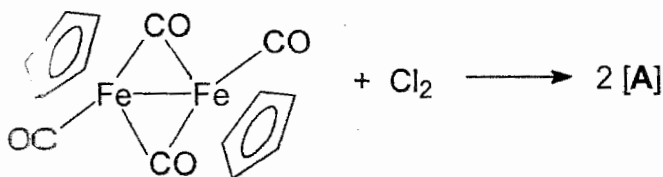


INSTRUCCIONS: Aquest examen consta de 7 fulls i 8 preguntes. La qualificació màxima de l'examen és de 103 punts. No es pot treure la grapa dels fulls durant l'examen. Es pot usar la part de darrera dels fulls com esborrany. Les respostes sempre han de ser justificades, concretes i breus. Han de ser escrites amb lletra clara i de forma ordenada. S'han de dibuixar les estructures tridimensionals molt clarament sempre que calgui.

Nom..... Professor.....

1) (20 punts) a) La reacció mol a mol del compost dinuclear $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ amb clor porta a la formació d'un compost [A] segons la següent reacció:



[A] =

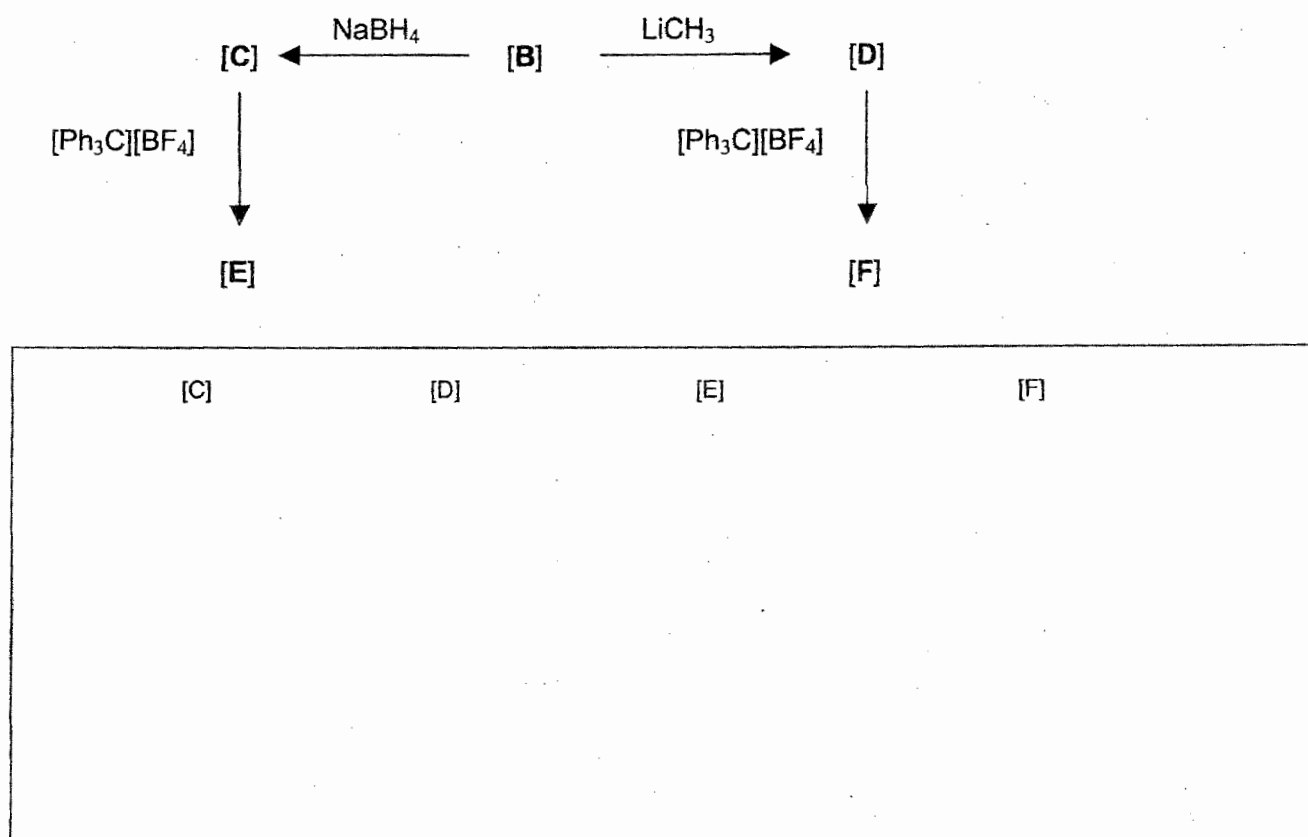
Dibuixeu l'estructura d'aquest compost [A] en el quadre anterior.

b) El compost [A] reacciona amb AlCl_3 en presència de benzè per formar un compost [B] d'estequiometria $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClFe}$. L'espectre de RMN de ^1H d'aquest compost és molt simple i mostra només dues senyals en la regió dels protons aromàtics. Les mesures d'espectroscopia de masses (electrospray) d'una dissolució d'aquest compost mostren la presència majoritària del catió $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Fe}]^+$ en solució. Dibuixeu en el quadre següent l'estructura del compost [B], mostrant clarament la coordinació dels fragments orgànics (hapticitat dels lligands).

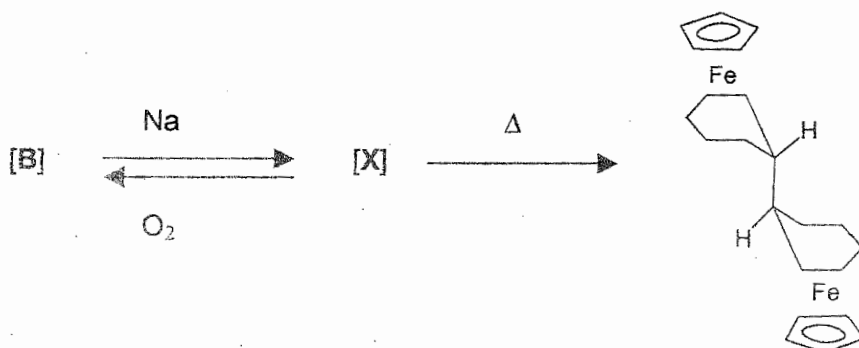
[B] =

Compost [B] reacciona segons el següent esquema, donant lloc a la formació dels compostos [C], [D], [E] i [F]. Proposeu estructures per cadascun dels següents compostos coneixent les seves fórmules estequiomètriques ($C = C_{11}H_{12}Fe$, $D = C_{12}H_{14}Fe$, $E = C_{11}H_{11}BF_4Fe$, $F = C_{12}H_{13}BF_4Fe$). Mostreu clarament la coordinació dels fragments orgànics (hapticitat dels lligands).

Nota: Les reaccions no estan igualades i tampoc hi ha indicats els subproductes de les reaccions.



d) Finalment, si el compost [B] es fa reaccionar amb amalgama de sodi, s'obté un compost [X] inestable, que en presència d'oxigen reverteix al compost [B] i que a la temperatura de $20^\circ C$ evoluciona per donar lloc a la formació del següent compost:



Proposeu una explicació raonable de la formació d'aquest compost i relacioneu-ho amb l'estructura del compost inestable X.

2) (10 punts) L'Òxid Nítric (NO) és un gas paramagnètic. Desplaça ràpidament tres lligands carbonil del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ per a donar el compost $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$.

a) Dona una explicació del fet que mentre el NO es paramagnètic els complexos de NO amb metalls de transició son diamagnètics.

b) Compleix la regla dels 18 é el complex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$? Raona breument la resposta.

QUÍMICA ORGANOMETÀLICA

Curs 2002-03
1^a convocatòria

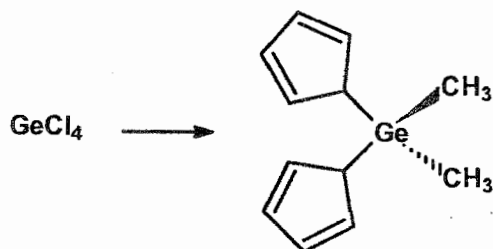
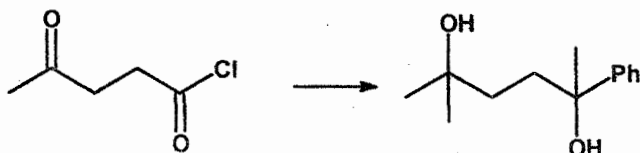
J. Suades/J.C. Bayón
Dept Química /UAB

NOM.....

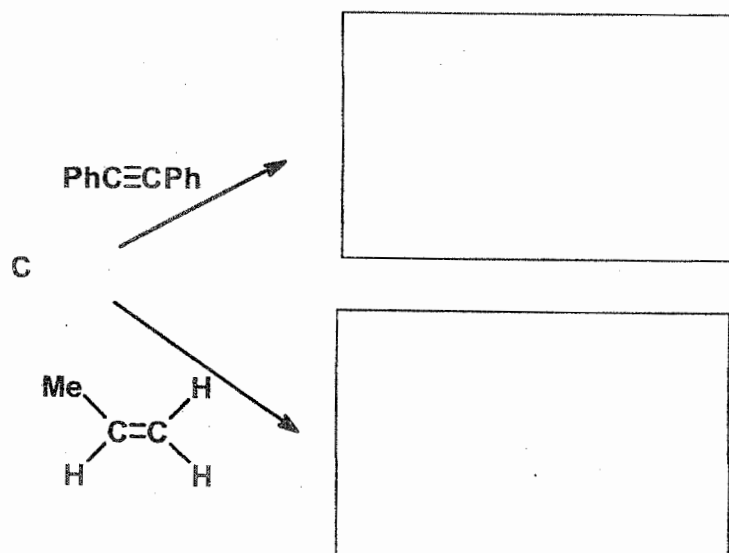
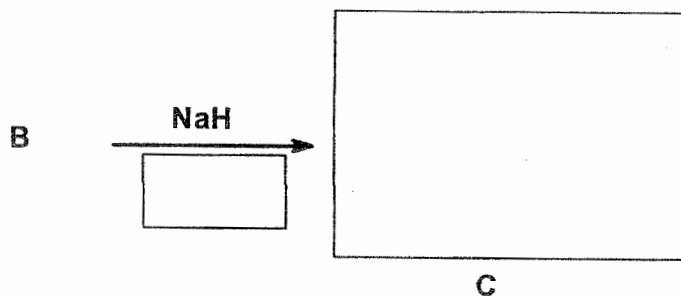
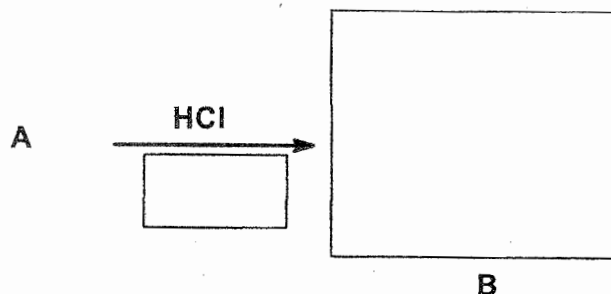
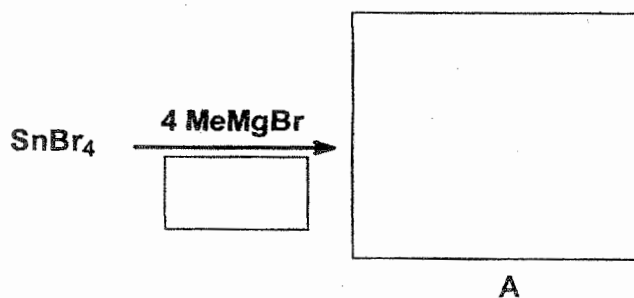
Aquest examen consta de **6 preguntes** que sumen **168 punts**, distribuïdes en **8 fulls**. L'aprobat correspon **75 punts**.

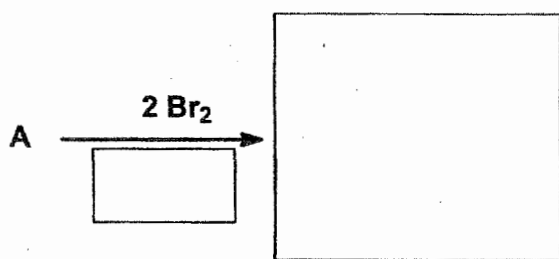
No es pot treure la grapa dels fulls de l'examen i aquest haurà d'estar sempre plegat de forma que només sigui visible una cara d'un full

1. Proposeu un procediment sintètic pels següents productes a partir del reactiu indicat. Iguaieu totes les reaccions. (21 punts)

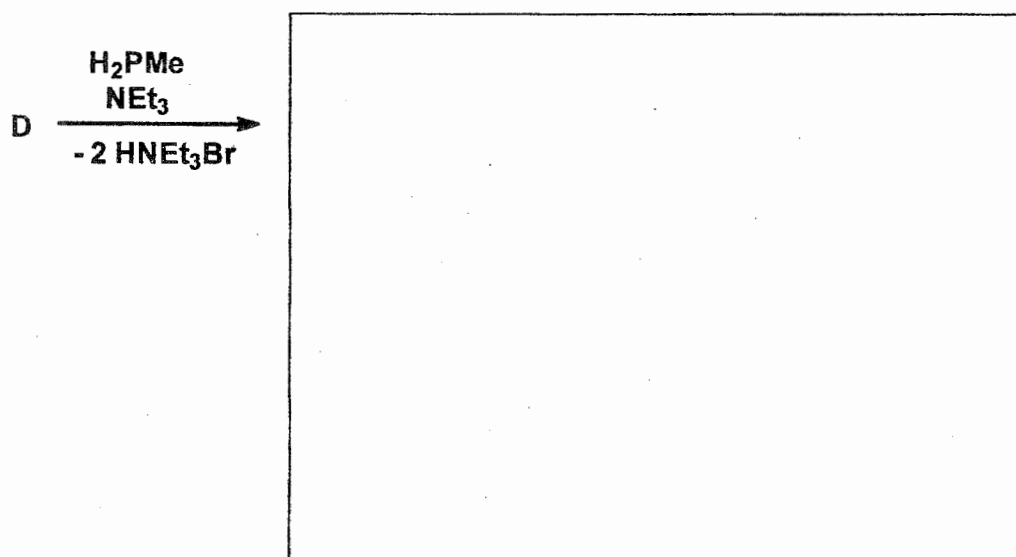


2. Completeu els següents esquemes de reacció, indicant els productes de cada reacció, la seva estereoquímica i, quan no estigui indicat, els subproductes de la reacció: (28 punts)
 Nota: en cada reacció s'indica la relació molar entre els reactius





D



Pes molecular: 584.1

Pesos atòmics:

P: 31.0

Sn: 118.7

indiqueu l'estereoquímica
en el dibuix

3. Justifiqueu els següents fets experimentals. Cal respondre de forma breu i concisa en l'espai destinat per a cada resposta. (50 punts)

a) La descomposició tèrmica del compost MeBeBu^t porta a l'obtenció de MeBeH i en canvi no s'obté el compost Bu^tBeH .

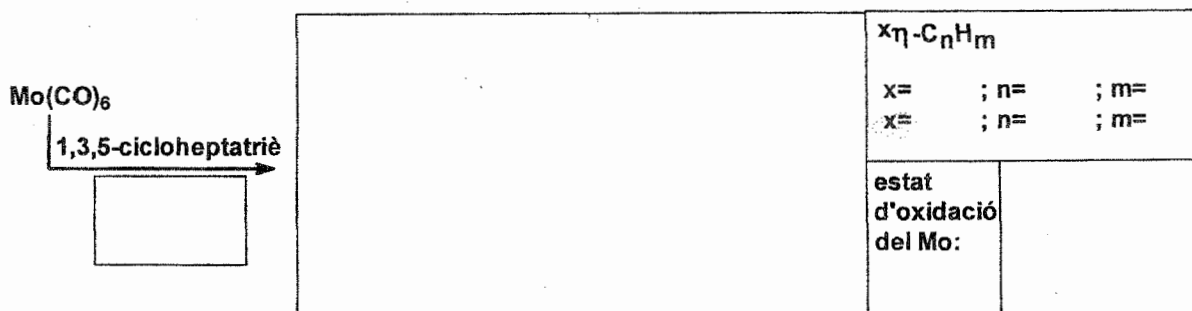
b) Els organolitians dissolts en èters són més reactius que en dissolució amb hidrocarburs.

c) Els compostos AsR_3 són estables en front de l'hidròlisi i els homòlegs d'alumini s'hidrolitzen violentament.

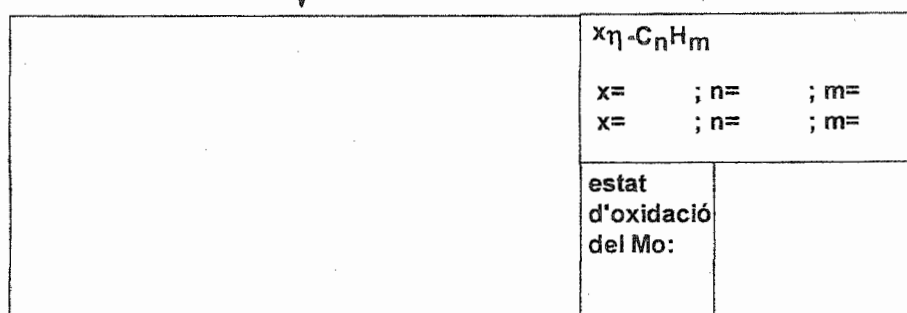
d) Els compostos de fórmula RCaX metal·len les molècules d'èter dietílic en la posició α , mentre que els seus homòlegs amb Mg no ho fan.

e) La reacció del Ph_5As amb BPh_3 produeix un compost iònic, mentre que Ph_3As reacciona amb BPh_3 formant un compost covalent.

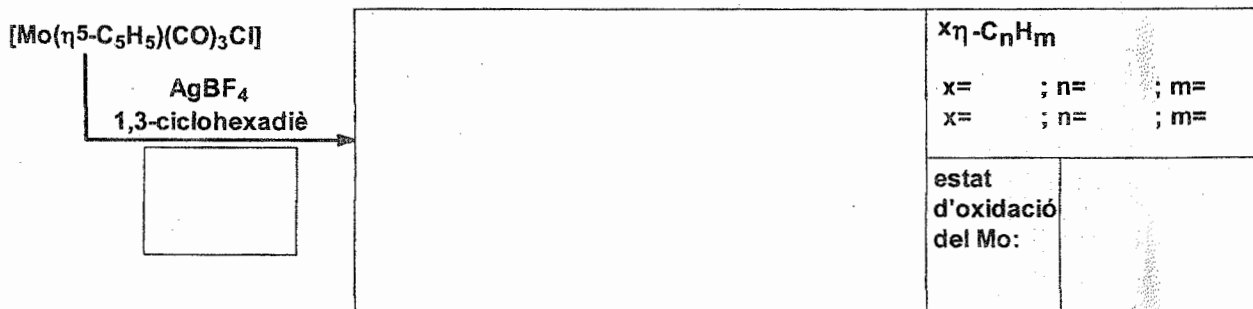
4. Dibuixeu l'estructura dels productes de les següents reaccions, indicant també els subproductes de la reacció en el quadre al costat dels reactius, l'estat d'oxidació del metall i l'hapticitat (és a dir, el valor d' x dels lligands cíclics $^x\eta\text{-C}_n\text{H}_m$): (28 punts)



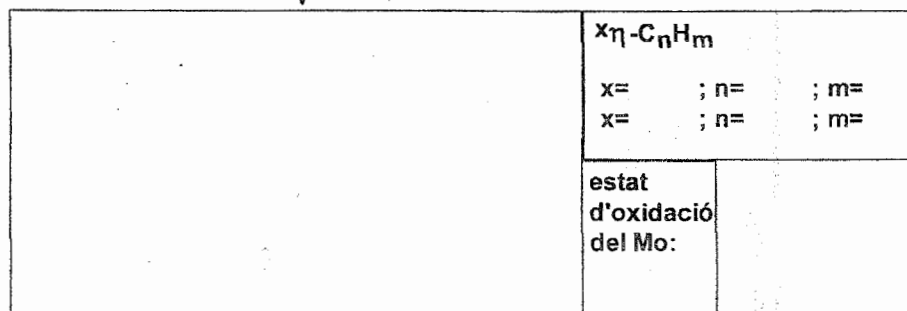
$\text{MoC}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ (RMN de ^{13}C : 5 senyals)



$\text{MoC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{BF}_4$ (RMN de ^{13}C : 2 senyals)



$\text{MoC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{BF}_4$ (RMN de ^{13}C : 5 senyals)



$\text{MoC}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (RMN de ^{13}C : 9 senyals)

e) Quan es redueix el complex $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ amb sodi per formar $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, s'observa que les freqüències de les bandes de tensió $\nu(\text{CO})$ dels carbonils es desplacen a valors més baixos ($\nu_{\text{CO}}(\text{Co}_2(\text{CO})_8) > \nu_{\text{CO}}([\text{Co}(\text{CO})_4]^-)$).

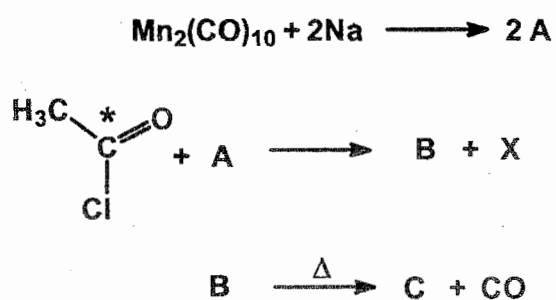
g) La següent reacció és molt lenta si s'afegeix trifenilfosfina al medi de reacció.
$$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]^+ \longrightarrow [\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{PPh}_3)]^+ + \text{CH}_2=\text{CH}_2$$

h) El complex Cp_2ZrCl_2 reacciona amb NMe_3 i en canvi el complex Cp_2MoCl_2 no reacciona.

i) El complex NiCp_2 és paramagnètic i en canvi FeCp_2 és diamagnètic.

j) Només es coneixen complexos amb l'etilè amb metalls de transició.

5. El compost CH_3COCl amb el carboni carbonílic marcat amb ^{13}C , reacciona amb el producte resultant de la reacció entre $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ i sodi (A) per formar el compost B, tal com mostra el següent esquema:



Finalment, quan s'escalfa, el compost B evoluciona vers el compost C. Proposeu estructures pels compostos A, B, i C. Aporteu en l'esquema gràfic, o en les vostres explicacions, la màxima informació possible sobre l'estructura del compost C. (17 punts)

6. Per reacció del BCl_3 amb 1 equivalent de PhMgBr , seguit de la reacció amb 1 equivalent de MeLi s'obté el producte A.

Per reacció de la fenilmetilamina amb 1 equivalent de MeLi s'obté el producte B

La reacció d'A amb B en quantitats equimolars produeix una mescla de dos compostos C i D, que es poden separar per recristal·lització, ambdós amb una composició $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BN}$. (24 punts)

a) escriuiu les reaccions d'obtenció d'A i dibuixeu l'estructura d'aquest compost

b) escriuiu la reacció d'obtenció de B i dibuixeu l'estructura d'aquest compost

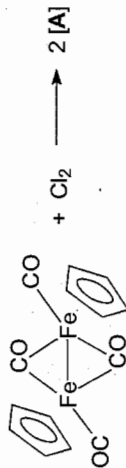
c) escriuiu la reacció d'obtenció de C i D i dibuixeu l'estructura dels isòmers productes de la reacció

d) Per què es poden separar els isòmers C i D? S'obtindrien dos isòmers de la reacció de fenildimetilbor amb la fenildiimetilamina? Per què?

INSTRUCCIONS: Aquest examen consta de 7 fulls i 8 preguntes. La qualificació màxima de l'examen és de 103 punts. No es pot treure la grapa dels fulls durant l'examen. Es pot usar la part de darrera dels fulls com esborrany. Les respostes sempre han de ser justificades, concretes i breus. Han de ser escrites amb lletra clara i de forma ordenada. S'han de dibuixar les estructures tridimensionals molt clarament sempre que calgui.

Nom..... Professor

1) (20 punts) a) La reacció mol a mol del compost dinuclear $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ amb clor porta a la formació d'un compost [A] segons la següent reacció:



[A] =

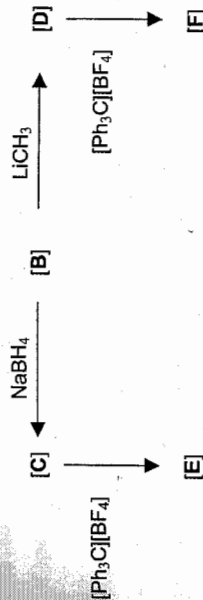
Dibuixeu l'estructura d'aquest compost [A] en el quadre anterior.

b) El compost [A] reacciona amb AlCl_3 en presència de benzè per formar un compost [B] d'estequiometria $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClFe}$. L'espectre de RMN de ^1H d'aquest compost és molt simple i mostra només dues senyals en la regió dels protons aromàtics. Les mesures d'espectroscòpia de masses (electrospray) d'una dissolució d'aquest compost mostren la presència majoritària del catió $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Fe}]^+$ en solució. Dibuixeu en el quadre següent l'estructura del compost [B], mostrant clarament la coordinació dels fragments orgànics (hapticitat dels lligands).

[B] =

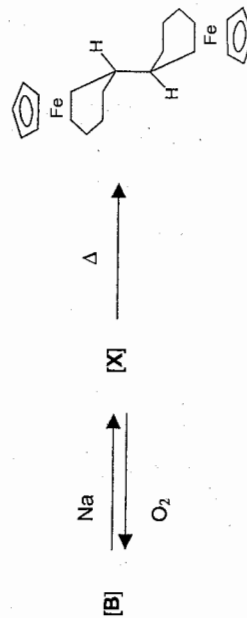
c) El compost [B] reacciona segons el següent esquema, donant lloc a la formació dels compostos [C], [D], [E] i [F]. Proposeu estructures per cadascun dels següents compostos concinent les seves fórmules estequiomètriques ($\text{C} = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Fe}$, $\text{D} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}$, $\text{E} = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{Fe}$, $\text{F} = \text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{Fe}$). Mostreu clarament la coordinació dels fragments orgànics (hapticitat dels lligands).

Nota: Les reaccions no estan igualades i tampoc hi ha indicats els subproductes de les reaccions.



[C] [D] [E] [F]

d) Finalment, si el compost [B] es fa reaccionar amb amalgama de sodi, s'obté un compost [X] inestable, que en presència d'oxigen reverteix al compost [B] i que a la temperatura de 20°C evoluciona per donar lloc a la formació del següent compost:



Proposeu una explicació raonable de la formació d'aquest compost i relacioneu-ho amb l'estructura del compost inestable X.

3) (15 punts) Quan es fa reaccionar $\text{Fe}(\text{CO})_5$ amb sodi, s'observa la formació d'un compost d'estequiometria $\text{FeC}_2\text{O}_2\text{Na}_2$.

i) Aquest compost reacciona mol a mol amb bromur de butil per formar un compost [A].

ii) Si s'afegeix un mol d'àcid sobre aquest compost s'observa el desprendiment d'un gas [X] i la descomposició del producte organometàl·lic.

iii) D'altra banda, [A] reacciona amb CO addicionant un molt d'aquest gas per formar el compost [B]. Si ara s'afegeix l'àcid sobre [B], s'observa la formació d'un aldehyd.

a) Escriuiu totes les reaccions que han succeït.

b) Representeu les estructures dels compostos [A] i [B].

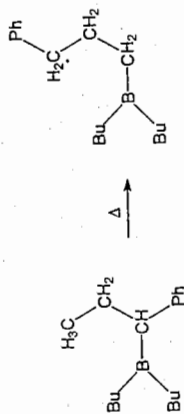
c) Justifiqueu la formació del gas [X] en (ii) i de l'aldehyd en (iii)

2) (10 punts) L'òxid nítric (NO) és un gas paramagnètic. Desplaça ràpidament tres lligands carbonil del $\text{Fe}(\text{CO})_5$ per a donar el compost $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$.

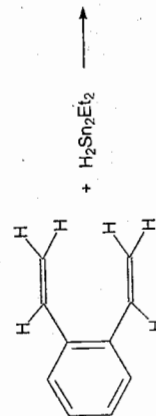
a) Dona una explicació del fet que mentre el NO es paramagnètic els complexos de NO amb metalls de transició son diamagnètics.

b) Compleix la regla dels 18 é el complex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$? Raona breument la resposta.

4) (10 punts) Justifiqueu el següent procés d'isomerització que succeeix quan s'escalfa l'organoborà a una temperatura de l'ordre d'uns 130 °C. Cal indicar el mecanisme pas a pas, mostrant en els dibuixos de les espècies intermedies tots els enllaços C-H (el grup fenil es pot representar com Ph).

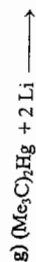
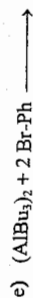
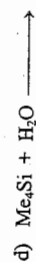
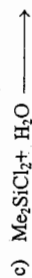
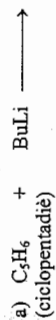


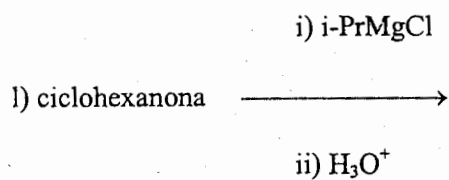
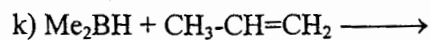
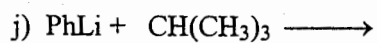
5) (8 punts) La següent reacció condueix a l'obtenció d'una mescla de dos productes amb les següents estequiometries: $[A] = C_{14}H_{22}Sn$, $[B] = C_{28}H_{44}Sn_2$. Dibuixeu les estructures d'aquests dos productes



6) (8 punts) Justifiqueu breument per quin(s) motiu(s) el MeLi tendeix a formar agregats com Me_4Li_4 i en canvi això no succeeix en el MeK. (Atenció!... no s'han de descriure les estructures dels agregats. Cal respondre a la qüestió plantejada).

7) (20 punts) Igualau les següents reaccions i dibuixeu les estructures dels productes organometàl·lics. És possible que algun cas no hi hagi reacció. Si és així, s'ha d'indicar amb una creu després de la flexa. No cal dibuixar les estructures dels agregats dels derivats de liti ni dels productes orgànics elementals com butà, benzè, etc..





8) (12 punts) Per cada combinació de metall i lligand, dibuixa una estructura raonable del compost neutre estable, mes simple.

a) Co, CO

b) Rh, Cl, PMe_3

c) W, Cp, CO

d) W, Benzé, CO