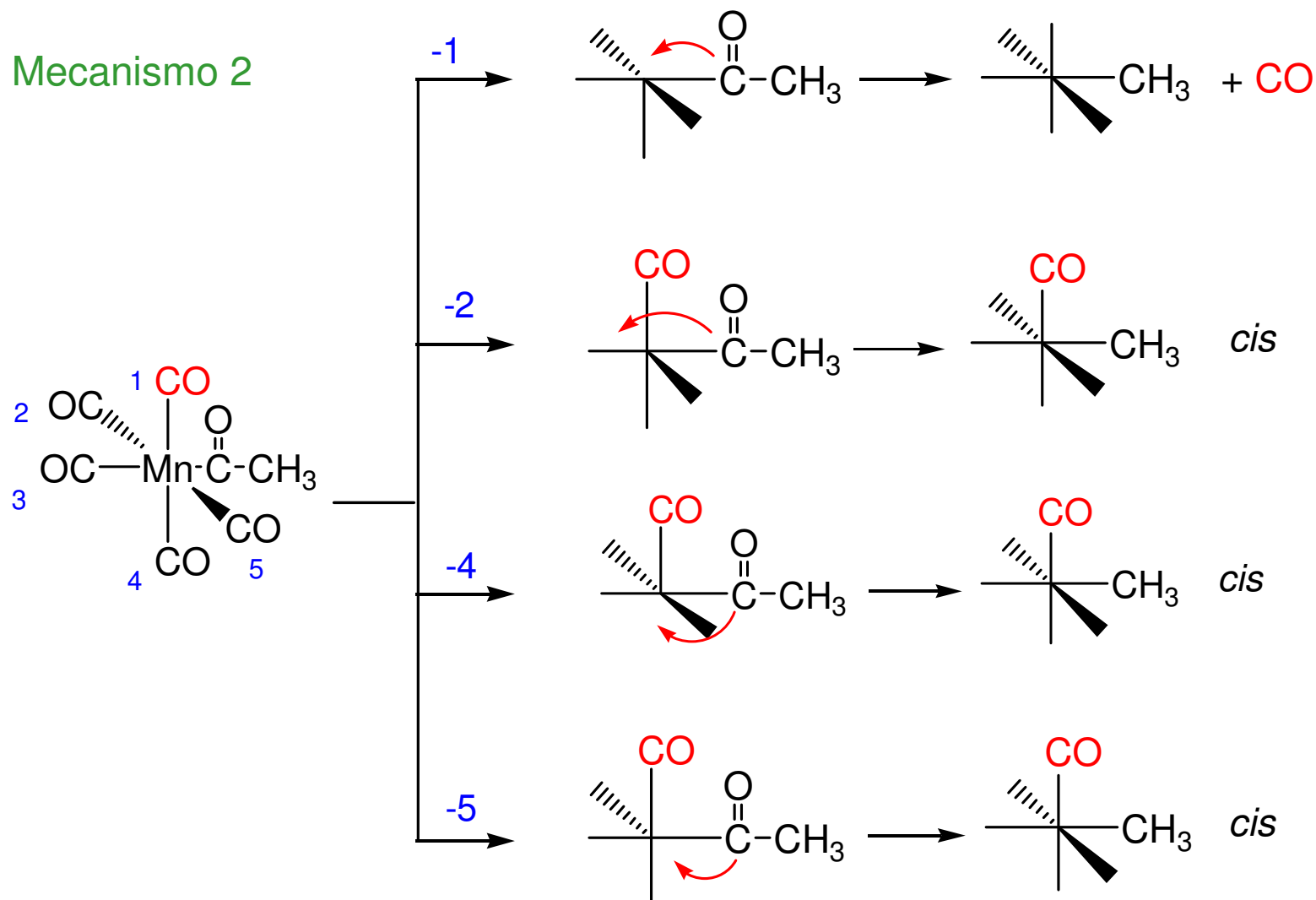
4) Inserción migratoria: Mecanismo.

Datos experimentales

- 1.- La reacción de $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ con ^{13}CO muestra que el CO marcado del producto NUNCA está en el acilo.
- 2.- Cuando se estudia la reacción inversa con el compuesto $(\text{CO})_5\text{Mn}^{13}\text{COCH}_3$, el producto formado, $(\text{CO})_5\text{MnCH}_3$, tiene siempre el ^{13}CO en posición cis al metilo. No se pierde ^{13}CO en esta reacción.
- 3.- Cuando la reacción inversa se realiza con ^{13}CO cis al grupo acilo, el producto da una mezcla cis/trans en relación 2:1 (relativo a la orientación del ^{13}CO respecto al CH_3). Algo de ^{13}CO se pierde en esta reacción.

Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

Mecanismo 2



Tema 2: Preparación, Estructura y Enlace Reactividad de carbonilos

Mecanismo 3

