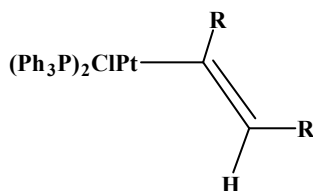

Cuestiones de: TEMA 2. Compuestos con ligandos- σ

1. (a) ¿Esperarías que los compuestos $M(\text{CO})_n\text{X}$, $\text{X} = \text{haluro}$, se disocien dando el anión haluro y el carbonilo catiónico con la misma facilidad con que los hidruros, $\text{X} = \text{H}$, se disocian dando H^+ y el carbonilo aniónico? (b) Suponiendo que tenemos un caso donde los dos procesos a los que nos hemos referido en (a) se producen, compara el efecto del disolvente en ambos casos.
2. Los complejos $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y $\text{Co}(\text{lin-NO})(\text{CO})_3$ son tetraédricos. ¿Por qué el complejo de Ni da lugar a sustitución disociativa mientras que el de Co da un mecanismo asociativo?
3. Ordena los siguientes compuestos en orden de reactividad creciente frente al ataque de óxido de trimetilamina sobre los grupos CO: $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$, $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dpe})_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_5^{2-}$, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dpe})$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NO})_2$.
4. Determina qué mecanismo (asociativo o disociativo) es más probable en las siguientes especies (no todas ellas son estables): $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{L}^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.
5. El complejo $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{RC}\equiv\text{CR})]$ reacciona con HCl para dar **A**. Propón un mecanismo para este proceso teniendo en cuenta que en el producto, el H vinílico es endo con respecto al metal, como muestra **A**.



A

6. ¿En qué dirección esperarías que un hidruro de un metal de transición situado a la derecha de la serie, diera una reacción de inserción con $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ para dar el alquilo más estable?
7. Sugiere un método de síntesis de IrMe_3L_3 a partir de IrClL_3 , LiMe y MeCl .
8. Da el número de electrones, los estados de oxidación, y las configuraciones d^n de los siguientes complejos: $\text{L}_3\text{Ru}(\mu\text{-CH}_2)_3\text{RuL}_3$, $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\square\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$, y WMe_6 .
9. El Me_2CHMgBr reacciona con IrClL_3 para dar IrHL_3 . ¿Cómo ocurre esta reacción? ¿Qué otros productos se obtienen?

10. (a) Podemos considerar el compuesto $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ como un complejo de carbeno de un elemento del grupo principal. ¿Es su carácter de Fischer o de Schrock? Explica el comportamiento de este compuesto utilizando los argumentos de los diagramas de o.m. vistos en clase. (b) Los complejos oxo de metales, como $\text{Re}(=\text{O})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$, pueden considerarse análogos a los carbenos si hacemos una sustitución isoelectrónica de O por CH_2 . Explica si el diagrama o.m. da algún tipo de información sobre si el enlace $\text{M}=\text{O}$ tendrá mayor o menos carácter nucleofílico que el correspondiente enlace $\text{M}=\text{CH}_2$.
11. En algunos de los catalizadores de polimerización basados en el compuesto TiCl_3 , se añade una pequeña cantidad de NiCl_2 para controlar la longitud de la cadena de polímero obtenido. Explica cuál es el papel del Ni, y cuál es la característica especial del Ni que le hace tener un comportamiento distinto del Ti y que justifica su utilización en esta reacción. ¿Cuál sería el efecto de adicionar FeCl_3 , HgCl_2 o VCl_5 ?
12. Explica si cabe esperar alguna modificación en la orientación de un grupo CH_2 si provocamos un cambio en la ocupación formal de los orbitales implicados en el enlace. Dibuja un esquema apropiado para el complejo isoelectrónico $[\text{Cp}_2\text{W}(=\text{CH}_2)\text{Me}]^+$, que tiene un metileno electrofílico. ¿Qué ocurriría en el caso del hipotético complejo $[\text{Cp}_2\text{W}(=\text{CH}_2)\text{Me}]^-$? ¿Cuál sería la orientación del grupo CH_2 ? ¿Sería estable el complejo?