

INDICE GENERAL

PRESENTACIÓN.....	1
REFERENCIAS.....	5

PARTE I

CAPÍTULO 1.....	7
1.1 INTRODUCCIÓN	7
1.2 SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS XC(O)SCI.....	7
1.3 ESTUDIO CONFORMACIONAL.....	11
1.3.1 Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SY	11
1.3.2 Preferencia conformacional de compuestos XC(O)SYY' (Y = S,O)	12
1.3.3 Racionalización de la preferencia conformacional	14
1.4 REFERENCIAS.....	17
CAPÍTULO 2.....	21
2.1 INTRODUCCIÓN	21
2.2 METODOLOGÍA.....	22
2.2.1 Síntesis.....	22
2.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	23
2.4 ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL.....	23
2.4.1 Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico.....	27
2.5 ESTUDIO VIBRACIONAL	28
2.6 ESTUDIO ESTRUCTURAL	32
2.7 CONCLUSIONES	36
2.8 REFERENCIAS.....	37
CAPÍTULO 3.....	39
3.1 INTRODUCCIÓN	39
3.2 METODOLOGÍA.....	41
3.2.1 Síntesis y purificación del CH ₃ OC(O)SCN	41
3.2.2 Reacción de isomerización de CH ₃ OC(O)SCN a CH ₃ OC(O)NCS	42
3.2.3 Purificación del CH ₃ OC(O)NCS.....	42
3.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	43
3.3.1 Espectroscopía UV-visible.....	43

3.3.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	43
3.4	ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL.....	44
3.5	ESTUDIO VIBRACIONAL	47
3.5.1	Análisis conformacional experimental	51
3.5.2	Reacción de isomerización seguida por espectroscopia infrarroja	53
3.6	CONCLUSIONES	55
3.7	REFERENCIAS.....	56
 <i>CAPÍTULO 4</i>		 59
4.1	INTRODUCCIÓN	59
4.2	METODOLOGÍA.....	60
4.2.1	Síntesis.....	60
4.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	61
4.3.1	Cromatografía GC-MS.....	61
4.4	ANÁLISIS CONFORMACIONAL.....	61
4.5	ESTUDIO VIBRACIONAL	64
4.6	ANÁLISIS ESTRUCTURAL	70
4.7	CONCLUSIONES	74
4.8	REFERENCIAS.....	74
 <i>CAPÍTULO 5</i>		 77
5.1	INTRODUCCIÓN	77
5.2	METODOLOGÍA.....	78
5.2.1	Síntesis y purificación del CH ₃ OC(O)SSCN	78
5.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	79
5.3.1	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	79
5.3.2	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS..	
	80
5.4	ANÁLISIS CONFORMACIONAL.....	80
5.4.1	Determinación cuantitativa del equilibrio conformacional teórico.....	82
5.5	ANÁLISIS VIBRACIONAL	83
5.6	CONCLUSIONES	88
5.7	REFERENCIAS.....	89
 <i>CAPÍTULO 6</i>		 91
6.1	INTRODUCCIÓN	91

6.2	METODOLOGÍA.....	92
6.2.1	Síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$	92
6.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	94
6.3.1	Espectroscopía UV y de RMN (^1H , ^{13}C y ^{19}F).....	94
6.3.2	Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, GC-MS..	95
6.4	ESTUDIO TEÓRICO CONFORMACIONAL.....	96
6.4.1	Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones mas estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SOC}(\text{O})\text{CF}_3$ y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CH}_3$ a 25 °C..	104
6.5	ANÁLISIS VIBRACIONAL EXPERIMENTAL	105
6.6	CONCLUSIONES	114
6.7	REFERENCIAS.....	116
 <i>CAPÍTULO 7.....</i>		 119
7.1	JUSTIFICACIÓN.....	119
7.2	INTRODUCCIÓN	119
7.3	METODOLOGÍA.....	120
7.3.1	Síntesis y purificación del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S}-\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3$	120
7.4	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	121
7.4.1	Espectroscopía Ultravioleta-Visible	122
7.4.2	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{19}F y ^{13}C ...	122
7.4.3	Cromatografía GC-MS.....	124
7.5	ESTUDIO CONFORMACIONAL TEÓRICO	125
7.5.1	Determinación teórica relativa del equilibrio conformacional del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$ a 25 °C.....	129
7.6	ANÁLISIS VIBRACIONAL DEL $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSC}(\text{O})\text{CF}_3$	131
7.7	CONCLUSIONES	135
7.8	REFERENCIAS.....	136
 <i>CAPÍTULO 8.....</i>		 137
8.1	INTRODUCCIÓN	137
8.2	METODOLOGÍA.....	138
8.2.1	Síntesis.....	138
8.3	PROPIEDADES FÍSICAS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	139

8.3.1	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, GC-MS.	140
8.4	ESTUDIO CONFORMACIONAL.....	140
8.4.1	Determinación de la población teórica relativa de las conformaciones más estables del $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SSCF}_3$ a 25 °C.....	143
8.5	ESTUDIO VIBRACIONAL.....	144
8.6	DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X A BAJAS TEMPERATURAS.....	150
8.7	DISCUSIÓN.....	154
8.8	CONCLUSIONES.....	155
8.9	REFERENCIAS.....	156
 CAPÍTULO 9		 157
9.1	INTRODUCCIÓN.....	157
9.2	SÍNTESIS QUÍMICA.....	157
9.3	ESTRUCTURA Y CONFORMACIÓN DE DERIVADOS $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-Z}$ Y $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-YX}$	158
9.3.1	Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-Z}$	158
9.3.2	Conformación adoptada por compuestos $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{S-YX}$	161
9.4	REFERENCIAS.....	166

PARTE II

CAPÍTULO 10		169
“INTRODUCCIÓN”		169
10.1	INTRODUCCIÓN.....	169
10.2	SÍNTESIS DE LIGANDOS.....	170
10.3	SÍNTESIS DE COMPLEJOS CON LIGANDOS TIOCARBAMATO Y CARBAMATO.....	175
10.4	REFERENCIAS.....	178
 CAPÍTULO 11		 181
“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”		181
11.1	LIGANDOS.....	181
11.1.1	Síntesis y caracterización de derivados ureatos.....	182
11.1.1.1	Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{SN}(\text{H})]_2\text{C}(\text{O})$	183

11.1.1.1.1	Análisis conformacional teórico	184
11.1.1.1.2	Análisis vibracional	186
11.1.1.1.3	Análisis estructural por difracción de rayos X	188
11.1.1.1.4	Comparación de la estructura molecular experimental y calculada.	190
11.1.1.2	<i>Síntesis y caracterización de derivados</i>	
	$CH_3OC(O)SN(H)C(O)NR^1R^2$	192
11.1.2	Síntesis y caracterización de derivados carbamato	
	$CH_3OC(O)SN(H)C(O)OR$	200
11.1.3	Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de S-alquilo	
	$CH_3OC(O)SN(H)C(O)SR$	208
11.1.4	Síntesis y caracterización de derivados tiocarbamato de O-alquilo	
	$CH_3OC(O)N(H)C(S)OR$	213
11.1.4.1	<i>Síntesis, caracterización y estudio vibroconformacional del</i>	
	$CH_3OC(O)N(H)C(S)OR$ ($R = -CH_3, -C_2H_5$)	214
11.1.4.1.1	Análisis conformacional teórico	217
11.1.4.1.2	Análisis vibracional	221
11.1.4.1.3	Análisis estructural por difracción de rayos X	225
11.1.4.2	<i>Síntesis y caracterización del</i> $CH_3OC(O)N(H)C(S)OC_2H_4OCH_3$.	230
11.2	ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DERIVADOS CARBAMATO HACIA LA	
	FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS	234
11.2.1	Reactividad frente a $Pd(COD)Cl_2$ con COD = ciclooctadieno	234
11.2.2	Reactividad con haluros de metal y la adición de una base	239
11.2.3	Obtención de las sales de los ligandos ureásicos, carbamato y	
	tiocarbamato de S-alquilo	240
11.3	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS	244
11.3.1	Síntesis y caracterización de complejos de Pd(II)	244
11.3.1.1	<i>Caracterización por RMN de los complejos de Pd(II)</i>	249
11.3.2	Síntesis y caracterización de complejos de Au(I)	254
11.3.2.1	<i>Caracterización por RMN de los complejos de Au(I)</i>	258
11.3.3	Síntesis y caracterización de complejos de Ag(I)	264
11.3.4	Síntesis preliminares de complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)	271
11.3.4.1	<i>Síntesis de complejos de Pt(II)</i>	271
11.3.4.2	<i>Síntesis de complejos de Ni(II)</i>	273
11.3.4.3	<i>Síntesis de complejos de Mg(II)</i>	276
11.4	REFERENCIAS	279

CAPÍTULO 12	283
“CONCLUSIONES”	283
12.1 FORMACIÓN DE LIGANDOS	283
12.1.1 Síntesis química de ligandos.....	283
12.1.2 Caracterización de ligandos	284
12.2 REACTIVIDAD DE DERIVADOS UREATOS, CARBAMATOS Y TIOCARBAMATOS DE S-ALQUILO	287
12.3 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE Pd(II), Au(I) Y Ag(I)	288
12.3.1 Síntesis de Complejos de Pt(II), Ni(II) y Mg(II)	291
12.4 REFERENCIAS	291
 CAPÍTULO 13	 293
“CONCLUSIONES GENERALES”.....	293
 CAPÍTULO 14	 299
“TÉCNICAS EXPERIMENTALES”.....	299
14.1 PROCEDIMIENTOS GENERALES.....	299
14.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAEGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	301
14.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR).....	301
14.4 DETERMINACIÓN DE PUNTO DE FUSIÓN.....	302
14.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	302
14.6 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	303
14.7 CROMATOGRAFÍA GASEOSA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE MASAS, GC- MS	303
14.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A BAJAS TEMPERATURAS.....	303
14.9 QUÍMICA COMPUTACIONAL	305
14.10 REFERENCIAS	307
 CAPÍTULO 15	 309
“APÉNDICES”	309
15.1 APÉNDICE I (ÁNGULOS DIEDROS)	309
15.1.1 Definición y nomenclatura de ángulo diedro	309
15.2 APÉNDICE II (ESTRUCTURAS CRISTALINAS).....	311
15.2.1 Datos Cristalográficos	311
15.2.1.1 $CH_3OC(O)SNCO$	312

15.2.1.2	$CH_3OC(O)SN[(CO)(CO)C_6H_4]$	314
15.2.1.3	$CH_3OC(O)SSCF_3$	317
15.2.1.4	$[CH_3OC(O)SN(H)]_2CO$	320
15.2.1.5	$CH_3OC(O)SN(HC(O)N(H)C(CH_3)_3)$	322
15.2.1.6	$CH_3OC(O)SN(HC(O)OC(CH_3)_3)$	325
15.2.1.7	$CH_3CH_2OC(S)N(H)C(O)OCH_3$	330
15.3	APÉNDICE III (PARÁMETROS DE MEDICIÓN GC-MS DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS Y ESPECTROS DE MASAS)	332
15.3.1	Parámetros de medición en el GC-MS de los diferentes compuestos	332
15.3.1.1	$CH_3OC(O)S[N(CO)(CO)C_6H_4]$	332
15.3.1.2	$CH_3OC(O)SSCN$	333
15.3.1.3	$CH_3OC(O)SSC(O)CH_3$	334
15.3.1.4	$CH_3OC(O)SSC(O)CF_3$	335
15.3.1.5	$CH_3OC(O)SSCF_3$	336
15.3.2	Espectros de masas (MS)	337
15.3.2.1	$[Pd(COD)(L_2)Cl]$	337
15.3.2.2	$[Pd(COD)(L_4)Cl]$	338
15.3.2.3	$[Au(L_2)(PPh_3)]$	339
15.4	APÉNDICE IV (DETERMINACIÓN DE LA POBLACIÓN TEÓRICA CONFORMACIONAL TEÓRICA RELATIVA A 25°)	341
15.4.1	Determinación de la población teórica relativa de las 3 conformaciones del $CH_3OC(O)SNCO$ a 25 °C	341
15.5	APÉNDICE V (ESPECTROS DE RMN).....	344
15.5.1	Espectros 1H RMN.....	344
15.5.1.1	$Pd(COD)Cl_2$	344
15.5.1.2	$AuClPPh_3$	345
15.5.2	Espectros de ^{31}P RMN	346
15.5.2.1	$AuClPPh_3$	346
15.5.2.2	$[NiCl_2(PPh_3)_2]$	347
15.6	APÉNDICE VI (ESPECTROS FTIR)	348
15.6.1	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)N(C_2H_5)_2$	348
15.6.2	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)OC_2H_5$	349
15.6.3	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)OC(CH_3)_3$	349
15.6.4	Espectro FTIR del $CH_3OC(O)SN(H)C(O)SC_2H_5$	350
15.6.5	Espectro FTIR del $Pd(COD)Cl_2$	350
15.6.6	Espectro FTIR de la sal $CH_3OC(O)SN(Na)C(O)OC(CH_3)_3$	351

15.6.7	Espectro FTIR del complejo [Pd(COD)(L2)Cl]	352
15.7	APÉNDICE VII (ASIGNACIÓN DE MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN).....	353
15.7.1	[CH ₃ OC(O)SN(H)] ₂ CO	353
15.7.2	CH ₃ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	355
15.7.3	CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	356
15.8	APÉNDICE VIII (ESPECTROS DE RMN BIDIMENSIONAL, HSQC).....	358
15.8.1	CH ₃ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	358
15.8.2	CH ₃ CH ₂ OC(S)N(H)C(O)OCH ₃	359
15.9	REFERENCIAS	359
	PUBLICACIONES DERIVADAS DEL PRESENTE TRABAJO.....	360