Índice

Objetivos Generales	9
Índice	13
Capítulo 1: CARBENOS Y COMPLEJOS CARBENO	17
1.1 Los carbenos	19
1.2 Complejos carbeno de metales de transición	21
1.2.1 Síntesis de complejos carbeno de Fischer	25
1.2.2 Reactividad de complejos alcoxicarbeno de Fischer	29
1.2.3 Reactividad de complejos aminocarbenos de Fischer	46
Capítulo 2: HETEROCICLOS TRITIONA Y DITIAFULVENO	53
2.1 Heterociclos 3H-1,2-ditiol-3-tiona	55
2.1.1 Los derivados 5-RS-3H-1,2-ditiol-3-tiona	58
2.1.2 Síntesis de heterociclos 3H-1,2-ditiol-3-tiona	59
2.1.3 Reactividad de heterociclos 3H-1,2-ditiol-3-tiona	63
2.2 Heterociclos 1,3-ditiafulvenos	74
Capítulo 3: REACTIVIDAD DE TRITIONAS FRENTE A	77
CARBENOS Y COMPLEJOS CARBENO DE FISCHER	77
3.1 Antecedentes	79
3.1.1 Carbenos libres	79

3.1.2 Alcoxicarbenos de Fischer	80
3.1.3 Alcoxicarbenos de Fischer $lpha,eta$ -insaturados	82
3.1.4 Aminocarbenos de Fischer	88
3.1.5 Heterociclos tritiona en la obtención de ditiafulvenos	88
3.2 Objetivos	90
3.3 Resultados y Discusión	90
3.3.1 Oxidación de derivados 5-RS-3H-1,2-ditiol-3-tiona (5-RS-tritionas)	91
3.3.2 Reactividad de carbenos libres frente a heterociclos 3H-1,2-ditiol-3-tiona	93
3.3.3 Reactividad de alquenil complejos carbeno de Fischer frente a tritionas	94
3.3.4 Complejos alquinilcarbenos de Fischer frente a heterociclos 3H-1,2-ditiol-3-tiona	97
3.3.5 Alcances de la reacción en estudio	111
3.3.6 Reactividad de aminocarbenos de Fischer frente a heterociclos tritiona	112
3.4 Conclusiones	115
3.5. Procedimientos Experimentales	117
3.5.1 Oxidación de derivados 5-RS-3H-1,2-ditiol-3-tiona (5-RS-	11/
tritionas)	117
3.5.2. Reactividad de carbenos libres frente a heterociclos tritiona	118
3.5.3. Reactividad de alquenil complejos carbenos de Fischer	119
3.5.4. Síntesis de derivados ditiafulvenos a través de complejos alquinilalcoxicarbenos de Fischer	120
3.5.5. Reactividad de aminocarbenos de Fischer frente a heterociclos tritiona	121
3.6. Caracterización de los productos obtenidos	123
3.6.1 Derivados 5-RS-3H-1,2-ditiol-3-ona	123
3.6.2 Producto de inserción de alquenil complejo carbenos de	
Fischer en el enlace disulfuro del heterociclo 5-ciclopentiltio-3H-	127
1,2-ditiol-3-tiona.	
3.6.3 Complejos ditiafulvenos (DTF), productos de la reacción entre	128
alquinil complejos carbeno y heterociclos tritiona	100
3.6.4 Productos de adición con \omega-tiocaprolactama	133
3.6.5 Complejo producto de inserción de anilinocarbeno de Fischer en el enlace disulfuro de 5-tiododecil-3H-1.2-ditiol-3-tiona.	135

Capítulo 4: REACTIVIDAD DE LOS DITIAFULVENOS OBTENIDOS	137
4.1. Antecedentes	139
4.2. Objetivo Específico	144
4.3. Resultados y Discusión	144
4.3.1 Desconexión del resto metálico en complejos carbenos de Fischer a través de reacciones de intercambio de ligando	144
4.3.2 Desconexión del resto metálico en complejos metal – pentacarbonilo de anillos ditiafulvenos.	148
4.3.3 Mecanismo de desconexión del resto metálico	153
4.3.4 Reactividad de los complejos de DTF	155
4.3.5 Modificación de los anillos DTF libres del resto metálico	156
4.4. Conclusiones	162
4.5. Procedimientos Experimentales	163
4.5.1 Desconexión del resto metálico en complejos metal – pentacarbonilo de anillos tritiona y ditianos	163
4.5.2 Desconexión del resto metálico en complejos metal – pentacarbonilo de anillos ditiafulvenos	164
4.5.3 Reactividad de los complejos de DTF frente a naftilamina	164
4.5.4. Modificación de los heterociclos DTF libres del resto metálico	165
4.6. Caracterización de los productos obtenidos	167
4.6.1 Desconexión del resto metálico de complejos de tritiona y anillos ditianos	167
4.6.2 Ditiafulvenos libres del resto metálico	168
4.6.3 Reactividad de complejos DTF	172
3.6.4 Reactividad de ditiafulvenos libres del resto metal - pentacarbonilo	173
Capítulo 5: PROPIEDADES SOLVATOCRÓMICAS DE TRITIONA Y COMPLEJOS TRITIONA	175
5.1. Antecedentes	177
5.2. Objetivos específicos	180
5.3. Resultados y Discusión	180
5.3.1. Estudio solvatocrómico de 5-butiltio-3H-1,2- ditiol-3tiona	180
5.3.2. Estudio solvatocrómico de 5-butiltio-3H-1,2-ditiol-3-ona	185
5.3.3. Estudio solvatocrómico del complejo de cromo pentacarbonilo de 5-hutiltio-3H-1 2- ditiol-3tiona	187

5.3.4. Estudio en sistemas micelares	190
5.4. Conclusiones	193
5.5. Procedimientos Experimentales	194
5.5.1 Equipos utilizados	194
5.5.2 Materiales empleados	194
Capítulo 6: PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS	40=
DITIAFULVENOS OBTENIDOS	195
6.1. Antecedentes	197
6.2. Objetivos específicos	201
6.3. Resultados y Discusión	201
6.3.1 Isomerización de los anillos DTF. Descripción del sistema	201
6.3.2 Determinación de constantes de velocidad observadas para el proceso de isomerización. Fenómeno de agregación	205
6.3.3 Energía de activación para el proceso observado	222
6.3.4 Temperatura de coalescencia	223
6.3.5 Constantes de equilibrio del proceso de isomerización	226
6.3.6 Interacciones intermoleculares en agregados de DTF	227
6.3.7 Orden de enlace en los DTF 3	229
6.3.8 Interacciones de DTF 3, con diferentes metales	230
6.4. Conclusiones	240
6.5. Procedimientos Experimentales	241
6.5.1 Fenómeno de agregación y determinación de constantes de velocidad observadas en el proceso de isomerización	241
6.5.2. Determinación de la energía de activación para el proceso observado	244
6.5.3 Cálculos computacionales y orden de enlace en DTF 3	245
6.5.4 Interacciones de DTF 3 , con diferentes metales	245
Capítulo 7: CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES	247
7.1. Conclusiones generales	249
7.2. Proyecciones del trabajo de tesis	251
Apéndice 1: SÍNTESIS DE SUSTRATOS UTILIZADOS	255
Apéndice 2: ESPECTROS DE RMN	277