

## **CARBONILOS METÁLICOS**

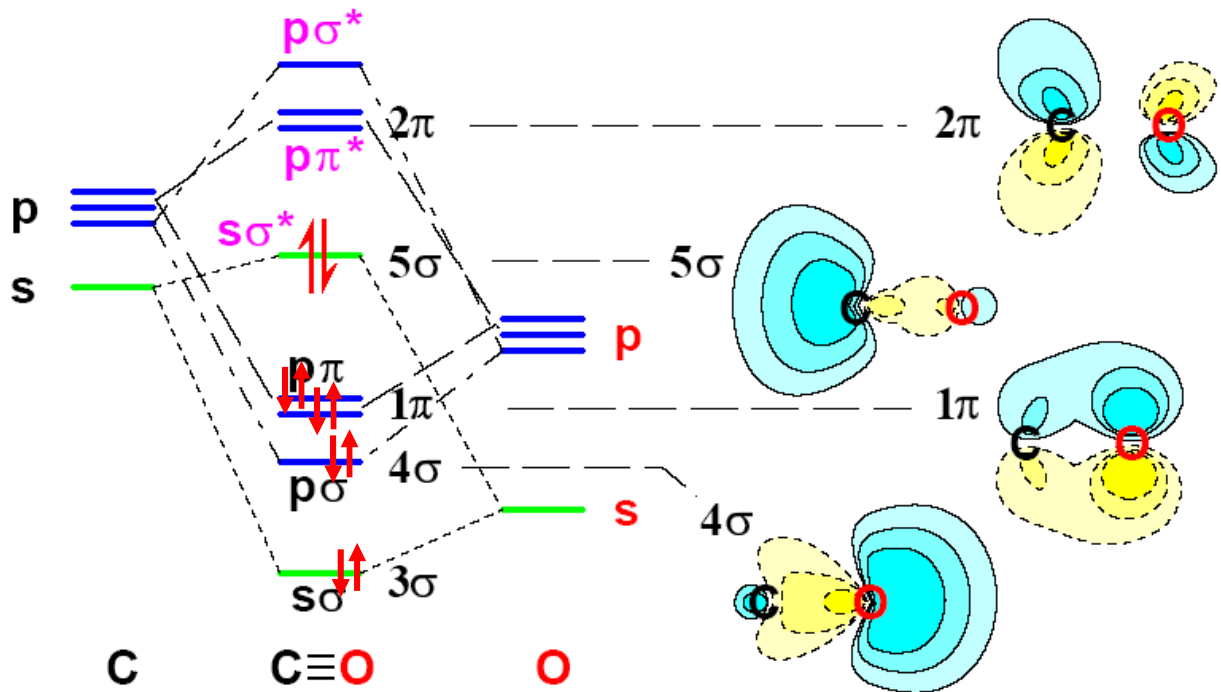
- 1.**Introducción.
- 2.**Espectros vibracionales en los carbonilos metálicos.
- 3.**Métodos de síntesis y preparación de carbonilos metálicos.
- 4.**Estructura de los carbonilos metálicos.
- 5.**Fluxionalidad.
- 6.**Hidruro carbonilo y Aniones carbonilato.
- 7.**Compuestos halocarbonilo.
- 8.**Comportamiento Químico de los carbonilos metálicos
  - a. Reacciones de sustitución.
  - b. También se pueden formar compuestos organometálicos
  - c. Reacciones con haluros
  - d. Reacciones con agentes reductores.
  - e. Reacciones con ataque nucleofílico sobre el CO

### **Ligandos Relacionados con el Monóxido de Carbono**

# CARBONILOS METÁLICOS

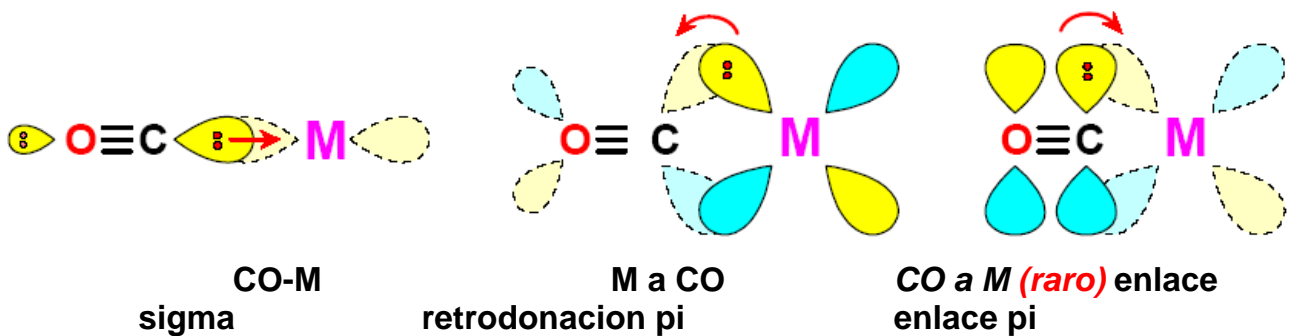
## 1. Introducción.:

### 1. En enlace en el CO



### 2. En enlace metal carbonilo

Las interacciones que pueden tener lugar entre CO y un átomo metálicos pueden ser tres, de las cuales dos son mas importantes.

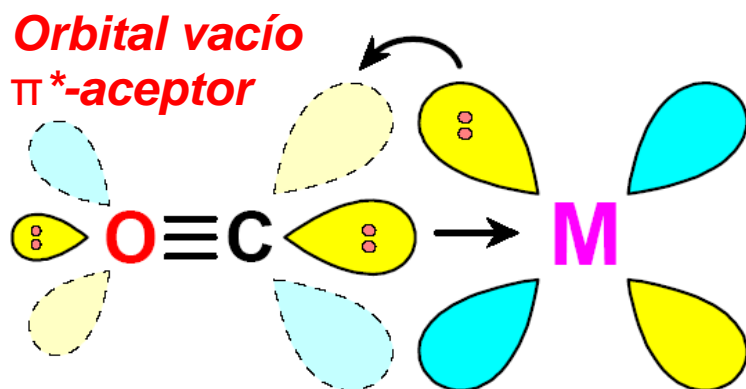


Enlace M-C: Se incrementa Se incrementa  
 Enlace C-O: Se incrementa Disminuye  
 vCO freq: Se incrementa Disminuye

Se incrementa  
 Disminuye  
 Disminuye

⊕ Enlace sinérgico

## Lo mas frecuente



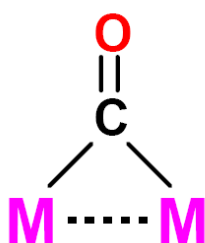
**CO es un poderoso ligando  $\pi$  - acceptor!**

CO es un ligando excelente, ideal para estabilizar centros metálicos **ricos en electrones** “En bajo estado de oxidación”

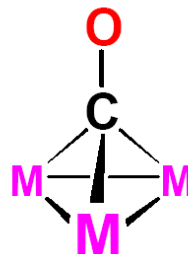
## Modos normales de coordinación entre un Metal y el monóxido de carbono.



**Terminal**  
dador neutro 2e



**Puente- $\mu^2$**   
dador neutro 2e

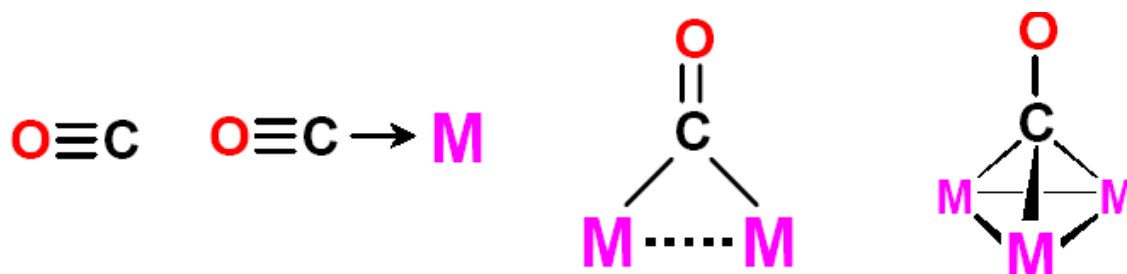


**Puente- $\mu^3$**   
dador neutro 3e

Los carbonilos metálicos forman una de las familias de compuestos más antiguas e importantes de la química inorgánica. La mayor parte de los carbonilos metálicos son **toxicos!**

## 2. Espectros vibracionales en los carbonilos metálicos.

- La **posición** de las bandas de carbonilo en los espectros IR depende principalmente de **el modo de enlace** del CO (terminal, puente) y la **cantidad densidad electrónica que esta siendo retrodonada del metal al CO**.
- El **número** (y la intensidad) de las banda que se observan dependen de el **número de CO presentes** y de la **simetría** del complejo. Hay tambien otras bandas secundarias tales como las resonancias de Fermi que complican los espectros IR.



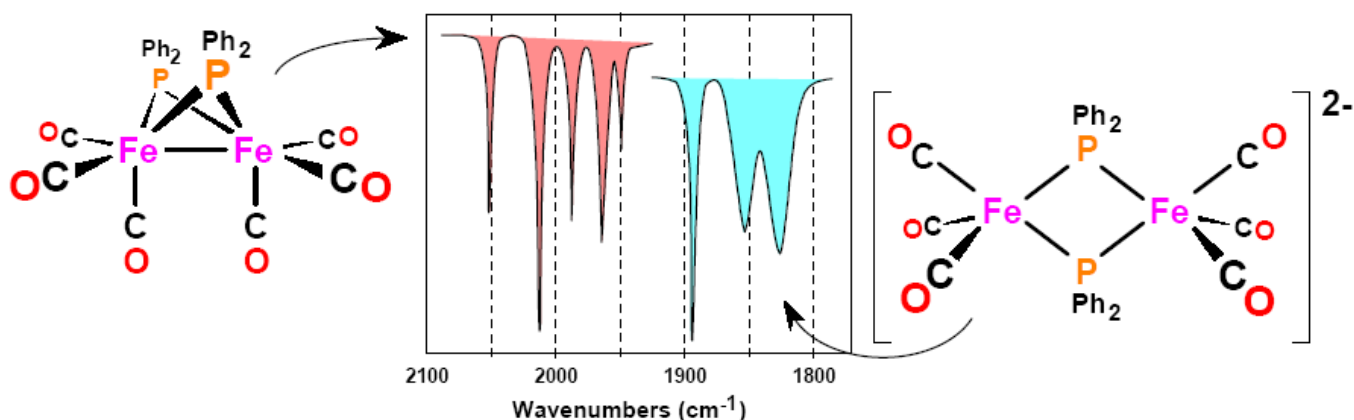
$\nu_{CO} \text{ IR (cm)}^{-1}$	CO libre	Terminal	Puente- $\mu^2$	Puente- $\mu^3$
	2143	2120 - 1850	1850 - 1720	1730 - 1500

### *Effecto de Densidad Electronica en el Metal:*

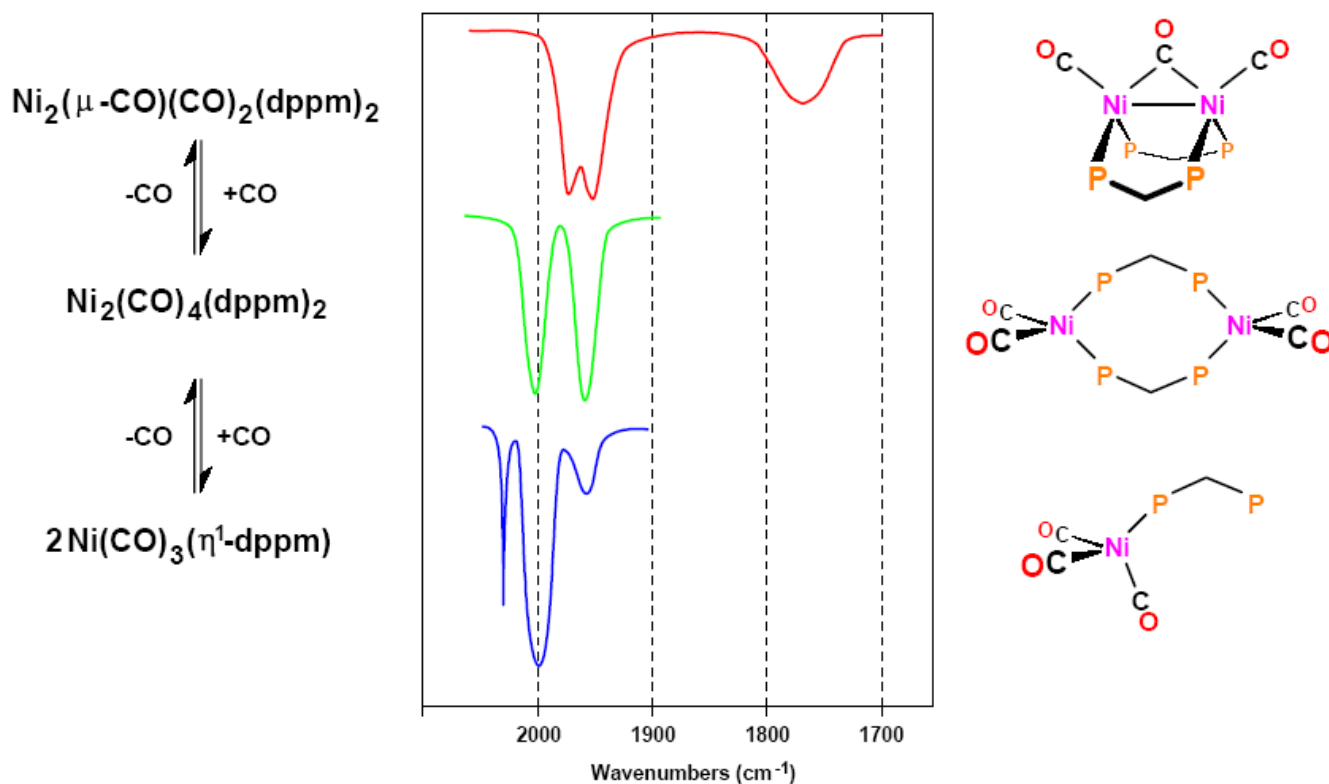
electrones- $d$	Complex	$\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}$
	free CO	2143
$d^{10}$	$\text{Ag}(\text{CO})^+$	2204
	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060
	$\text{Co}(\text{CO})_4^-$	1890
	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$	1790
$d^6$	$\text{Mn}(\text{CO})_6^+$	2090
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
	$\text{V}(\text{CO})_6^-$	1860



## Mas ejemplos:

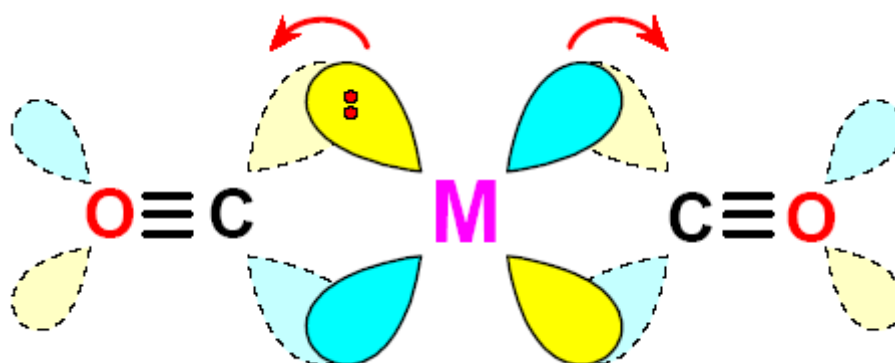


La espectroscopia IR puede ser utilizada para asignar estructura en función de la distinta densidad electrónica que se ceda al CO

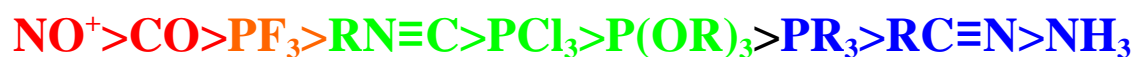


❖ Efecto de la donación electrónica efectuada por otros ligandos en la esfera de coordinación

<u>Complejo</u>	<u><math>\nu_{CO} \text{ cm}^{-1}</math></u>
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3$	2090, 2055
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3$	2040, 1991
$\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$	1977, 1888
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	1934, 1835
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)_3$	1915, 1783
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{triamina})_3$	1898, 1758
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{pyridina})_3$	1888, 1746

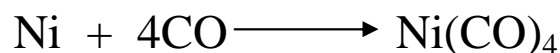


Los ligandos pueden ser ordenados como **mejor** o **peor** aceptor  $\Pi$  basándose en las frecuencias IR *stretching* CO



### 3. Métodos de síntesis y preparación de carbonilos metálicos.

❖ Únicamente Fe y Ni reaccionan directamente con CO



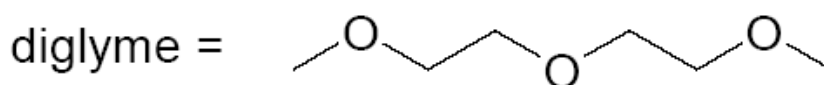
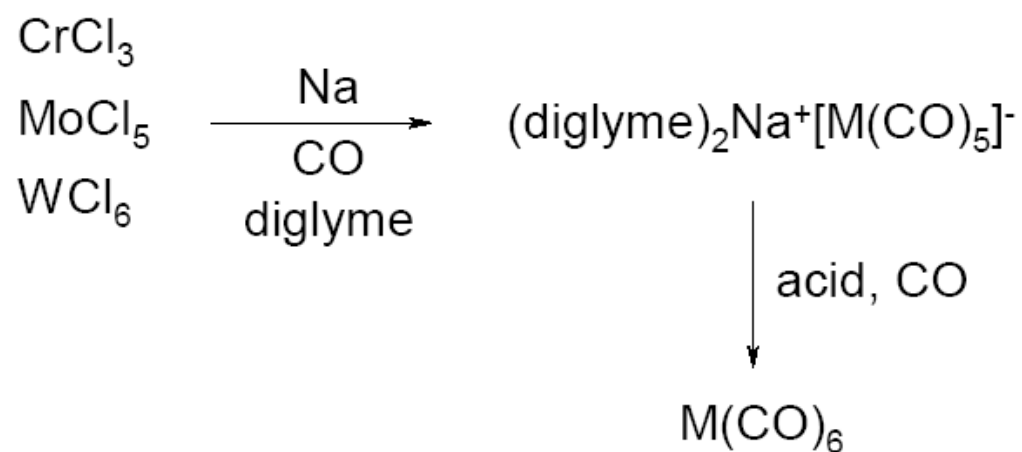
❖ Los metales en bajo estado de oxidación, normalmente requieren la presencia de un agente reductor y alta presión de CO

Productos de partida:

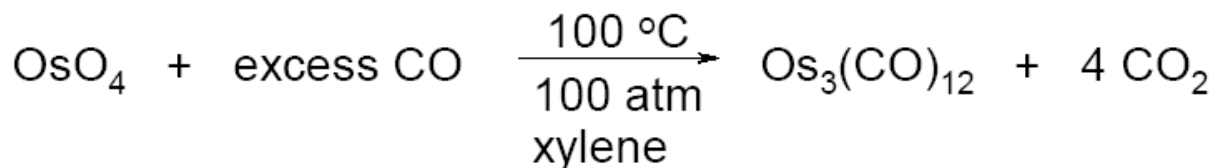
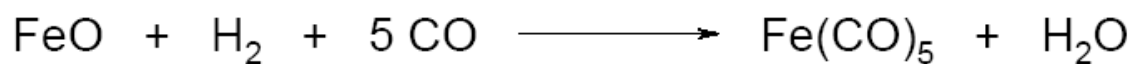
i) Metales: haluros, óxidos, acetatos, cianuros, etc. en bajo estado de oxidación (si es posible).

ii) Reductores - metal alcalino, Al, H<sub>2</sub>

❖ A partir de haluros:

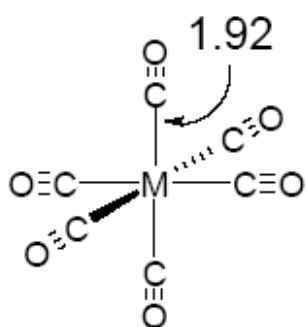


❖ A partir de óxidos metálicos

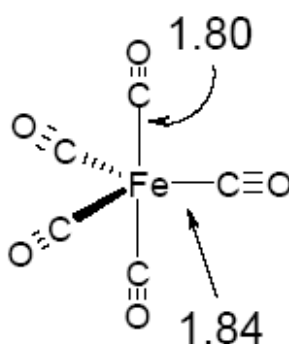


#### 4. Estructura de los carbonilos metálicos.

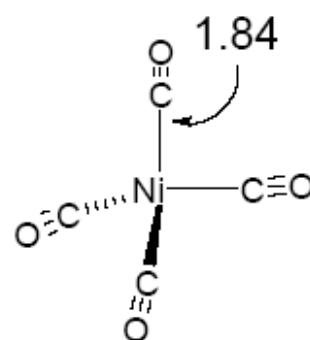
a. Mononucleares.



Octaedro  
M = V, Cr



Bipiramide trigonal



tetraedro

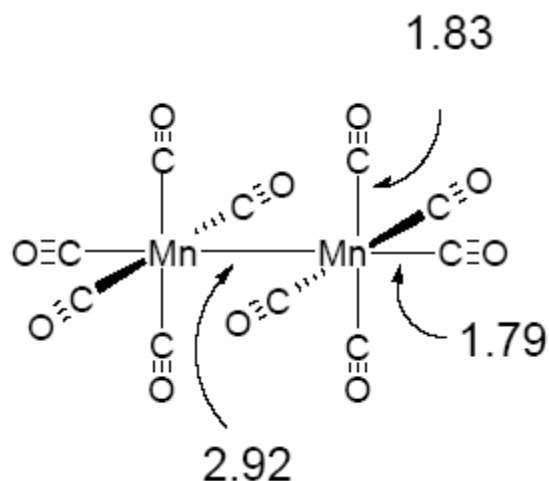
b. Dinucleares.

❖ Grupo 7 (Mn, Tc, Re)

❖ Todos los CO son terminales.

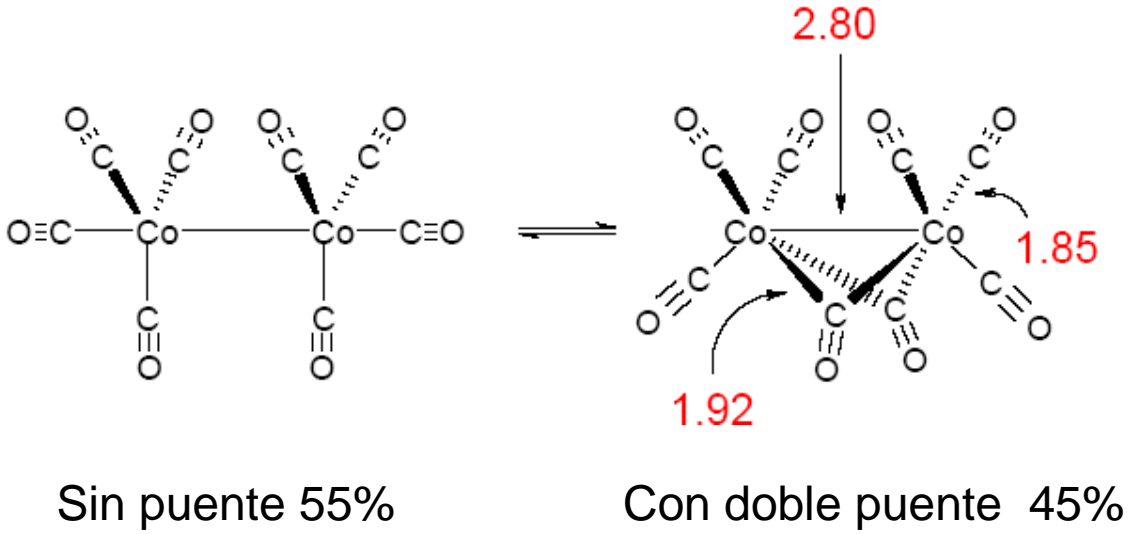
❖ Diamagnético.

❖ La distancia es la suma Mn-Mn de los radios covalentes



$$D_{\text{Mn-Mn}} = 35 \text{ kcal/mol}$$

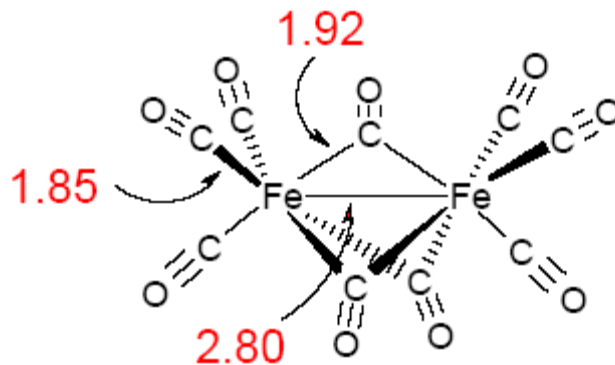
❖ Grupo 9  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$



❖ Grupo 8  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



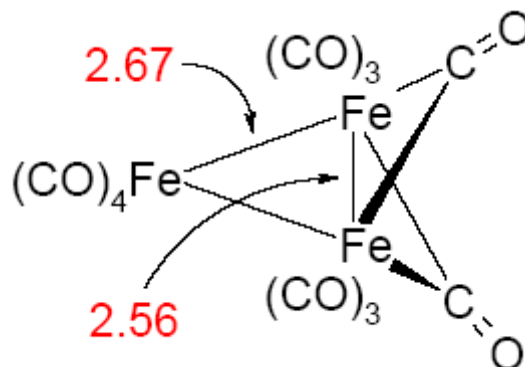
$\nu_{\text{Co puente}} 1828 \text{ cm}^{-1}$



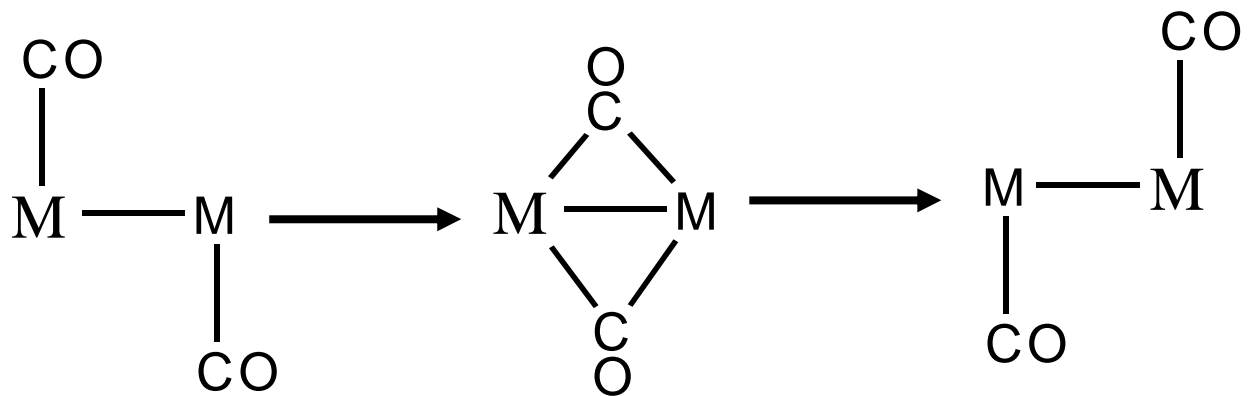
c. Polinucleares.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  es el más simple pero hay muchos más conocidos especialmente para Ru y Os. Veremos muchos más al estudiar los clusters metálicos

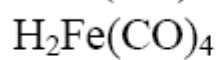
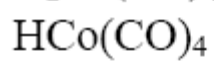
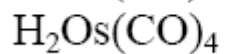
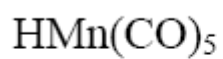
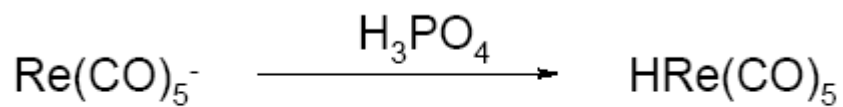
$\nu_{\text{Co puente}} 1840 \text{ cm}^{-1}$



## 5. Fluxionalidad.



## 6. Hidruro carbonilo y Aniones carbonilato.



Térmicamente estable

dec.  $0^\circ C$

dec.  $-10^\circ C$

Líquidos volátiles

$\rightarrow$  IR  $\nu_{MH}$   $1900\text{ cm}^{-1}$

$^1H$  NMR:  $\delta -10$

## 7. Compuestos halocarbonilo.

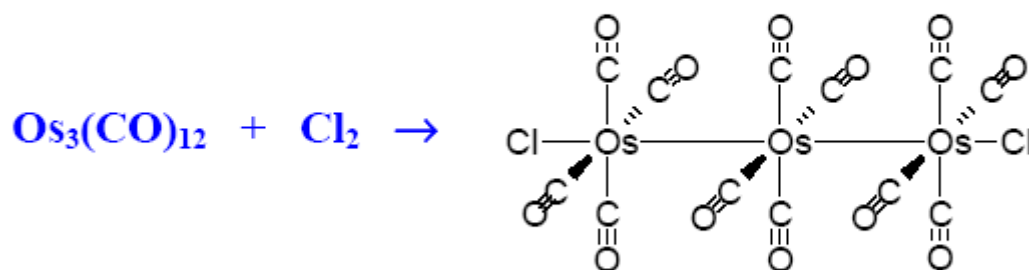
- ❖ Se han aislado como intermedios en la síntesis de carbonilos a partir de haluros metálicos:



- ❖ Por halogenación:



Contiene un enlace doble Mo=Mo

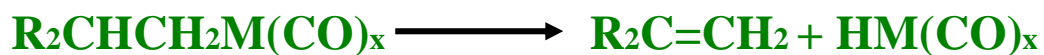


### Alquil Carbonilo



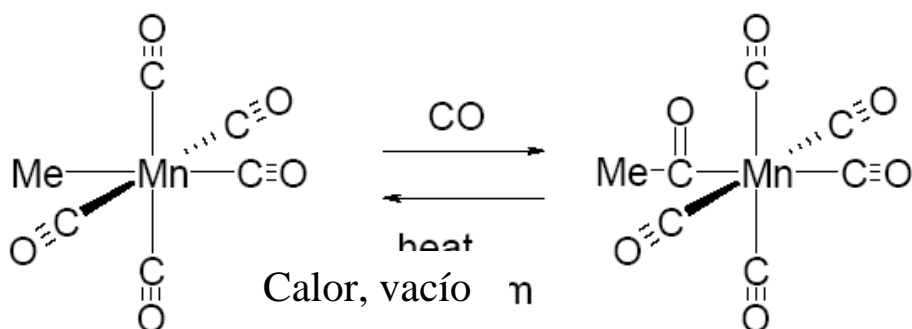
Estabilidad similar a los hidruros PF 44°C

En general, los alquilos con  $\beta$ -H son inestables:



La reacción se denomina eliminación  $\beta$ -H.

También es frecuente las reacciones de inserción de CO:



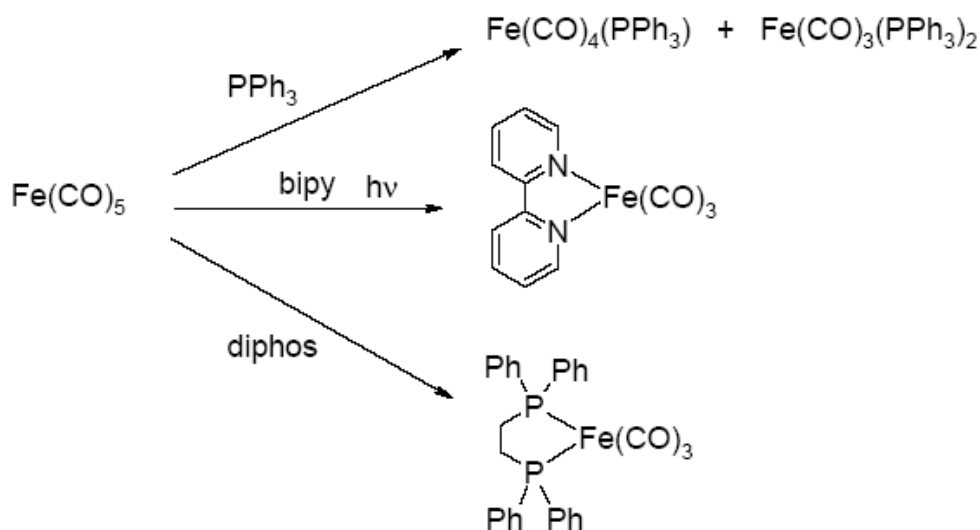
Que son frecuentemente reversibles

## 8. Comportamiento Químico de los carbonilos metálicos

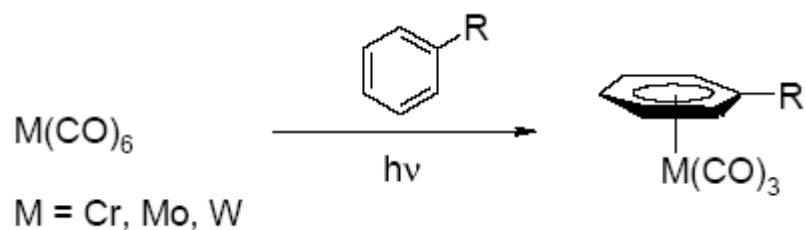
### a. Reacciones de sustitución.

Las reacciones suponen el intercambio de los ligandos Carbonilo por otros ligandos. En ocasiones, las reacciones necesitan de activación fotoquímica.

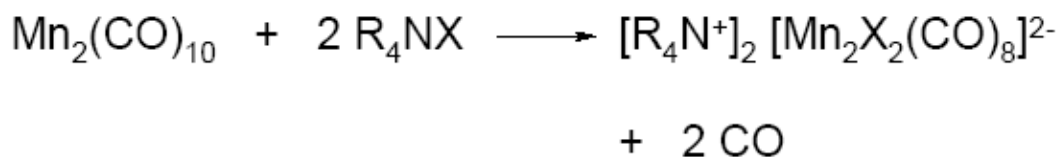
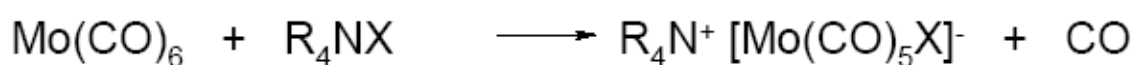
Las reacciones son más difíciles que para otros ligandos  $\pi$  (alquenos, arenos\*, fosfinas, isonitrilos, etc.)



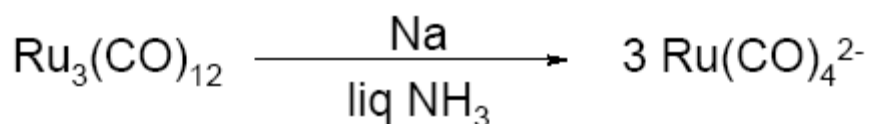
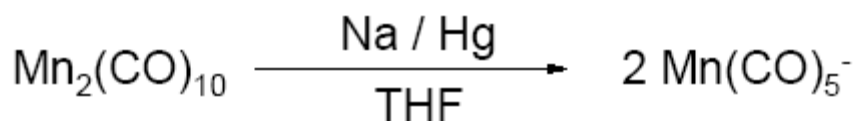
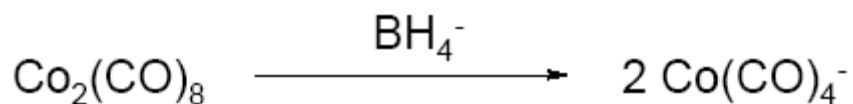
b. También se pueden formar compuestos organometálicos



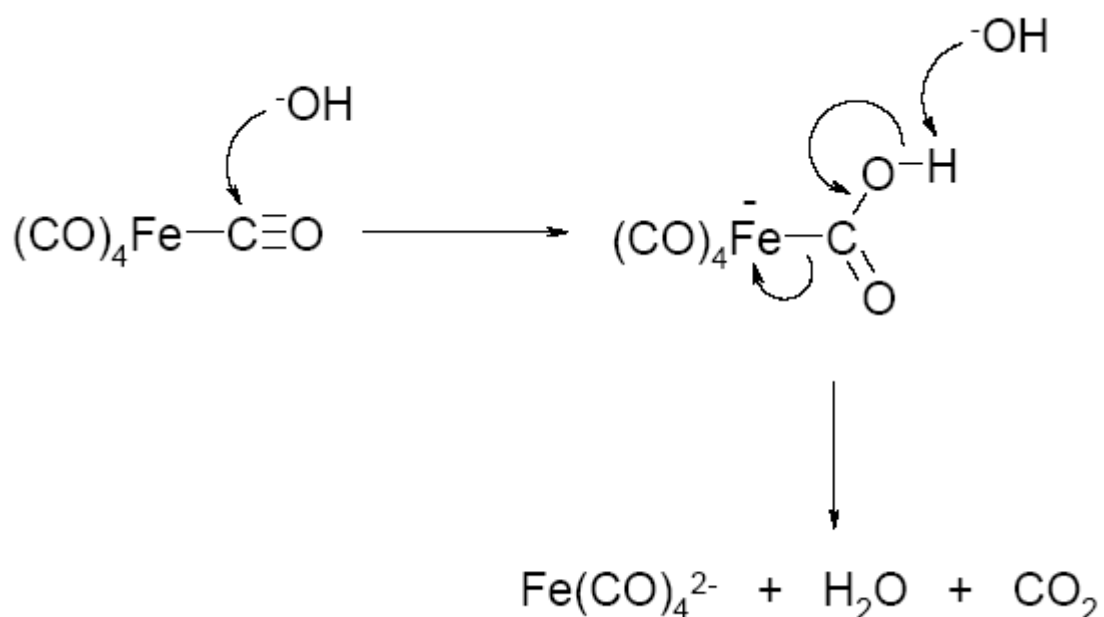
c. Reacciones con haluros



d. Reacciones con agentes reductores.



e. Reacciones con ataque nucleofílico sobre el CO.



## Ligandos Relacionados con el Monóxido de Carbono

**A) Dinitrógeno N<sub>2</sub>** es isoelectrónico con CO sin embargo:

1<sup>st</sup> IP de N<sub>2</sub> 15.6 eV

CO 14.0 eV

Lo que origina que los complejos sean menos estables y se conocen muchos menos. El primero de ellos se publicó en **1965 (Allen and Senoff)** y fue preparado accidentalmente intentando preparar [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> de RuCl<sub>3</sub> y hidrazina: **[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> IR 2100 cm<sup>-1</sup>**

Ahora son relativamente comunes los complejos con di nitrógeno, especialmente con metales en estado de oxidación +1 y +2 .

La mayor parte de los complejos fueron preparados por **J. Chatt (UK)**:

**B) Ligando nitrosilo NO**



Es isoelectrónico con CO

Los complejos: deben de ser mirado como dos etapas i) transferencia de  $e^-$  al metal, entonces. ii) Se produce la coordinación del fragmento  $\text{NO}^+$  que es exactamente análogo a CO

*Esto significa que NO (neutro) es un dador de  $3e^-$  [y  $\text{NO}^+$  es un dador de  $2e^-$  debido a que es isoelectrónico CO]*

**El enlace: M-N-O is lineal.**

Ejemplos:  $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$  verde, Mp.  $27^\circ\text{C}$   
 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  líquido rojo

C)  $\text{CN}^-$  también es isoelectrónico con CO

- la **carga negativa hace que se buen  $\sigma$ -dador pero un pobre  $\pi$ -aceptor(en comparación con CO)**

Eg.  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$

D) **Isonitrilos Orgánicos** (también llamados isocianuros)  $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$

*Buen dador- $\sigma$  centrado en el carbono*

y

*Buen acceptor  $\pi$  en los orbitales  $\pi^*$  de la unidad RNC*

Excelente para estabilizar bajos estados de oxidación

Egs.  $\text{Ni}(\text{CNR})_4$   $\text{Cr}(\text{CNR})_6$

Son análogos a los de carbonilo

E) **Fosfinas, Arsinas y Estibinas**

$\text{PF}_3$   $\text{PCl}_3$   $\text{PPh}_3$   $\text{PMe}_3$

**Incrementando la electronegatividad se incrementa el carácter  $\pi$  acceptor.**

F) **CS y CSe**

Análogos a CO

*NOTA: Los complejos con CSe son conocidos aunque CSe aislado no se conoce.*