

TESI DOCTORAL

**Síntesi i caracterització estructural de complexos
d'Ag(I) amb lligands de tipus tiourea o tioarida.
Estudi de fonts d'informació electrònica
especialitzades en química**

Alexandre López Borrull

Abreviatures i Acrònims

A continuació es presenten les abreviatures emprades en aquest treball:

Abreviatures de nomenclatura de lligands

Llig.: lligand

tu: tiourea

etu: etilentiourea

altu: al·liltiourea

daltu: dial·liltiourea

detu: N,N'-dietiltiourea

petu: N-propil-etilentiourea

dmtu: dimetiltiourea

Hmimt: 1-metilimidazolin-2(3H)-tiona

mimt: 1-metilimidazolin-2-tionat

bzimztH: benzimidazolin-2-tiona

mpy2tH: 1-metilpiridin-2(H)-tiona

tmtu: tetrametiltiourea

lmdtH₂: imidazolidin-2-tiona

py2tH: piridin-2-tiona

pm2tH: pirimidin-2-tiona

tac: tioacetamida

thpm2tH: 3,4,5,6-tetrahidropirimidin-2-tiona

mpm2tH: 1-metilpirimidin-2-tiona

dmpm2tH: 4,6-dimetilpirimidin-2-tiona

hmpm2tH: 4-hidroxi-6-metilpirimidin-2-tiona

achtH: 1-azacicloheptan-2-tiona (ω -tiocaprolactama)

q2tH: quinolin-2-tiona

H₂mna: àcid 2-mercaptotronicòtic

DMSO: dimetilsulfòxid

DMF: dimetilformamida

DMTF: dimetiltioformamida

DDCETH: 2-dimetilamino-3,4-dioxo-1-mercaptociclobutè

TMTP: 2,3,5,6-tetrametiltiofenolat.

Abreviatures de contingut químic

Interac.: interaccions

Secund.: secundari/a

IR: infraroig

RMN: ressonància magnètica nuclear

UV: ultraviolat-visible

HOMO: orbital molecular ocupat de més alta energia

MT: Metal·lotioneïna

arom: aromàtic

alif: alifàtic

Abreviatures de l'espectroscòpia IR

ν : vibració de tensió

δ : vibració de deformació en el pla

π : vibració de deformació fora del pla

s: simètrica

as: asimètrica

Abreviatures de l'espectroscòpia RMN

δ : desplaçament químic

d: doblet

t: triplet

dt: doble triplet

m: multiplet

"s": fals singlet

"q": fals quadruplet

Abreviatures i acrònims generals

p.: pàgina

vol.: volum

CBUC: Consorci de Biblioteques Universitàries de Catalunya

CCUC: Catàleg Col·lectiu de les Universitats de Catalunya

ISI: Institute for Scientific Information

ACS: American Chemical Society

DOI: Document Object Identifier

ISSN: International Standard Serial Number

ISBN: International Standard Book Number

CAS: Chemical Abstracts Service

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MSDS: Material Safety Data Sheet

CDU: Classificació Decimal Universal

DSI: Difusió Selectiva de la Informació

ed.: edició o editor

Decomate: Delivery of Copyright Materials to End-users

ANSI: American National Standards Institute

CPS: Chemistry Preprint Server

RSC: Royal Society of Chemistry

URL: Uniform Resource Location

IUCr: Internacional Union of Crystallography

J-STAGE: Japan Science and Technology Information Aggregator, Electronic,

USPTO: United States Patents and Trademarks Office

FAQ: *Frequently Asked Questions*

JST: Japan Science and Technology Corporation

ASAP: *As Soon As Publishable*

SUMARI

CONSIDERACIONS PRELIMINARS	19
PART I	23
1 INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS	25
1.1 Lligands que contenen S	27
1.2 Lligands de tipus tioamida	28
1.3 Introducció històrica a l'estudi de complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida	32
1.4 Estudi de la bibliografia: tipus estructurals	33
1.5 Complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida	43
1.5.1 Conclusions de l'estudi bibliogràfic	47
1.6 Objectius	50
1.7 Lligands triats per als estudis de complexació	53
1.7.1 Tetrametiltiourea	53
1.7.2 Etilentiourea	54
1.7.3 Piridin-2-tiona	56
1.8 Bibliografia	57
2 SÍNTESI DELS COMPLEXOS	63
2.1 Síntesi dels complexos amb etilentiourea (<i>etu</i>)	65
2.1.1 Síntesi de $[Ag(etu)](NO_3)$	65
2.1.2 Síntesi de $[Ag(etu)](ClO_4)$	66
2.1.3 Síntesi de $[Ag(etu)_2](ClO_4)$	67
2.1.4 Síntesi de $[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$	68
2.2 Síntesi dels complexos amb tetrametiltiourea (<i>tmtu</i>)	69
2.2.1 Síntesi de $[Ag(tmtu)](ClO_4)$	69
2.2.2 Síntesi de $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	69
2.3 Síntesi dels complexos amb piridin-2-tiona (<i>py2tH</i>)	70
2.3.1 Síntesi de $[Ag(py2tH)](ClO_4)$	70
2.3.2 Síntesi de $[Ag(py2tH)_2](ClO_4)$	71
2.3.3 Síntesi de $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$	72

3	CARACTERITZACIÓ ESPECTROSCÒPICA I ESTRUCTURAL DELS	
	COMPLEXOS AMB ETILENTIOUREA	73
3.1	Espectroscòpia IR	75
	3.1.1 Estudi previ del lligand i dels complexos	75
3.2	Espectroscòpia de RMN	80
	3.2.1 Estudi previ de l'etilentiourea	80
	3.2.2 Estudi dels complexos	81
3.3	Estructura cristal·lina del complex $[Ag(etu)_2](ClO_4)$	87
	3.3.1 Descripció de l'estructura molecular	90
	3.3.2 Estructura cristal·lina i enllaços d'hidrogen	91
	3.3.3 Discussió	96
3.4	Estructura cristal·lina del complex $[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$	98
	3.4.1 Descripció de l'estructura	102
	3.4.2 Discussió	108
	3.4.3 Estereoquímica i estructura electrònica	110
3.5	Propostes estructurals	114
3.6	Bibliografia	116
4	CARACTERITZACIÓ ESPECTROSCÒPICA I ESTRUCTURAL DELS	
	COMPLEXOS AMB TETRAMETILTIOUREA	119
4.1	Espectroscòpia IR	121
	4.1.1 Estudi previ del lligand i dels complexos	121
4.2	Espectroscòpia de RMN	125
	4.2.1 Estudi previ del lligand	125
	4.2.2 Estudi dels complexos	127
4.3	Estructura cristal·lina del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$	130
	4.3.1 Dades cristal·logràfiques	130
	4.3.2 Descripció i discussió de l'estructura cristal·lina	134
4.4	Estructura cristal·lina del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	140
	4.4.1 Dades cristal·logràfiques	140
	4.4.2 Descripció de l'estructura	144
	4.4.3 Discussió	147
4.5	Bibliografia	150

5	CARACTERITZACIÓ ESPECTROSCÒPICA I ESTRUCTURAL DELS COMPLEXOS AMB PIRIDIN-2-TIONA	153
5.1	Espectroscòpia IR	155
	5.1.1 Estudi previ del lligand i dels complexos	155
5.2	Espectroscòpia de RMN	159
	5.2.1 Estudi previ de la piridin-2-tiona	159
	5.2.2 Estudi dels complexos	162
5.3	Estructura cristal·lina del complex $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$	166
	5.3.1 Descripció de l'estructura	171
	5.3.2 Estructura cristal·lina i enllaços d'hidrogen	173
	5.3.3 Discussió de resultats	178
5.4	Propostes estructurals	188
5.5	Bibliografia	191
6	ÚS DE BASES DE DADES COM A EINA DE TREBALL: CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE I PROTEIN DATA BANK	193
6.1	Descripció de les bases de dades emprades	196
	6.1.1 Cambridge Structural Database	196
	6.1.2 Protein Data Bank	202
6.2	La seva aplicació a la comparació entre tiolats metàl·lics i els agregats presents en les metal·lotioneïnes de Cd i Zn	207
	6.2.1 Resultats de la cerca de metal·lotioneïnes en la PDB	207
	6.2.2 Resultats de la cerca de tiolats metàl·lics possibles models del domini b en la CSD	215
	6.2.3 Resultats de la cerca de tiolats metàl·lics possibles models del domini a en la CSD	223
6.3	Avaluació de la conveniència de la substitució isomòrfica de CuI per AgI en MTs: estudi dels corresponents tiolats metàl·lics	229
	6.3.1 Cerca de complexos homolèptics d'AgI amb lligands de tipus tiolat	230
	6.3.2 Cerca de complexos homolèptics de CuI amb lligands de tipus tiolat	236
	6.3.3 Comparació entre CuI i AgI i conclusions finals	241
6.4	Bibliografia	245

7	CONCLUSIONS PRIMERA PART DEL TREBALL	251
8	DOCUMENTACIÓ I QUÍMICA, UNA CIÈNCIA AL SERVEI D'UNA ALTRA	263
8.1	Introducció a la Documentació Científica	265
8.2	Breu introducció històrica a la Documentació Química	267
8.3	Especificitat de la informació química	271
8.4	Estudi previ del coneixement de les fonts d'informació per part dels químics.	273
8.5	Objectius	279
8.6	Bibliografia	281
9	EVOLUCIÓ DE LES REVISTES CIENTÍFIQUES COM A CONSEQÜÈNCIA DEL DESENVOLUPAMENT D'INTERNET	283
9.1	Les revistes científiques	285
9.1.1	Introducció	285
9.1.2	Crisi de les revistes	292
9.1.3	Servidors de publicacions preliminars	294
9.1.4	Revistes electròniques	297
9.1.5	Classificació de les revistes electròniques	299
9.2	Estudi de les revistes electròniques especialitzades en Química	304
9.2.1	Descripció del valor afegit d'una revista electrònica respecte una impresa en paper	305
9.2.2	Estudis de les capacitats de valor afegit de les revistes electròniques especialitzades en Química	311
9.3	Estudi dels serveis de valor afegit oferts per les editorials a través de les seva pàgines web	331
9.3.1	Descripció dels serveis de valor afegit oferts per les editorials	332
9.4	Conclusions	338
9.5	Bibliografia	341
10	CERCA D'INFORMACIÓ QUÍMICA A INTERNET	351

10.1	Introducció	353
10.1.1	Antecedents d'Internet	353
10.1.2	Naixement d'Internet	354
10.1.3	Consolidació d'Internet	355
10.2	Cercadors de pàgines web a Internet	357
10.2.1	Definició de directori	358
10.2.2	Definició de motor de cerca	362
10.3	Química i Internet	368
10.4	Estudi de directoris/índexs temàtics	372
10.4.1	Directoris generals	374
10.4.2	Directoris especialitzats	388
10.4.3	Conclusions: proposta de model de directori	402
10.5	Descripció de motors de cerca especialitzats en Química	407
10.5.1	Adequació dels motors de cerca generals a la cerca d'informació específicament química	407
10.5.2	Motors de cerca especialitzats en pàgines de contingut químic	410
10.6	Conclusions	418
10.7	Bibliografia	420
11	DESCRIPCIÓ DE BASES DE DADES D'INFORMACIÓ QUÍMICA A INTERNET	429
11.1	Introducció	429
11.1.1	Definició de base de dades	429
11.1.2	Breu introducció històrica de les bases de dades. Bases de dades a Internet	430
11.2	Paràmetres de descripció i classificació de bases de dades	433
11.3	Estudi selectiu de bases de dades presents a Internet	441
11.3.1	Criteris de descripció de les bases de dades	442
11.3.2	Descripció de les bases de dades seleccionades en aquest estudi	443
11.3.3	Especificacions de les opcions de cerca en les bases de dades moleculars	470

11.3.4 Especificacions de les opcions de cerca en les bases de dades documentals	473
11.4 Bibliografia	477
12 CONCLUSIONS SEGONA PART DEL TREBALL	477
BIBLIOGRAFIA FINAL	493
A APÈNDIX	A-1
A.1 ETILENTIOUREA	A-3
A.2 TETRAMETILTIOUREA	A-6
A.3 PIRIDIN-2-TIONA	A-7
A.4 ENQUESTA DEL GRAU DE CONEIXEMENT DE FONTS D'INFORMACIÓ ELECTRÒNIQUES	A-10

Consideracions preliminars

El treball que s'exposa en aquesta memòria per a optar al grau de doctor dins el pla de Doctorat en "Química" presenta una sèrie de peculiaritats i d'especificacions que voldríem fer conèixer com a pas previ a la seva lectura.

En primer lloc, qualsevol lector, simplement amb el títol o fullejant el sumari es podrà adonar que no té a les seves mans de la tesi tradicional que s'acostuma a presentar a la Unitat de Química Inorgànica i, ens atreviríem a dir, al mateix Departament de Química.

Aquesta tesi consta de dues parts que inicialment es podrien veure com a molt diferenciades pels seus camps d'estudi, però que pretenem que no siguin vistes necessàriament d'aquesta manera. Els primers capítols (del primer al setè) corresponen al treball experimental que l'aspirant a doctor ha dut a terme dins el grup de recerca en el qual ha estat adscrit en tot aquest període. L'ordre cronològic ha estat paral·lel paral·lel al sumari que es presenta. És en aquesta primera època de la tesi quan es feren gran part dels experiments químics recollits en aquest treball, que foren ja presentats en el treball de recerca per a aspirar al Mestratge en Química l'any 1999.

Posteriorment, el doctorand, per motius laborals i de curiositat científica i personal, entrà en contacte amb el món de la Documentació. Aquesta nova via amb una perspectiva diferent de la mateixa realitat, el féu decidir per l'aprofundiment en la interacció entre la Química i la Documentació, tot realitzant un booleà vital entre aquestes dues ciències.

Certament aquesta decisió n'implicava moltes d'altres que anaren prenent forma. D'una banda, la inexistència de treballs en aquest camp tant a Catalunya com a l'Estat Espanyol ens portà a adquirir a la formació en Documentació que cal per a ser acurats en l'estudi que preteníem dur a terme. La consideració que sempre es va tenir clara era que de la mateixa manera que estudis biològics o de física de materials podien aportar un profit als químics i a la Química, la millora del coneixement dels fluxos d'informació química a través de la xarxa i la seva difusió podien ser de gran ajut a la comunitat química, atès que l'especificitat del tipus d'informació que els químics manipulen, creen,

adquireixen i difonen fa necessari un estudi diferenciat. Vam creure que aquesta mateixa concreció en un àmbit com el de la Química, sempre amb criteris documentals rigorosos, donaria una vessant interdisciplinària al nostre treball, amb voluntat de generar coneixement nou però sense oblidar mai la voluntat pedagògica que els anys de docència rebuda i donada han conferit al doctorand.

Així doncs, la segona part del present treball està relacionada amb les fonts d'informació per a químics que poden ser consultades mitjançant la xarxa de xarxes que anomenem Internet. En aquesta part s'ha volgut estudiar un ventall de fonts prou ampli que inclou les fonts més tradicionals i de quina manera s'han adaptat a Internet, com ara les revistes científiques i les bases de dades, dues de les fonts d'informació insígnia dins la Química. Tanmateix, es va considerar també força útil l'estudi de les noves maneres de cerca d'informació que la xarxa ha proporcionat als seus usuaris, no solament de tipus químic. La sensació que de *SciFinder Scholar* a *Google* hi havia un infinit de possibilitats va fer, lògicament, que l'objectiu fos essencialment selectiu, atès que exhaustivitat i Internet són dos termes que no s'avenen gaire bé.

Aquesta interdisciplinarietat, assumida per la Coordinació del programa de Doctorat de Química, també es fa palesa per la presència dels dos directors que el doctorand ha tingut en aquest profitós camí, un de la Unitat de Química Inorgànica de la UAB (Dr. Joan Sola i Casadevall) i un altre de l'Àrea de Documentació de la mateixa Universitat (Dra. M^a Eulàlia Fuentes i Pujol), la codirecció de la qual ha aplanat el camí que el doctorand havia d'anar obrint en aquesta segona part de la tesi. Tot i aquesta ajuda permanent d'ambdós directors, reclamo com a meves totes aquelles mancances i errors que el lector pugui trobar. Desitjaria que també dins del mateix tribunal de tesi quedés reflectit aquest mateixa superposició entre la Documentació i la Química.

Atès que el treball de tesi s'inclou dins del Doctorat en Química, els coneixements químics seran descrits amb el seu llenguatge habitual. En canvi, en la segona part, molts dels termes emprats de tipus documental seran definits la primera vegada que apareguin. En aquest sentit, el treball tindrà una doble via d'anotació. Les referències a la bibliografia i a recursos digitals seran afegits amb acotació numèrica i al final de cada capítol el lector trobarà la relació d'aquests documents que han servit de suport a l'escriptura d'aquest

treball. En canvi, les anotacions a peu de pàgina i identificades en el text mitjançant lletres serviran per a definir tots aquests termes més documentals i la comprensió dels quals creiem necessària per a seguir el fil de tot allò que s'ha exposat.

Quant a les referències bibliogràfiques, s'ha optat per la norma ISO 690 amb algunes diferències. Així, com és habitual en Química, els títols dels articles (m'atreuria a dir que de vegades recargoladament llargs) s'han omès per a no allargar excessivament les pàgines de bibliografia. Únicament s'afegiran els títols d'article de revistes únicament electròniques o no tradicionals per a facilitar la seva localització, així com els de les pàgines web, presentacions a congressos o capítols de llibre. Els recursos digitals seran citats mitjançant la norma ISO-690-2. Els acrònims i abreviatures seran desenvolupats la primera vegada que apareguin. A part d'això pot trobar-se a l'inici la seva relació total.

Caldria afegir que les revistes científiques electròniques de pagament han estat citades en la seva versió en paper, atès que el sistema de llicència d'aquests documents faria tot sovint difícil la seva consulta a un possible lector electrònic: mitjançant un enllaç no hi ha garanties de poder accedir al document. En aquest sentit, tot i l'adhesió del doctorand al moviment entorn el lliure accés a les publicacions, no s'han afegit enllaços hipertextuals a aquest tipus d'articles. Adrecem els lectors interessats a esbrinar mitjançant el catàleg bibliotecari de la seva institució si tenen contractada aquesta llicència d'ús, peatge necessari per a la seva lectura. En el cas dels lectors catalans (probablement la majoria per raons lingüístiques) també els adrecem a la pàgina web del Consorci de Biblioteques Universitàries de Catalunya (CBUC), atès que a través d'aquest consorci poden consultar-se algunes revistes importants, com ara les de l'*American Chemical Society* o les de *Kluwer International*.

Per a no fer feixuga la lectura de figures i taules, afegirem que totes són d'elaboració pròpia, a excepció d'aquelles que hagin estat importades d'altres documents, que seran clarament identificats. Els programes que s'han emprat per a confeccionar les figures han estat *Ester*, *Mercury*, *Accelrys Viewer Lite 4.2*, *Ortep 3.2*, *Isis Draw 2.4*, *Chemsketch 2.0*.

1	Introducció i objectius.....	27
1.1	<i>Lligands que contenen S.....</i>	27
1.2	<i>Lligands de tipus tioamida</i>	28
1.3	<i>Introducció històrica a l'estudi de complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida</i>	32
1.4	<i>Estudi de la bibliografia: tipus estructurals.....</i>	33
1.5	<i>Complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida</i>	43
1.5.1	<i>Conclusions de l'estudi bibliogràfic</i>	47
1.6	<i>Objectius.....</i>	50
1.7	<i>Lligands triats per als estudis de complexació.....</i>	53
1.7.1	<i>Tetrametiltiourea</i>	53
1.7.2	<i>Etilentiourea</i>	54
1.7.3	<i>Piridin-2-tiona.....</i>	56
1.8	<i>Bibliografia.....</i>	57
1	Introducció i objectius 27	
1.1	<i>Lligands que contenen S 27</i>	
1.2	<i>Lligands de tipus tioamida 28</i>	
1.3	<i>Introducció històrica a l'estudi de complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida 32</i>	
1.4	<i>Estudi de la bibliografia: tipus estructurals 33</i>	
1.5	<i>Complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida 43</i>	
1.5.1	<i>Conclusions de l'estudi bibliogràfic 47</i>	
1.6	<i>Objectius 50</i>	
1.7	<i>Lligands triats per als estudis de complexació 53</i>	
1.7.1	<i>Tetrametiltiourea 53</i>	
1.7.2	<i>Etilentiourea 54</i>	
1.7.3	<i>Piridin-2-tiona 56</i>	

1.8 Bibliografia 57

1 Introducció i objectius

1.1 Lligands que contenen S

De tots els grups funcionals que contenen sofre com a grup donador, el grup *tiol* (RSH) es pot considerar el més característic. És relativament fàcil de desprotonar, originant així la gran família dels lligands *tiolat*, $R-S^-$, la química de coordinació dels quals ha estat àmpliament estudiada des de fa força temps^{1,2,3}. L'àtom de sofre d'aquests lligands suporta una càrrega negativa neta, la qual es pot deslocalitzar més o menys a través de la cadena carbonada R en funció de la naturalesa dels substituents veïns: àtoms electronegatius, anells aromàtics o cadena essencialment alquíllica. D'altra banda, l'àtom de sofre té al seu voltant un total de 3 parells d'electrons no compartits.

Aquestes dues característiques dels lligands *tiolat*, especialment en el cas de monofuncionalitat, fan que l'àtom de sofre tingui una extremada tendència a formar ponts entre centres metàl·lics, de manera que, en absència d'impediments estèrics significatius, els seus complexos homolèptics neutres, $[M(SR)_n]$, acostumen a ésser espècies polimèriques, de molt baixa solubilitat.

La reducció, tant de la càrrega formal suportada per l'àtom de sofre com del nombre de parells d'electrons no compartits al seu voltant, fa minvar l'esmentada tendència a la formació de ponts.

Així, els lligands relacionats amb els tiolats, de tipus general *gem*-ditió, $X-CSS^-$ on $X = R_2N$ (ditiocarbamats), R_3C (ditiocarboxilats), RO (xantats), RS (tioxantats), l'estructura electrònica dels quals pot expressar-se mitjançant dues o tres formes ressonants,

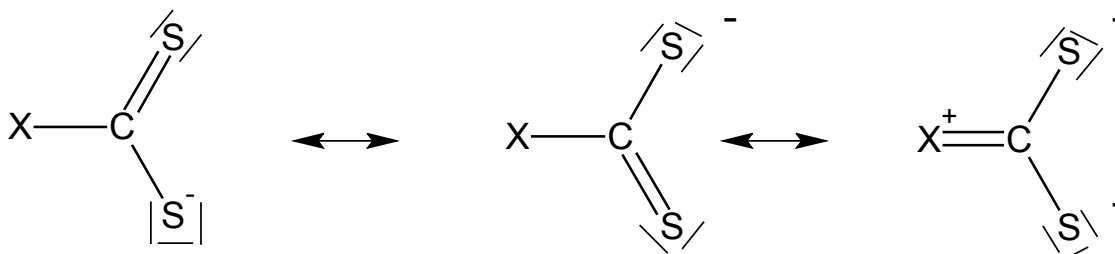


Fig. 1-1 Representació de les diferents formes ressonants de lligands $X-CSS^-$

formen complexos neutres $[M(S_2CX)_n]$ que tenen una menor tendència a la formació d'espècies polimèriques⁴. No obstant, convé recordar que aquest comportament esdevé també influenciat per la capacitat de formació d'anells quelat per part d'aquests lligands.

Els dos factors considerats es redueixen encara més en un segon tipus de lligands relacionats amb els tiolats, els que podríem anomenar genèricament *tioamides*, representats esquemàticament per

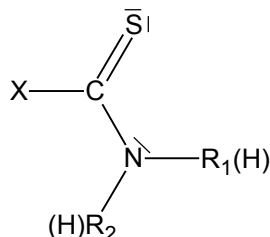


Fig. 1-2 Esquema genèric de l'esquelet de lligands tioamida

on la naturalesa química d'X i del grup amina $-NR_1R_2$ originen una àmplia i variada família de lligands globalment neutres, per la qual cosa i a diferència dels considerats anteriorment formen complexos homolèptics catiónics $[M(SCNR_1R_2)_z]^{n+}$ o neutres $[M(SCNR_1R_2)_zY_n]$, en funció de si l'anió Y roman lliure o forma part de l'esfera de coordinació.

Com s'especificarà més endavant, aquests lligands poden actuar formalment com "zwitteriònics", $^-SCN^+R_1R_2$, amb una càrrega formal del sofre compresa entre 0 i -1 i una mitjana de 2 a 3 parells electrònics no compartits al seu voltant.

1.2 Lligands de tipus tioamida

Com a mostra de la diversitat de lligands que s'inclouen dins el grup genèric de tioamides, alguns dels quals són objecte d'estudi en aquest treball, podem considerar la següent classificació, que diferencia cada subgrup majoritàriament en funció de X. S'adjunten així mateix alguns exemples prou il·lustratius de lligands de cada tipus per a una millor comprensió.

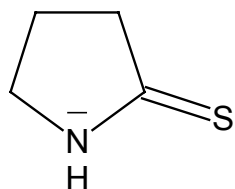
- Quan X és una cadena alquíllica o aríllica independent del grup amina de la molècula, es tracta pròpiament de *tioamides alquíllics* o

aríliques. Així, si X és una cadena alquílica lineal, podem parlar de *tioalcanamides*; en particular, una de les més senzilles,

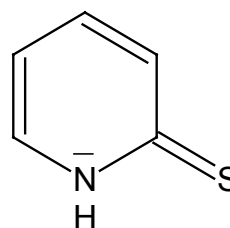


X pot ésser també una cadena cíclica o heterocíclica, saturada o aromàtica.

- Un dels grups de lligands força característic i estudiat conté el substituent X i el grup amina englobats en un mateix heterocicle, saturat o aromàtic, i per tant amb el N en posició endo- i el S en posició exocíclica. Podem esmentar com a més representatius, els lligands següents,



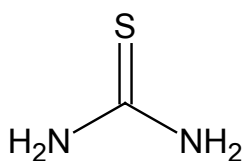
pirrolidin-2-tiona



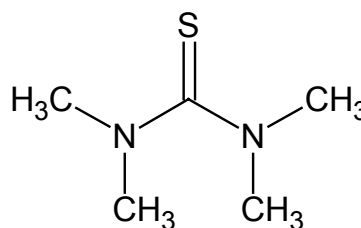
piridin-2-tiona

Fig. 1-3 Exemples de tioamides heterocícliques

- D'altra banda el substituent X pot ser un segon grup amina, $\text{X} = -\text{NR}_3\text{R}_4$, tractant-se aleshores del subgrup de les *tiourees*. Aquestes poden ésser lineals, més o menys N-substituïdes i per tant amb diferents graus d'impediment estèric,



tiourea



tetrametiltiourea

Fig. 1-4 Exemples de tiourees lineals

o bé heterocícliques, també en aquest cas saturades, totalment o parcialment, o pseudoaromàtiques.

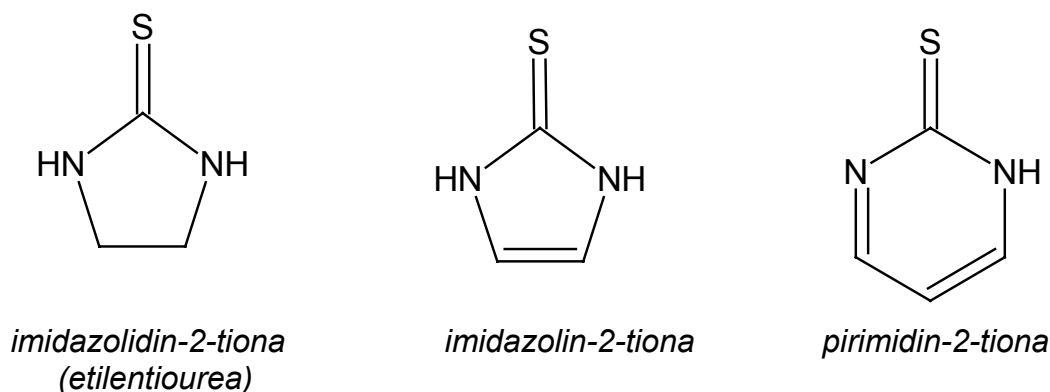


Fig. 1-5 Exemples de tiourees heterocícliques

A la Fig. 1-6 es representen els diferents equilibris àcid-base i tautomèrics en què es poden veure involucrats aquests tipus de lligands, sempre que continguin almenys un protó amínic. Per a algunes de les espècies s'han inclòs les diferents formes ressonants que contribueixen a la descripció de la seva estructura electrònica. Per senzillesa no s'ha indicat explícitament el segon grup amina en el cas dels lligands de tipus tiourea, cosa que no afecta essencialment al seu comportament.

Tant en fase sòlida⁵ com en solució neutra⁶, el tautòmer *imina-tiol* sol ésser minoritari en front de la forma tautomèrica *amina-tiona*. D'altra banda, a la seva estructura electrònica hi contribueixen no solament aquesta darrera com a forma ressonant neutra, sinó també la forma zwitteriònica *imoni-tiolat*, la contribució de la qual sol augmentar en la formació de complexos metàl·lics, que resulten majoritàriament S-coordinats. Això fa palesa la relació entre aquests lligands *tioamida* i els tiolats monofuncionals, alhora que explica la menor densitat electrònica al voltant del sofre en els primers.

En medis àcids forts, els lligands tioamida es poden protonar donant cations *tioni*, els quals, però, alliberen amb relativa facilitat un protó en presència de cations metàl·lics i formen complexos S-coordinats.^{7,8}

En canvi, en medi bàsic perden un protó i formen anions tionat, la càrrega negativa dels quals està deslocalitzada entre el sofre i el nitrogen. Això augmenta la possibilitat de participació del nitrogen en la coordinació, que en els casos anteriors està reservada majoritàriament a l'àtom de sofre. Així, els anions tionat poden actuar com a monodentats via-S o via-N o com a bidentats-(S,N), ja sigui formant anells quelat o fent de pont entre diferents centres

metàl·lics⁹. D'altra banda, en cas de lligands de tipus tiourea, encara resulten més nombroses les possibilitats de coordinació.

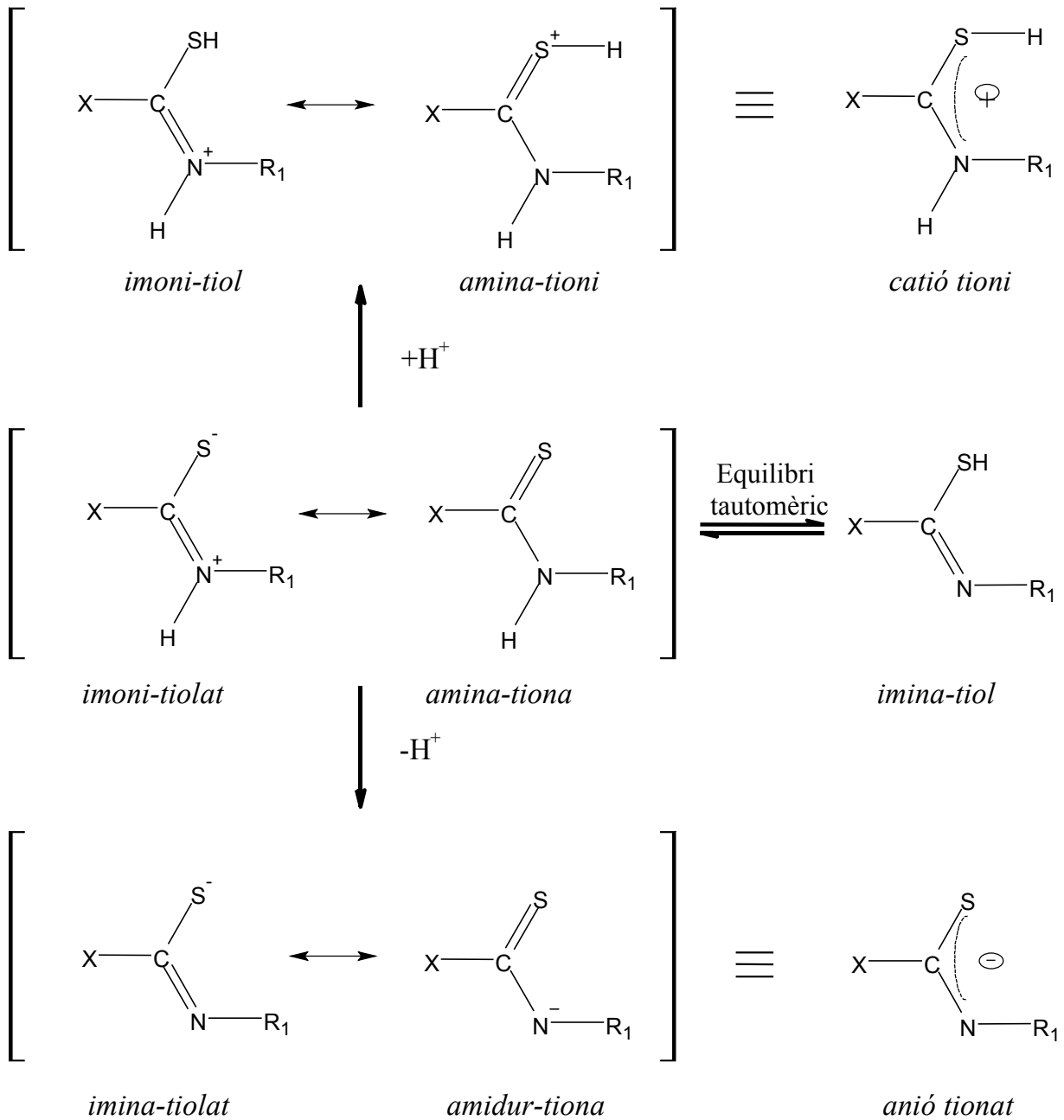


Fig. 1-6 Esquema dels diferents equilibris possibles amb lligands tioamida, on s'hi indiquen algunes formes ressonants

1.3 Introducció històrica a l'estudi de complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida

A continuació, fem un breu repàs dels estudis de complexació d'aquests lligands potencials des del punt de vista històric.

L'estudi de la literatura (principalment articles de publicacions periòdiques s'ha dut a terme bàsicament mitjançant dues bases de dades: *SciFinder Scholar*¹⁰ (versió 2002) i *Cambridge Structural Database*¹¹ (versió 2003).

Hi ha referències bibliogràfiques de fa més de 70 anys on es parla de la síntesi de complexos de Cu^I amb l'*etilentiourea*¹². Tanmateix, fins als anys 50 no es troba constància dels complexos anàlegs amb Ag^I, en concret per part de Fyfe¹³ i de Nardelli.¹⁴

Ha estat en els darrers 25 anys que la química de coordinació d'aquest tipus de lligands, sobretot amb Cu^I, ha estat més àmpliament estudiada, havent-hi treballat diferents grups d'investigació amb motivacions prou diferents. Entre aquests, cal destacar Elmer L. Amma, qui els anys 70 caracteritzà, ja amb l'ajuda de la difracció de raigs X, les estructures cristal·lines d'un bon nombre de complexos de Cu^I amb diverses tiourees.¹⁵⁻¹⁸

Henkel i Krebs, per la seva banda, tot i estudiar majoritàriament la reactivitat dels tiolats¹⁹ envers els metalls, també sintetitzaren i obtingueren informació estructural de força complexos metàl·lics de tiones^{20,21} amb Ag^I.

Als anys 80, el desvetllat i ingent interès per la Bioinorgànica féu que la química de compostos que continguessin àtoms de sofre coordinats a ions metàl·lics rebés una nova empenta, no només amb tiolats, sinó també amb tiones.

Així, el grup d'investigació encapçalat per Eric S. Raper es va dedicar a l'estudi i intent de sistematització dels complexos de Cu^I amb aquesta família de lligands, tant des del punt de vista sintètic com estructural²². És precisament Raper l'autor de diferents recopilacions de les quals s'ha extret gran nombre de les referències citades al llarg d'aquest treball de recerca.^{9,12,22}

En els darrers anys, però, s'han obert noves vies d'investigació no necessàriament lligades o restringides als aspectes bioactius del metall.

En aquest sentit, el grup dirigit per P. Karagiannidis s'ha dedicat a l'estudi de la síntesi i reactivitat de complexos heterolèptics de Cu^I i Ag^I amb fosfines i tiones heterocícliques.²³⁻²⁶

Per acabar, cal destacar actualment el grup d'investigació de Maochun Hong, dedicat a la síntesi de complexos de Ag^I amb aquest tipus de lligands en forma neutra o aniònica, que ha obtingut un bon nombre de complexos que adopten estructures supramoleculares²⁷⁻³⁰.

Pel que fa a complexos homolèptics del grup 11 amb lligands que continguin el grup tioamida i ions d¹⁰, cal dir que mentre pel cas de Ag^I i Au^I l'estequiometria final del complex esdevé més predicable, no és pas així pel Cu^I, atès que en general la síntesi es duu a terme mitjançant reducció de Cu^{II} i emprant un excés de lligand, que actua alhora com a reductor.

Tot i així, la gran versatilitat d'aquests metalls pel que fa al nombre de coordinació (normalment 2,3 o 4) i la capacitat del grup tiona per a formar ponts entre metalls fan que molt sovint calgui la difracció de raigs X de monocristall per a una completa caracterització dels complexos obtinguts.

1.4 Estudi de la bibliografia: tipus estructurals

Un estudi de la bibliografia fins ara existent (restringit als metalls del grup 11) dut a terme mitjançant la *Cambridge Structural Database*¹¹ permet constatar com complexos d'una mateixa estequiometria presenten estructures diferents. Com a mostra d'aquesta gran diversitat estructural, es fa tot seguit una breu descripció d'estequiometries i tipus estructurals fins ara coneguts, dels quals només s'esmenten alguns exemples en ser molts d'ells comentats més extensament en capítols posteriors d'aquesta memòria. D'altra banda, havent treballat per part nostra sempre en medi neutre i amb anions no coordinants, i no havent-se trobat indicis de desprotonació dels lligands, només s'inclouen en aquesta relació complexos catiónics.

- Estequiometria **1:1**. A la bibliografia no s'han trobat fins al moment exemples de complexos resolts per difracció de raigs X. S'ha proposat que llur estructura és **lineal**.³¹

- Estequiometria **2:3**. La majoria dels complexos fins ara descrits amb aquesta estequiometria tenen l'estructura d'**adamantà**^{18,32,33}, també típica de complexos tiolat¹. Es tracta d'agregats Cu_4S_6 on cada metall té una coordinació trigonal propera a la planaritat i on els àtoms de sofre formen un octàedre. N'és un exemple $[\text{Cu}_4(\text{tu})_6](\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, l'estructura del qual es pot veure a la Fig. 1-7. Cal destacar el fet que no s'hagin descrit complexos homòlegs d'Ag o Au. Un altre tipus estructural és $[\text{Cu}_4(\text{mpym}2\text{tH})_6](\text{BF}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que consisteix en un anell de vuit membres $\text{Cu}_4(\mu\text{-S})_4$ amb una disposició dels àtoms metàl·lics de romboide pla³⁴. Dos lligands més actuen de manera terminal, mentre per a completar la coordinació trigonal que presenten tots els àtoms metàl·lics, dos dels lligands pont s'enllacen via-N pirimidínic als dos àtoms de Cu restants. Un tercer tipus estructural correspon a $[\{\text{Ag}_4(\text{py}2\text{tH})_6\}(\text{NO}_3)_4]_n$ ²⁷. Aquest complex, visualitzat a la Fig. 1-8, és un polímer de cadena doble, on els àtoms metàl·lics resten enllaçats en entorns tetraèdrics a dos lligands pont $\mu_2\text{-S}$ i, de manera destacable, a altres dos lligands pont de tipus $\mu_4\text{-S}$.

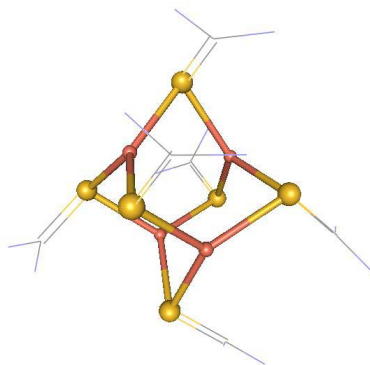


Fig. 1-7 Estructura del catió $[\text{Cu}_4(\text{tu})_6]^{4+}$ en el complex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

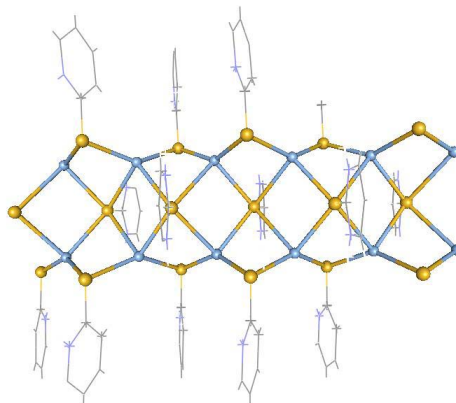


Fig. 1-8 Fragment de la cadena polimèrica de $[\{Ag_4(py2th)_6\}(NO_3)_4]_n$

- Estequiometria **4:7**. Aquest tipus estructural és de fet un adamantà, on un dels àtoms metàl·lics esdevé tetraèdric gràcies a la coordinació addicional d'un lligand de tipus terminal³⁵. L'únic exemple d'aquesta estructura és $[Cu_4(tu)_7](SO_4)_2$, el dibuix de la qual es pot veure a la Fig. 1-9.

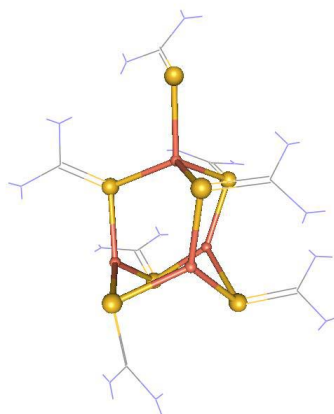


Fig. 1-9 Visió del catió $[Cu_4(tu)_7]^{4+}$ del complex $[Cu_4(tu)_7](SO_4)_2$

- Estequiometria **8:15**. En el complex $[\{Cu_8(tu)_{15}\}(SO_4)_4]_n$ s'alternen successivament agregats $[Cu_4(tu)_6]^{4+}$ i $[Cu_4(tu)_9]^{4+}$ de tipus adamantanoide, que donen lloc a una estructura polimèrica bidimensional³⁶.
- Estequiometria **1:2**. Hi ha dos tipus d'estructures descrites majoritàriament, **monomèrica** i **polimèrica**. Cal destacar que la monomèrica, on el metall presenta coordinació lineal, només es

coneix en complexos d'au^I i és, a més, l'única estequiometria que adopta aquest metall amb lligands tioamida en forma neutra. Hi ha onze complexos descrits, dels quals n'és un exemple $[\text{Au}(\text{etu})_2]\text{Cl}^{37-45}$. D'altra banda, en les estructures polimèriques trobades tant amb $\text{Cu}^{46,47}$ com amb $\text{Ag}^{27,48}$, el metall és tetraèdric. És el cas de $[\{\text{Ag}(\text{dmu})_2\}(\text{ClO}_4)]_n$ (veure Fig. 1-10).

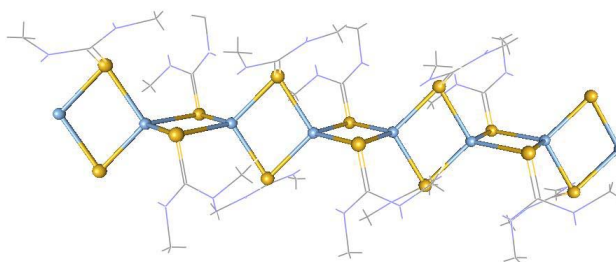


Fig. 1-10 Visió del catió polimèric $[\text{Ag}(\text{dmu})_2]_n^{n+}$

El tercer tipus estructural, del qual hi ha un únic exemple⁴⁹, $[\text{Ag}_4(\text{achtH})_8](\text{NO}_3)_4$, està format per anells catiónics discrets de vuit membres $[(\text{AgSR})_4(\mu\text{-SR})_4]$, on el metall és trigonal (Fig. 1-11).

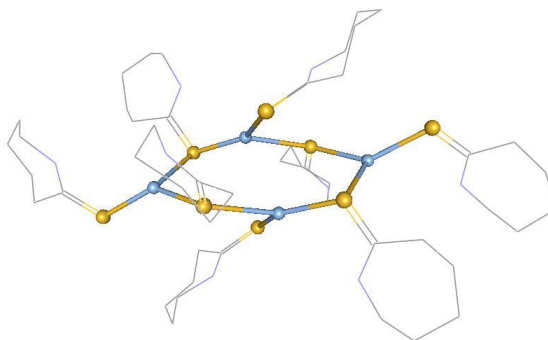


Fig. 1-11 Visió del catió $[\text{Ag}_4(\text{achtH})_8]^{4+}$

- Estequiometria **4:9**. Amb aquesta relació estequiomètrica M/L s'han trobat tres tipus estructurals.
 - a) El primer és un **adamantà**¹⁷, on tres nous lligands coordinen tres dels metalls de manera terminal en entorns tetraèdrics, restant el

quart àtom de Cu^I en un entorn pla coordinat a tres lligands pont. Aquest és el cas de $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1-12).

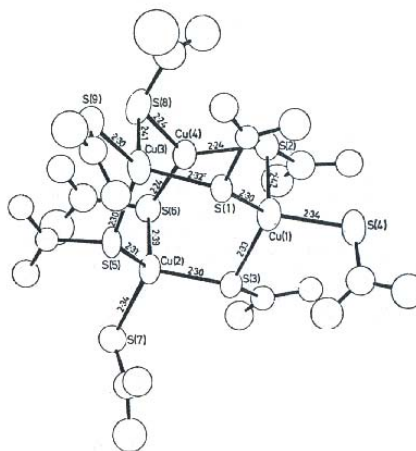


Fig. 1-12 Estructura del catió $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9]^{4+}$ en el complex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9](\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (extreta de la ref.: 17 en no poder-se accedir a les dades cristal·logràfiques)

- b) Un complex d'aquesta mateixa estequiometria, $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9](\text{NO}_3)_4$, ha estat descrit com un **polímer**⁵⁰ d'estructura força més complicada, en la qual es poden identificar cinc tipus diferents d'enllaços Cu-S.
- c) Un tercer complex, $[\text{Cu}_4(\text{etu})_9](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, conté també un agregat catiónic tetranuclear⁵¹, diferent però de l'abans esmentat (Fig. 1-13). En aquest cas (veure Fig. 1-13), destaca la presència de quatre lligands pont $\mu_2\text{-S}$, quatre de tipus terminal i un darrer lligand que fa de pont entre quatre centres metàl·lics.

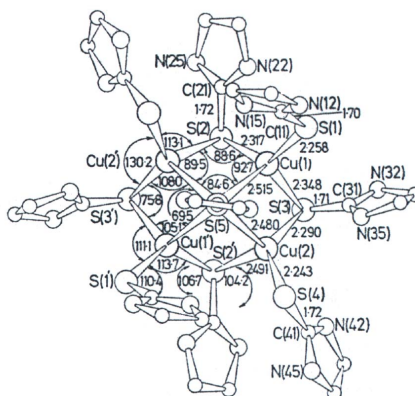


Fig. 1-13 El catió $[\text{Cu}_4(\text{etu})_9]^{4+}$ del complex $[\text{Cu}_4(\text{etu})_9](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vist en la direcció del seu eix C_2 . Extreta de la ref.: 51 en no poder-se accedir a les dades cristal·logràfiques

- Estequiometria **2:5**. S'han resolt per difracció de raigs X quatre complexos de Cu^I amb aquesta relació M/L, tots amb estructures diferents, dues d'elles discretes i dues polimèriques:

- 1) **Dinuclear**⁵², on un lligand fa de pont entre els dos centres metàl·lics trigonalment coordinats (veure Fig. 1-14).

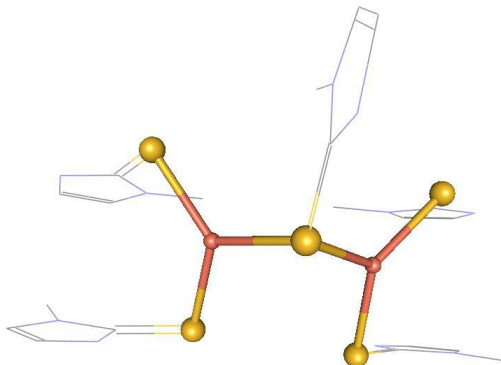


Fig. 1-14 Visió del catió $[\text{Cu}_2\text{L}_5]^{2+}$ del complex $[\text{Cu}_2(\text{Hmimt})_5]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- 2) **Tetranuclear**⁵³ on tots els àtoms de Cu^I tenen coordinació tetraèdrica. Dels deu lligands presents, sis fan de pont entre dos centres metàl·lics i els quatre restants són terminals (Fig. 1-15).

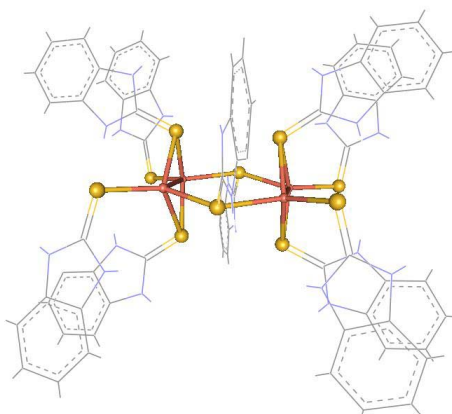


Fig. 1-15 Estructura del catió $[\text{Cu}_4\text{L}_{10}]^{4+}$ en el complex $[\text{Cu}_4(\text{bzimztH})_{10}](\text{ClO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- 3) **Polimèrica**⁵⁴, formada per cadenes catióniques d'entorns CuS_3 planotrigonals i entorns CuS_4 tetraèdrics disposats alternativament, com en el complex $\{[\text{Cu}_2(\text{tu})_5]\text{SO}_4\}_n$ (Fig. 1-16).

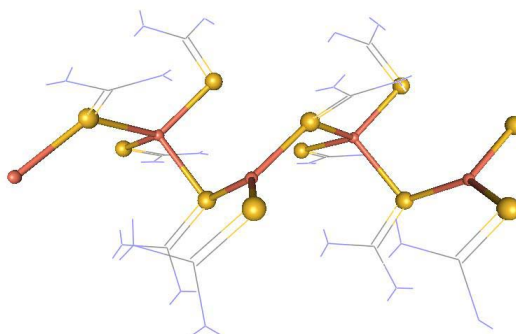


Fig. 1-16 Fragment de la cadena polimèrica de $[\text{Cu}_2(\text{tu})_5]\text{SO}_4$

- 4) **Polimèrica tridimensional**⁵⁵, formada per cadenes infinites on s'alternen anells de sis membres $[(\text{CuSR})_3(\mu\text{-SR})_3]$ i anells de quatre membres $[\text{M}(\text{SR})_2)_2(\mu\text{-SR})_2]$. Tots els àtoms metàl·lics són tetraèdrics. Correspon al complex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_{10}(\text{SiF}_6)_2]_n$.
- Estequiometria **1:3**. Com s'estudiarà més extensament en els capítols posteriors, s'han trobat tres tipus estructurals. Complexos **monomèrics** amb el metall trigonalment coordinat, tots de Cu^{16,56-62}, llevat del cas $[\text{Ag}(\text{Hmimt})_3](\text{NO}_3)_3$ ⁶³; complexos **dimèrics**, tant de Cu^{7,64-73} com d'Ag^{20,48,74}, on dos lligands fan de pont i els quatre restants són terminals, en una coordinació tetraèdrica dels centres metàl·lics. N'és un exemple el compost $[\text{Ag}_2(\text{dmu})_6](\text{ClO}_4)_2$ (Fig. 1-17). D'altra banda, el complex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_{12}](\text{SO}_4)_2$ representa un tercer tipus estructural⁷⁵, que conté un anell catiònic de vuit membres $[\text{Cu}(\text{SR})_2)_4(\mu\text{-SR})_4]^{4+}$, com es pot veure a la Fig. 1-18.

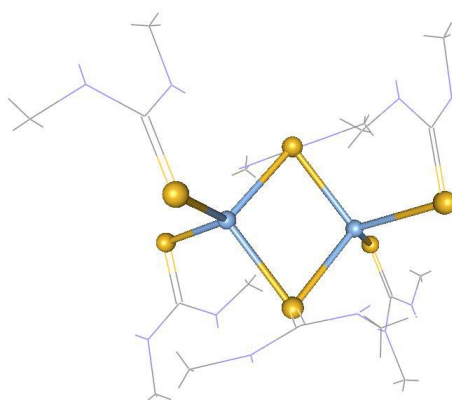


Fig. 1-17 Visió del catió $[\text{Ag}_2(\text{dmtu})_6]^{2+}$ del complex $[\text{Ag}_2(\text{dmtu})_6](\text{ClO}_4)_2$

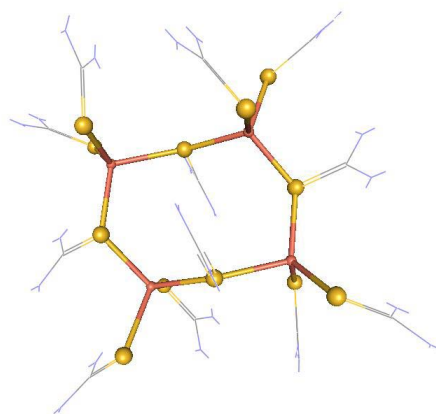


Fig. 1-18 Visió del catió $[\text{Cu}_4(\text{SR})_{12}]^{4+}$ del complex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_{12}](\text{SO}_4)_2$

- Estequiometria **1:4**. Tots els complexos descrits, tant de $\text{Cu}^{23,74-79}$ com d' Ag^{78} que contenen aquesta relació M/L són monomèrics, amb quatre lligands coordinats tetraèdricament al metall, com ara el cas de $[\text{Ag}(\text{mpy}2\text{th})_4](\text{BF}_4)$ (Fig. 1-19).

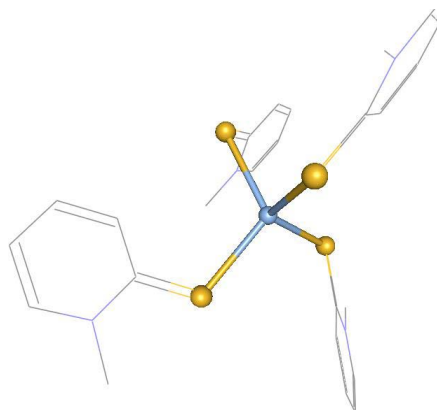


Fig. 1-19 Visió del catió $[\text{AgL}_4]^+$ del complex $[\text{Ag}(\text{mpy}2\text{th})_4](\text{BF}_4)$

Tal com es pot constatar a partir d'aquesta relació, el nombre de complexos de lligands tioamida que es coneixen amb Cu(I) és força superior als dels seus anàlegs de Ag(I) . Al final d'aquest capítol es presenten unes taules que recullen els complexos classificats pels tipus estructurals aquí descrits, així com altres dades complementàries extretes de l'estudi bibliogràfic d'aquest tipus de complexos.

Els camps d'aplicació dels complexos amb tioamides són bastant variats. Des del punt de vista analític, s'han desenvolupat diferents mètodes d'anàlisi, ja sigui gravimètrica o espectrofotomètrica^{80,81}, aplicables a diversos metalls.

Des del punt de vista industrial, aquesta família de lligands pot actuar en un seguit de processos industrials. Així, les tiourees s'usen com a antiozonants en la síntesi d'elastòmers per a evitar l'ozòlisi, procés pel qual polímers de tipus elastòmer amb un gran nombre d'insaturacions poden reaccionar amb l'ozó amb la corresponent pèrdua de les seves propietats plàstiques⁸².

Un dels processos on més espècies que contenen sofre intervenen és la vulcanització del cautxú⁸³, procés mitjançant el qual s'enllacen *via*-sulfur cadenes polimèriques insaturades originant una estructura hidrocarbonada tridimensional d'alt pes molecular. La presència d'acceleradors fa que una vulcanització amb sofre, S₈, com a únic reactiu i amb una proporció de vuit parts de sofre per 100 de goma, que pot trigar unes 5h a 140°C en dur-se a bon terme, es pugui fer en només 5-10 minuts a la mateixa temperatura.

La majoria d'aquests acceleradors són molècules que contenen sofre en forma de diferents grups funcionals, especialment ditiocarbamats, R₂N-CSS⁻; també tiourees, tioamides i espècies semblants, tot sovint coordinades a metalls, com Co o Zn.

El mecanisme mitjançant el qual s'aconsegueix l'activació del sofre no és encara prou conegut, però hi ha indicis que està relacionat amb la formació d'espècies tio(pertio)carbamats, [S_xC(=S)NR₂]⁻ (x>1), lliures o complexant el metall^{4,84}. Aquestes espècies, força més reactives que la molècula cíclica S₈, atacarien fàcilment les cadenes carbonades del cautxú i evolucionarien finalment cap a la formació d'enllaços creuats de pont sulfur entre les cadenes.

També en el camp de tractament i protecció superficial de metalls poden ser interessants en els processos d'acabat així com en la inhibició de la corrosió⁸⁵.

Ja en el camp biològic, els complexos tioamida i d'altres lligands relacionats han estat estudiats com a models estructurals de les metal·lotioneïnes, proteïnes que contenen una gran proporció d'aminoàcids cisteïna i que coordinen al seu interior un significatiu nombre d'àtoms metàl·lics, coordinació que es duu a terme a través d'àtoms de sofre en forma de tiolat.

Tanmateix, hi ha altres molècules del cos humà que contenen el grup S=C-NH. L'ergotioneïna (veure Fig. 1-20), és una biomolècula que es troba en molt alta concentració en els glòbuls vermells de la sang i que pot enllaçar-se amb ions metàl·lics³¹. En el mateix sentit s'estudia també la coordinació de metalls amb certs nucleòtids, cosa que podria relacionar-se amb algunes activitats antitumorals⁸⁶. Aquests estudis es concentren sobretot en complexos de Cu^I, degut a la participació d'aquest metall en processos de transferència electrònica^{8,65} per part del parell redox Cu^I/Cu^{II}.

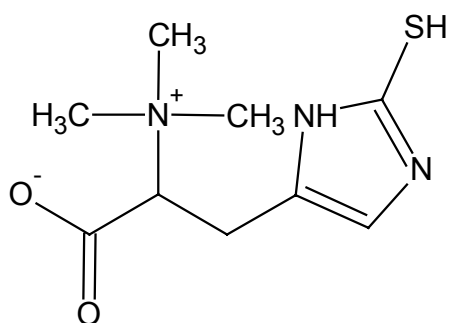


Fig. 1-20 Estructura de l'ergotioneïna

Altres estudis amb tioamides també s'han centrat en complexos d'Au^I, des d'una vessant medicinal. Són prou coneguts⁸⁷ els efectes antitumorals de certs tiolats d'or, alguns dels quals són productes farmacèutics comercials, com l'*Auranofina*. Altres complexos tioamida d'Au o de Pt han estat estudiats^{88,89} i fins i tot patentats en la lluita contra el càncer, la SIDA o la leucèmia.

1.5 Complexos del grup 11 amb lligands de tipus tioamida

Tot seguit es mostren els resultats de la cerca de complexos homolèptics de metalls monovalents del grup 11 amb lligands de tipus tioamida.

La cerca es va dur a terme a la *Cambridge Structural Database*¹¹, fent-la també extensiva als complexos on els lligands estiguessin en forma aniònica (forma imina tiolat, veure Fig. 1-6). Aquests darrers s'han inclòs en una columna apart a les taules següents, una per a cada metall, cosa que facilita l'extracció de conclusions i dades estadístiques. En les taules es presenten els complexos pel seu codi unívoc a la mateixa base de dades on s'ha realitzat la cerca, juntament amb la fórmula molecular i, en els casos en què es consideri escaient, una breu descripció de l'estructura.

Taula 1-1 Complexos homolèptics d'Au^I amb lligands de tipus tioamida

Complexos amb lligands en forma aniònica	X=1, Y=1		
	X=1, Y=2	XARDUP ⁹⁰ [Au(<i>dmpmzt</i>) ₂] 2 àtoms d'Au que resten enllaçats a un àtom de S d'un lligand i a un àtom de N de l'altre. Interaccions Au...Au	GOTNAE ⁹¹ [Au(<i>etu</i>) ₄] Lligand actua com a quelat, restant dos àtoms d'Au enllaçats a 2 N i els 2 àtoms restants enllaçats a 2 S. Interaccions Au...Au
Complexos amb lligands en forma neutra		KUGLUT ⁴² [Au(<i>tu</i>) ₂][Br]	ROKFUS ⁴³ [Au(<i>dmtu</i>) ₂](ClO ₄)
	X=1, Y=2	AFAWUZ ³⁹ [Au(<i>tu</i>) ₂][Cl]	ROKGAZ ⁴³ [Au(<i>detu</i>) ₂](ClO ₄)
		AFAXAG ³⁹ [Au(<i>tu</i>) ₂](SO ₄) _{1/2}	SEVTIW ⁴⁴ [Au(<i>tu</i>) ₂][Cl]
		CARXIC ⁴⁰ [Au(<i>etu</i>) ₂][AuI ₂]	SIJJEJ ³⁸ [Au(<i>py2tH</i>) ₂](ClO ₄)
		DOLNIB ⁴¹ [Au(<i>petu</i>) ₂][Cl]	
		ETJUAUC ³⁷ [Au(<i>etu</i>) ₂][Cl]·H ₂ O	

Taula 1-2 Complexos homolèptics de Cu^I amb lligands de tipus tioamida

<u>Complexos amb lligands en forma neutra</u>			<u>Complexos amb els lligands en forma aniónica</u>	
Monòmers	<u>x=1, y=3</u>		<u>x=1, y=4</u>	<u>x=y</u>
	Dímers		Monòmers	
TMTUCU ¹⁶ [Cu(<i>tmtu</i>) ₃](BF ₄)	CUDMTB20 ⁶⁴ [Cu ₂ (<i>dmtu</i>) ₆](BF ₄) ₂	NEHSOI ⁷ [Cu ₂ (<i>py2th</i>) ₆](p-toluensulfonat) ₂	DAHTIP ²³ [Cu(<i>py2th</i>) ₄](ClO ₄)	POQDAA ⁹² [Cu(4-Me- <i>py2t</i>) ₆]
TUCHPL ⁶² [Cu(<i>tu</i>) ₃](o-ftalat)	CUTUBF30 ⁶⁴ [Cu ₂ (<i>tu</i>) ₆](BF ₄) ₂	NUQWOL ⁷⁰ [Cu ₂ (<i>datu</i>) ₆](NO ₃) ₂	HEZPAD ⁹⁷ [Cu(<i>dmpm2t</i>) ₆ ·CH ₂ ClCH ₂ Cl]	POQDEE ⁹² [Cu(4-Et- <i>py2t</i>) ₆]
	FOCBI ⁶⁵ [Cu ₂ (<i>py2th</i>) ₆ Cl ₂]	PUTRIF ⁶⁹ [Cu ₂ (<i>tu</i>) ₆ Cl ₂]	HEZNUV ⁹⁷ [Cu(<i>dmpm2t</i>) ₆ ·CHCl ₃]	VACDIM ¹⁰² [Cu(5-(SiMe ₃)- <i>py2t</i>) ₆]
<u>x=4, y=12</u>	FONBEP ⁶⁶ [Cu ₂ (<i>py2th</i>) ₆ Br ₂]	TTURCU ⁷¹ [Cu ₂ (<i>tu</i>) ₆](ClO ₄) ₂	JELYEE ⁹⁸ [Cu(<i>py2t</i>) ₆]	WAMRUX ⁴⁷ [Cu(<i>q2t</i>) ₆]
XEHFIZ ⁷⁵ [Cu ₄ (<i>tu</i>) ₁₂](SO ₄) ₂	GAPNUG ⁶⁷ [Cu ₂ (<i>Hmimt</i>) ₆](BF ₄) ₂	TEGNIC ⁷⁸ [Cu(<i>mmpm2th</i>) ₄](BF ₄)	KUPZAW ³³ Cu(<i>hmpm2t</i>)- <i>py2t</i>) ₄	XEPZOH ⁹³ [Cu(3-(SiMe ₂ NBu)- <i>py2t</i>) ₆]
	HOCYUT ⁶⁸ [Cu ₂ (<i>datu</i>) ₆](NO ₃) ₂	ZZEPQ01 ⁷³ [Cu ₂ (<i>tu</i>) ₆](SO ₄) ₂	PAKSOJ ⁹⁹ [Cu(<i>dmpm2t</i>) ₆ ·H ₂ O]	XEPZUN ⁹³ [Cu(3-(SiMe ₂ Texil)- <i>py2t</i>) ₆]
				ZIKFEE ⁹⁴ [Cu(<i>dmpm2t</i>) ₆ ·2H ₂ O]

<u>Complexos amb lligands en forma neutra</u>					
$x=2, y=3$	$x=4, y=7$	$x=1, y=2$	$x=4, y=9$	$x=2, y=5$	$x=1, y=3$
BILLOX ³² [Cu ₄ (tu) ₆](SO ₄) ₂	PUQGEN ³⁵ [Cu ₄ (tu) ₇](SO ₄) ₂	DUJSAC ⁴⁶ [Cu(dmtu) ₂](NO ₃)	CUTHUR10 ⁵⁰ [Cu ₄ (etu) ₉](NO ₃) ₄	FINFOX ⁶⁰ [Cu ₂ (Hmimt) ₅](SO ₄) ₃ ·3H ₂ O	Monòmers
CUTJURS10 ³² [Cu ₄ (tu) ₆](HSO ₄) ₂ (SO ₄)		WAMRIL ⁴⁷ [Cu(q2H) ₂](NO ₃)	ETUCUN ⁵¹ [Cu ₄ (etu) ₉](NO ₃) ₄ ·6H ₂ O	GEZWOX ⁵³ [Cu ₄ (bzimzH) ₁₀](ClO ₄) ₄ ·7H ₂ O	BILLEN ⁵⁶ [Cu(det) ₃](SO ₄) _{1/2}
HTJTCU10 ¹⁸ [Cu ₄ (tu) ₆](NO ₃) ₄	$\underline{x=8, y=15}$	WAMRIL ⁴⁷ [Cu(q2H) ₂](PO ₂ F ₂)	NTUCUH ¹⁸ [Cu ₄ (tu) ₉](NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	Polimers	BOMCEL ⁵⁷ [Cu(py2H) ₃](NO ₃)
KUPZEA ³³ [Cu ₄ (thp _m 2tH) ₆](SO ₄) ₂	ZZZBNY ³⁶ [Cu ₈ (tu) ₁₅](SO ₄) ₄]n			PTUCUS10 ⁵⁴ [Cu ₂ (tu) ₅](SO ₄) _n	CUTHIC ⁵⁸ [Cu(tu) ₃ Cl]
MPYTCU ³⁴ [Cu ₄ (mpm2tH) ₆](SO ₄) ₂				TUTCUS ⁵⁵ [Cu ₄ (tu) ₁₀](SiF ₆) ₂]n	ETUCUS ¹⁶ [Cu(etu) ₃](SO ₄) _{1/2}
					FINFUD ⁶⁰ [Cu(Hmimt) ₃](NO ₃)
					RENNUT ⁶¹ [Cu(atu) ₃](NO ₃)

Taula 1-3 Complexos homolèptics d'Ag^I amb lligands de tipus tioamida

<u>Complexos amb lligands en forma neutra</u>				<u>Complexos amb lligands en forma aniónica</u>
<u>x=2, y=3</u>	<u>x=1, y=2</u>	<u>x=1, y=3</u>		<u>x=1, y=1</u>
Polímer		Monòmer	Dímer	Monòmer
MOGNIF ²⁷ [[Ag ₂ (py2tH) ₃](NO ₃) ₂] _n	CASFOR ⁴⁹ [Ag ₄ (achtH) ₈](ClO ₄) ₄	ZUVVIV ⁶³ [Ag(Hmimt) ₃](NO ₃)	MERZUE ⁷⁴ [Ag ₂ (DMTF) ₆](ClO ₄) ₂	DAHJOL ²⁸ [Ag ₃ (py2t) ₃] _n polímer
	Polímers		TEGSUT ⁴⁸ [Ag ₂ (dmtu) ₆](ClO ₄) ₂	HOLVOT ²⁹ [Ag ₆ (pm2t) ₆] _n polímer
	MOGNAX ²⁷ [[Ag(py2tH) ₂](BF ₄) _n]		TUAGPC ²⁰ [Ag ₂ (tu) ₆](ClO ₄) ₂	KIHNOE ¹⁰⁰ [Ag ₆ (3-(SiMe ₂ Ph)-py2t) ₆] 2 cicles d'anells Ag ₃ S ₃ units per l'àtom de N que fa de quelat
	MOGNEB ²⁷ [[Ag(py2tH) ₂](ClO ₄)H ₂ O] _n			TENROT ¹⁰¹ [Ag ₆ (3-(Si ^t BuMe ₂)-py2t) ₆] 2 cicles d'anells Ag ₃ S ₃ units per l'àtom de N que fa de quelat
	TEGSON ⁴⁸ [[Ag(dmtu) ₂](ClO ₄) _n]			VACDOS ¹⁰² [Ag ₆ (3-(SiMe ₃)-py2t) ₆] 2 cicles d'anells Ag ₃ S ₃ units per l'àtom de N que fa de quelat
				WEVXEA ⁴⁵ [Ag ₆ (3-(COOH)-py2t) ₆] 2 cicles d'anells Ag ₃ S ₃ units per l'àtom de N que fa de quelat

1.5.1 Conclusions de l'estudi bibliogràfic

Com a resultat de la cerca es trobaren 88 complexos. Un cop aprofundim en el seu estudi detallat, se'n poden extreure les següents conclusions:

- En el cas dels complexos homolèptics d'Au^I:
 - Hi ha a la bibliografia 13 complexos d'estructura resolta per difracció de raigs X. 10 contenen el lligand en forma neutra, 2 el lligand en forma aniònica i 1 que el conté en ambdues formes.
 - Tots els complexos amb el lligand en forma neutra tenen una estequiometria M/L=1:2, i tots són monòmers.
 - Tots els complexos amb el lligand en forma aniònica són d'estequiometria 1:1. El lligand hi actua com a bidentat -(S,N), ja sigui quelatant un mateix àtom metàl·lic o alhora fent de pont entre dos.
 - 7 dels complexos tenen com a lligand la *tiourea* (4) o bé tiourees mono- (1) o disubstituïdes (2).
 - 3 dels complexos tenen com a lligand l'*etilentiourea*, desprotonada en un cas (ligands aniònics) i en forma neutra en els altres dos (2).
 - En 3 dels complexos el lligand és la *piridin-2-tiona* (1), o bé piridin-2-tiones o pirimidin-2-tiones substituïdes.
 - Cap dels complexos d'Au^I presenta una estructura polimèrica.
- En el cas dels complexos homolèptics d'Ag^I:
 - Hi ha a la bibliografia 17 complexos d'estructura resolta per difracció de raigs X. 10 contenen el lligand en forma neutra, 6 el lligand en forma aniònica, i un complex conté lligands en les dues formes.
 - La majoria de complexos (8) amb el lligand en forma neutra corresponen a estequiometries 1:2 i 1:3, mentre els dos complexos restants presenten dues estequiometries diferents i, consegüentment, diferents tipus estructurals. El total

d'estequiometries trobades és de 4 i 6 els tipus estructurals diferents.

- Tots els complexos amb el lligand en forma aniònica presenten l'estequiometria 1:1. El lligand hi actua com a bidentat-(S,N), ja sigui quelatant un mateix àtom metàl·lic o alhora fent pont entre dos.
 - 11 dels complexos tenen com a lligands o bé *piridin-2-tiona* (3 en forma neutra, 1 en forma aniònica i 1 en ambdues), *pirimidin-2-tiona* (1) o bé, piridin-2-tiones (4, tots en forma aniònica) o pirimidin-2-tiones (1) substituïdes.
 - 3 dels complexos tenen com a lligand *tiourea* (1) o tiourees disubstituïdes (2), mentre la resta de complexos (3) presenten lligands diferents, en cap cas *l'etilentiourea*.
 - 4 dels 10 complexos amb el lligand en forma neutra són polímers, així com també ho són 3 dels 7 complexos restants.
- En el cas dels complexos homolèptics de Cu^I:
- Hi ha a la bibliografia 58 complexos d'estructura establerta per difracció de raigs X. 44 contenen el lligand en forma neutra, i 14 el lligand en forma aniònica.
 - La majoria de complexos (21) amb lligands en forma neutra corresponen a l'estequiometria M/L=1:3. 12 són dímers, 8 monòmers i un, tetràmer.
 - En el cas dels complexos amb lligands en forma neutra hi ha un total de 7 estequiometries diferents i 16 tipus estructurals.
 - Tots els complexos amb el lligand en forma aniònica són d'estequiometria 1:1. El lligand hi actua com a bidentat-(S,N), ja sigui quelatant un mateix àtom metàl·lic o alhora fent pont via-S entre dos.
 - 24 dels complexos tenen com a lligands *tiourea* (17) o tiourees mono- (1) o disubstituïdes (6), en forma neutra.
 - 20 dels complexos tenen com a lligands *piridin-2-tiona* (5 en forma neutra, 1 en forma aniònica), o bé piridin-2-tiones (6,

totes en forma aniònica) o pirimidin-2-tiones (3 en forma neutra, 5 en forma aniònica) substituïdes.

- 5 dels complexos tenen com a lligand *l'etilentiourea*, sempre en forma neutra.
- Només 3 dels complexos amb el lligand en forma neutra són polímers, mentre tots són discrets en el cas de lligands en forma aniònica.

➤ Com a conclusions globals, podem dir que:

- El nombre de complexos de Cu^I descrits (58) és més gran que la suma dels corresponents a Au^I i Ag^I plegats (30).
- El Cu^I presenta una major diversitat d'estequiometries i tipus estructurals, tot i que cal tenir en compte que ha estat més estudiat que els altres dos metalls.
- Els complexos d'Ag^I tenen més tendència a polimeritzar que no pas els dels altres dos metalls.
- L'Au^I presenta una marcada tendència a la formació de complexos lineals discrets d'estequiometria 1:2 (l'únic tipus estructural conegut en complexos catiònica d'aquest metall), cosa que no succeeix amb Cu^I i Ag^I.
- La gran majoria de complexos amb el lligand en forma aniònica i estequiometria M/L=1:1 contenen *piridin-2-tiona* o *pirimidin-2-tiona* substituïdes, amb diferents grau d'impediment estèric. Aquesta estratègia sintètica mira d'afavorir la formació de polímers de nuclearitat reduïda, n, cosa que s'ha aconseguit sobretot amb valors de n=4 i 6.
- Dins d'aquesta família de complexos encara resten força aspectes per a estudiar, tant pel que fa a estequiometries com a tipus de lligands, de cara a obtenir un nombre molt més gran de complexos que permetin assolir conclusions més definitives.

1.6 Objectius

Aquesta primera part del treball, duta a terme als laboratoris de Química Inorgànica, s'inclou dins una de les línies de recerca del Dept. de Química de la UAB, que des de fa més de 20 anys es dedica a l'estudi de la química de coordinació de lligands que contenen sofre.

En aquest sentit, es va començar estudiant la síntesi i caracterització de complexos metàl·lics de lligands de tipus tiolat i lligands *mercaptoamina*, que incorporen ja un segon grup funcional de tipus amínic. A part del seu potencial caràcter bidentat-(S,N), aquest grup amino afegit contribueix a fer els compostos més solubles, evitant així la coneguda insolubilitat dels complexos amb lligands tiolat monofuncionals. S'ha pogut comprovar que els *aminotiols* de tipus γ (S-C-C-C-N) actuen preferentment com a lligands monodentats via-S, al contrari dels de tipus β (S-C-C-N), que ho fan generalment com a lligands bidentats.

En una segona fase es va procedir a treballar amb lligands tiolat també bifuncionals, però on el segon grup pogués incorporar un àtom d'oxigen a la coordinació (*mercaptoalcohols*, *mercaptoesters*, *mercaptoàcids*), així com amb lligands trifuncionals-(S,N,O) derivats de la cisteïna.

Darrerament s'ha estès l'estudi a complexos de lligands *dialquilditiocarbamat*, bidentats-(S,S), com ara el que es presenta a continuació, al qual també s'ha incorporat un grup amino addicional, resultant-ne un lligand *aminoditiocarbamat*.

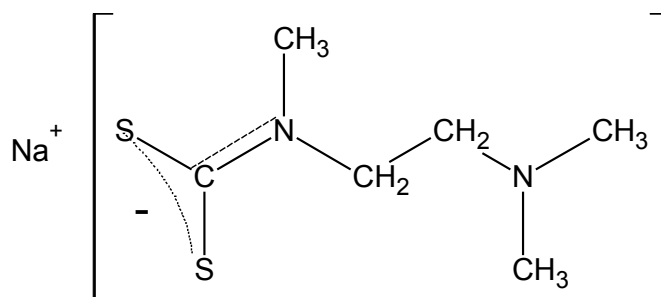


Fig. 1-21 Exemple de lligand aminoditiocarbamat

A les referències 103-115 poden trobar-se alguns resultats representatius de l'esmentada línia de recerca.

Seguint en la mateixa direcció i amb la intenció d'ampliar la recerca a d'altres lligands relacionats que continguin àtoms de sofre, en el treball que es presenta en aquesta memòria s'ha encetat l'estudi de lligands *tioamida*, de fórmula general,

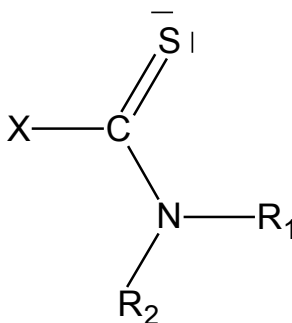


Fig. 1-22 Fórmula general dels lligands de tipus tioamida

els quals, tal com ja s'ha comentat al principi de la introducció, presenten, en relació als tiolats monofuncionals, menor densitat electrònica al voltant de l'àtom de sofre.

Així doncs, tot i que els lligands que s'empraran concretament es presentaran amb més detall en el següent apartat, els objectius generals d'aquesta primera part del treball d'investigació es poden resumir de la següent manera:

- ◆ Estudi de la química de coordinació dels lligands de tipus *tioamida*, **etilentiourea** (heterocíclic), **tetrametiltiourea** (impediment estèric sobre els àtoms de N) i **piridin-2-tiona** (heterocíclic aromàtic), els quals poden actuar potencialment com a lligands bidentats-(S,N) o, menys probablement, com a tridentats-(S,N,N).
- ◆ Els estudis de complexació, en medi alcohòlic o bé aquoalcohòlic, amb Ag^I en presència d'anions no coordinants (ClO_4^- , BF_4^- , BPh_4^-) i amb diferents estequiometries M^+/L des d'1.5:1 fins a 1:5; tot plegat, amb l'objectiu d'ampliar la relació de complexos caracteritzats d' Ag^I amb aquest grup de lligands.

- ◆ Caracterització dels complexos aïllats mitjançant les tècniques espectroscòpiques habituals i, sempre que sigui possible, per difracció de raigs X, per a la qual cosa es donarà un èmfasi especial en l'obtenció de monocristalls de prou qualitat a partir de les tècniques de cristallització emprades normalment.
- ◆ Comparació de les estructures cristal·lines que es puguin determinar amb les prèviament conegudes en complexos d'Ag^I amb aquesta família de lligands, tenint en compte les diferents característiques, electròniques i estèriques, de cada lligand.
- ◆ Estudi de possibles correlacions entre aspectes estereoquímics i electrònics, amb l'objectiu d'oferir alguna correlació entre la disposició estereoquímica dels lligands de tipus tioamida i el tipus d'enllaç Ag-S format.
- ◆ Estudi de les eventuais correlacions estructurals que es puguin establir entre aquests complexos i els seus anàlegs de Cu^I, que han estat molt més extensament estudiats.

I pel que fa als aspectes relacionats amb les fonts d'informació química,

- ◆ Utilització de diferents bases de dades moleculars per tal d'aprofundir en l'estudi estructural de complexos amb lligands que contenen sofre, tot fent èmfasi en els de tipus tiolat i aquells que contenen el grup tioamida.
- ◆ Estudi de la correlació estructural entre els agregats metàl·lics de les metal·lotioneïnes que contenen Cd i/o Zn i els complexos tiolat de Cd o Zn.
- ◆ Avaluació de la conveniència de la substitució isomòrfica de Cu^I per Ag^I en MTs mitjançant un estudi estructural dels corresponents tiolats metàl·lics.

1.7 Lligands triats per als estudis de complexació

Dins la família de les tiourees, lligands tioamida i llurs derivats se n'han escollit tres per a dur a terme estudis de complexació.

La tria s'ha fet en funció de certs criteris:

- Tots els lligands havien de tenir un grup tiolat-tiona, de provada capacitat en la formació de complexos amb metalls de transició.
- Es pretenia que els lligands fossin tiourees o que tinguessin un únic grup amina unit al carboni del grup tiona.
- Convenia que fossin solubles en els mateixos dissolvents que les sals de plata (I) habitualment emprades.
- La resta del lligand havia d'ésser prou diferent estereoquímicament o electrònica en els casos que s'estudiessin, a fi de poder correlacionar els resultats obtinguts amb les diferències entre lligands.

Així doncs, els lligands utilitzats han estat tres:

1.7.1 Tetrametiltiourea

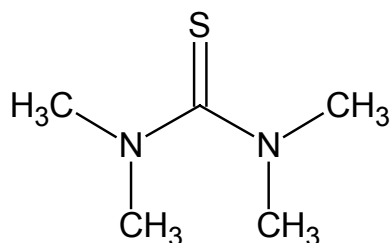


Fig. 1-23 *N,N,N',N'*-Tetrametiltiourea

Aquest lligand serà anomenat en aquest treball *tetrametiltiourea* i li correspondrà l'abreviatura **tmtu**.

Abans de la seva utilització s'ha recristal·litzat en metanol el producte inicialment subministrat per **Fluka**.

A diferència dels altres dos lligands, la *tetrametiltiourea* té un esquelet lineal amb quatre substituents metil, que li confereixen un significatiu impediment estèric. Es pretén així estudiar si aquest fet té alguna influència sobre la coordinació i geometria dels seus complexos amb Ag^I .

En no tenir protons amínics, no hi ha equilibri tautomèric *tiol-tiona*, i la seva estructura electrònica es pot expressar a partir de les següents formes canòniques:

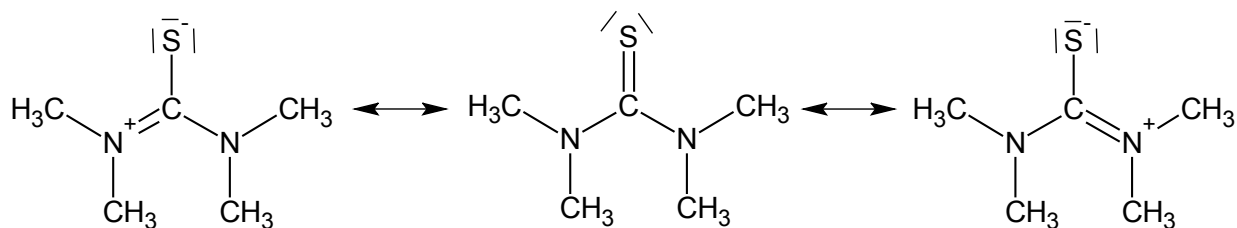
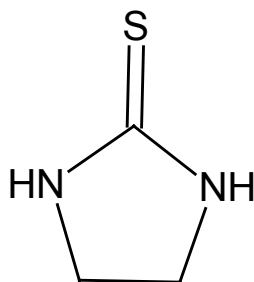


Fig. 1-24 Formes ressonants de la tetrametiltiourea

S'han fet càlculs que estimen¹¹⁶ que l'enllaç C-S de la *tetrametiltiourea* en forma lliure té un 53% de caràcter π .

En tots els complexos descrits fins ara a la bibliografia^{16,17,117,118} la *tetrametiltiourea* coordina únicament via-S. Tanmateix, cal tenir en compte que no ha estat extensament estudiada.

1.7.2 Etientiourea

Fig. 1-25 *Imidazolidin-2-tiona (ImdtH₂)*
Etientiourea (etu)

En aquest treball s'anomenarà el lligand pel seu nom més comú, *etientiourea*, i la seva abreviatura serà *etu*.

Aquest compost ha estat emprat sense cap tipus de purificació prèvia del producte subministrat per **Fluka**.

Conté, com es pot veure al dibuix, un anell d'1,3-imidazolidina, per la qual cosa ha estat triat com a exemple de tiourea cíclica saturada.

Els valors de les distàncies internuclears en estat sòlid¹¹⁹ $d[\text{C2-S}] = 1.708 \text{ \AA}$ i $d[\text{C2-N}(1,3)] = 1.322 \text{ \AA}$, apunten cap a la deslocalització de l'enllaç de tipus π en el conjunt d'àtoms C2SN1N3, de manera que s'ha pogut estimar¹¹⁶ un caràcter π de l'enllaç C-S d'un 43%, cosa que permet escriure l'equilibri tautomèric *tiol-tiona* i les formes ressonants *tiolat-tiona* següents.

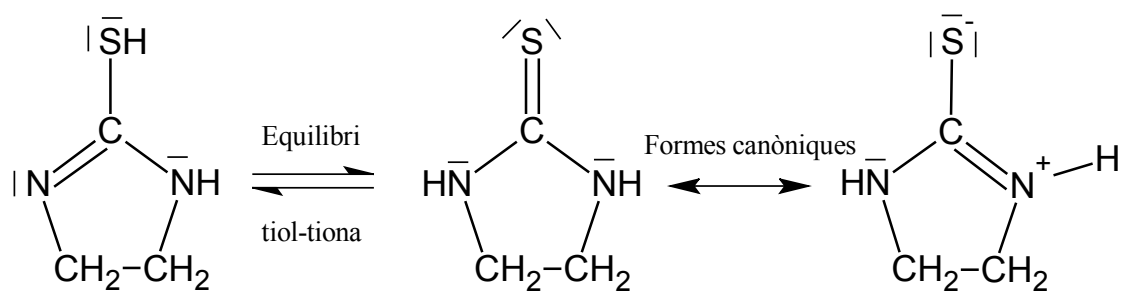


Fig. 1-26 Equilibri tiol-tiona i dues de les formes canòniques de l'etilentiourea.

En forma neutra, l'etilentiourea coordina majoritàriament via-S. No obstant, la capacitat d'aquest grup tiona per a actuar com a pont entre metalls mena a una gran varietat estructural, tant pel que fa a estequiometries, com a entorns de coordinació^{37,51,72,76,120}. Per exemple, el complex $[\text{Cu}_4(\text{etu})_9](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conté un agregat catiònic que inclou molècules d'etilentiourea que actuen com a terminals, així com d'altres que fan de pont entre dos o quatre metalls⁵¹.

Des del punt de vista de la seva utilització industrial hi ha un ampli ventall d'aplicacions de l'etilentiourea, des del procés de vulcanització del cautxú²² fins al camp de tractament de superfícies metàl·liques⁸⁵.

Cal afegir també que s'han fet estudis de l'activitat antitumoral de complexos de Pt amb etilentiourea⁸⁸, en la recerca d'un lligand tou que es coordini al Pt com a substitut dels àtoms de Cl en el complex àmpliament estudiat $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

1.7.3 Piridin-2-tiona

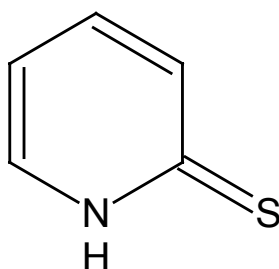


Fig. 1-27 *Piridin-2-tiona (py2tH)*
(2-Mercaptopiridina)

Els dos noms pels quals és coneguda aquesta molècula mostren explícitament l'equilibri tautomèric present

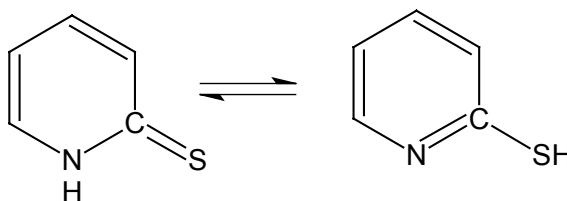


Fig. 1-28 Equilibri tautomèric de la piridin-2-tiona

Estudis en solució⁶ i en estat sòlid⁵ demostren el predomini de la forma tiona, de manera que així s'anomenarà en aquest treball, *piridin-2-tiona*, i la seva abreviatura serà py2tH. Ha estat triat per ser un bon exemple de lligand aromàtic, que podria formar compostos quelats.

Càlculs aproximats¹¹⁶ del caràcter π del seu enllaç C-S en estat sòlid en fan una estimació d'un 53%.

La seva versatilitat com a lligand és molt gran, en poder adoptar diferents modes de coordinació:

- I. Lligand monodentat *via-S* en forma neutra, podent actuar com a terminal^{2324-26,121} o fent de pont entre dos metalls^{57,65,122}.

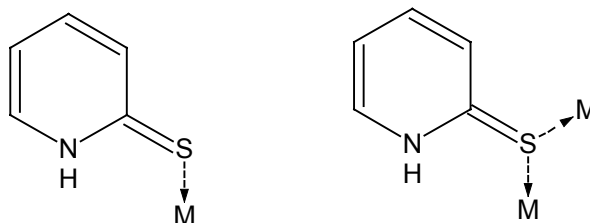


Fig. 1-29 Possible formes de coordinació del lligand actuant com a lligand monodentat *via-S*

- II. Lligand en forma aniònica, podent-se comportar com a monodentat *via-S*, o com a quelat-(S,N).

En tots els assaigs de síntesi de complexos duts a terme en aquest treball el lligand ha restat en forma neutra. No ha calgut la seva purificació prèvia, havent-se utilitzat directament el producte subministrat per **Aldrich**.

L'estímul per a l'estudi de la coordinació d'aquest lligand prové del seu ampli rang d'aplicacions:

- Indústria de polímers i plàstics, on complexos de zinc i estany amb piridintiones han estat patentats com a estabilitzadors d'olefines²².
- Sistemes biologicomèdics,
 - a) S'ha estudiat i patentat la capacitat bacteriostàtica del sistema *piridin-2-tiona-zinc*²².
 - b) Alguns dels seus complexos de Pt han estat també patentats per al seu ús en el tractament d'alguns tipus de càncer^{22,88}.

1.8 Bibliografia

- ¹ Dance, I. G. *Polyhedron*, 1986, vol. 5, p. 1037-104.
- ² Blower, P. J.; Dilworth, J. R. *Coord. Chem. Rev.*, 1987, vol. 76, p. 121-85.
- ³ Janssen, M. D.; et al. *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, vol. 46, p. 97-149.
- ⁴ Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.*, 1979, vol. 26, p. 301-469.
- ⁵ Penfold, B. R. *Acta Cryst*, 1953, vol. 6, p. 707-13.
- ⁶ Jones, R. A.; Katritzky, A. R. *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3106-13.
- ⁷ Davies, S. C.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, p. 2409-18.
- ⁸ Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.*, 1994, vol. 129, p. 91-156.
- ⁹ Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.*, 1996, vol. 153, p. 199-255.
- ¹⁰ American Chemical Society. *SciFinder Scholar 2002* [en línia]. Base de dades que conté *Chemical Abstracts i Medline*. Versió 2002. Consulta: març 2003.
- ¹¹ Cambridge Crystallographic Data Centre. *Cambridge Structural Database* [CD-ROM]. [Cambridge]: CCDC, novembre 2002. [Consulta: abril 2003].
- ¹² Morgan, G. T.; Burstall, F. H. *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 143-55.
- ¹³ Fyfe, W. S. *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1032.
- ¹⁴ Nardelli, M.; Braibanti, A. *Gazz. Chim. Ital.*, 1957, vol. 87, p. 907-11.

- ¹⁵ Vizzini, E. A.; Taylor, I. F.; Amma, E. L. *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7, p. 1351-7.
- ¹⁶ Weininger, M. S.; Hunt, G. W.; Amma, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, p. 1140-1.
- ¹⁷ Griffith, E. A. H.; Spofford III, W. A.; Amma, E. L. *Inorg. Chem.*, 1978, vol. 17, p. 1913-17.
- ¹⁸ Griffith, E. A. H.; Hunt, G. W.; Amma, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, p. 432-3.
- ¹⁹ Krebs, B.; Henkel, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, vol. 30, p. 769-88.
- ²⁰ Udupa, M. R.; Krebs, B. *Inorg. Chim. Acta*, 1973, vol. 7, p. 271-6.
- ²¹ Udupa, M. R.; Henkel, G.; Krebs, B. *Inorg. Chim. Acta*, 1976, vol. 18, p. 173-7.
- ²² Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.*, 1985, vol. 61, p. 115-84.
- ²³ Kokkou, S. C.; et al. *Acta Cryst*, 1985, vol. C41, p. 1040-3.
- ²⁴ Karagiannidis, P.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1990, vol. 172, p. 247-51.
- ²⁵ Hadjidakou, S. K.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1992, vol. 193, p. 129-35.
- ²⁶ Aslanidis, P.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1997, vol. 254, p. 277-84.
- ²⁷ Su, W.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2002, vol. 331, p. 8-15.
- ²⁸ Hong, M.; et al. *Inorg. Chem.*, 1999, vol. 38, p. 600-2.
- ²⁹ Su, W.; et al. *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, vol. 2, p. 241-3.
- ³⁰ Su, W.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, vol. 39, p. 2911-4.
- ³¹ Isab, A. A. *Transition. Met. Chem.*, 1992, vol. 17, p. 374-6.
- ³² Van Meerssche, M.; et al. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1982, vol. 91, p. 553-64.
- ³³ Kitagawa, S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1992, vol. 197, p. 169-75.
- ³⁴ Goodgame, D. M. L.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1978, vol. 31, L375-6.
- ³⁵ Bott, R. C.; et al. *Inorg. Chem.*, 1998, vol 37, p. 651-7.
- ³⁶ Declercq, J. P.; et al. *Acta Cryst.*, 1978, vol. B34, p. 1036-7.
- ³⁷ Jones, P. G.; Guy, J. J.; Sheldrick, G. M. *Acta Cryst*, 1976, vol. B32, p. 3321-2.
- ³⁸ Usón, R.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, p. 3457-63.
- ³⁹ Piro, O. E.; et al. *Acta Cryst.*, 2002, vol. C58, m252-5.
- ⁴⁰ Friedrichs, S.; Jones, P. G. *Acta Cryst.*, 1999, vol. C55, p. 1625-7.
- ⁴¹ Hussain, M. S.; Isab, A. A. *Transition Met. Chem.*, 1985, vol. 10, p. 178-81.
- ⁴² Porter, L. C.; et al. *Acta Cryst.*, 1992, vol. C48, p. 1751-4.

- ⁴³ Staples, R. J.; Fackler Jr., J. P.; Costamagna, J. *Acta Cryst.*, 1997, vol. C53, p. 1555-8.
- ⁴⁴ Chichang, L.; Shi-Xiong, L.; Rong-Sheng, Y. *Jiegou Huaxue (Chin. J. Struct. Chem.)*, 1990, vol. 9, p. 42-5.
- ⁴⁵ Nomiya, K.; Takahashi, S.; Noguchi, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, p. 2091-8.
- ⁴⁶ Dubler, E.; Bensch, W. *Inorg. Chim. Acta*, 1986, vol. 125, p. 37-42.
- ⁴⁷ Kitagawa, S.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, p.1399-404.
- ⁴⁸ Pakawatchai, C.; Sivakumar, K.; Fun, H. *Acta Cryst.*, 1996, vol. C52, p. 1954-7.
- ⁴⁹ Bernès, S.; et al., *Acta Cryst.*, 1999, vol. C 55, p. 1627-31.
- ⁵⁰ Vranka, R. G.; Amma, E. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, p. 4270-1.
- ⁵¹ Crumbliss, A. L.; et al. *J. Chem. Soc., Chem Comm*, 1974, p. 545-6.
- ⁵² Atkinson, E. R.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1985, vol. 100, p. 285-91.
- ⁵³ Raper, E. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, vol. 149, p. 265-71.
- ⁵⁴ Ferrari, M.B.; Gasparri, G.F. *Cryst. Struct. Commun.*, 1976, vol. 5, p. 935-40.
- ⁵⁵ Gash, A. G.; et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, p. 256-7.
- ⁵⁶ Kamara, R.; et al. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1982, vol. 91, p. 339-40.
- ⁵⁷ Kokkou, S. C.; et al. *Acta Cryst.*, 1983, vol. C39, p. 178-80.
- ⁵⁸ Okaya, Y.; Knobler, C. *Acta Cryst.*, 1964, vol. 17, p. 928-30.
- ⁵⁹ Bowmaker, G. A.; et al. *Aust. J. Chem.*, 1994, vol. 47, p. 15-24.
- ⁶⁰ Atkinson, E. R.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1985, vol. 98, p. 35-41.
- ⁶¹ Filinchuk, Ya. E.; et al. *Koord. Khim. (Coord. Chem.)*, 1996, vol. 22, p. 815-20.
- ⁶² Cingi, M. B.; et al. *Acta Cryst.*, 1977, vol. B33, p. 3772-7.
- ⁶³ Casas, J. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, vol. 241, p. 117-23.
- ⁶⁴ Taylor Jr., I. F.; Weininger, M. S.; Amma, E. L. *Inorg. Chem.*, 1974, vol. 13, p. 2835-42.
- ⁶⁵ Constable, E. C.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 1987, p. 2281-3.
- ⁶⁶ Stergioudis, G. A.; et al. *Acta Cryst.*, 1987, vol. C43, p. 1685-8.
- ⁶⁷ Raper, E. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, vol. 143, p. 95-100.
- ⁶⁸ Filinchuk, Ya. E.; et al. *Koord. Khim. (Coord. Chem.)*, 1999, vol. 25, p. 209-13.

- ⁶⁹ Johnson, K.; Steed, J. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, p. 2601-2.
- ⁷⁰ Olijnik, V. V.; et al. *Koord. Khim. (Coord. Chem.)*, 1997, vol 23, p. 511-15.
- ⁷¹ Hanic F.; Durcanska, D. *Inorg. Chim. Acta*, 1969, vol. 3, p. 293-8.
- ⁷² Raper, E. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1992, vol. 194, p. 51-5.
- ⁷³ Van Meerssche, M.; et al. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1982, vol. 91, p. 547-52.
- ⁷⁴ Stalhanske, C. M. V.; et al. *Inorg. Chem.*, 2001, vol. 40, p. 6684-93.
- ⁷⁵ Piro, O. E.; et al. *Acta Cryst.*, 2000, vol. B56, p. 993-7.
- ⁷⁶ Battaglia, L. P.; et al. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 1976, p. 143-6.
- ⁷⁷ Truter, M. R.; Rutherford, K. W. *J. Chem. Soc.*, 1962, vol. 10, p. 1748-56.
- ⁷⁸ Giusti, G.; et al. *Acta Cryst*, 1996, vol. C52, p. 1914-7.
- ⁷⁹ Hunt, G. W.; Terry III, N. W.; Amma, E. L. *Acta Cryst*, 1979, vol. B35, p. 1235-6.
- ⁸⁰ Bera, B. C.; Chakrabarty, M. M. *Anal. Chem.*, 1960, vol. 38, p. 1419-21.
- ⁸¹ Stiff, M. J. *Analyst*, 1972, vol. 97, p. 146-7.
- ⁸² Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; Howe-Grant, M. *Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4^a Edició.* New York [etc.] : John Wiley & Sons, 1991.
- ⁸³ McCleverty, J. A.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, p. 1939-44.
- ⁸⁴ Coucouvanis, D. *Progr. Inorg. Chem.*, 1970, vol. 11, p. 233-371.
- ⁸⁵ Donnelly, B.; et al. *Corros. Sci.*, 1978, vol. 18, p. 109-16.
- ⁸⁶ Battistuzzi, R.; Peyronel, G. *Can. J. Chem.*, 1981, vol. 59, p. 591-6.
- ⁸⁷ Sadler, P. J. *Adv. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 36, p. 1-48.
- ⁸⁸ Fujieda, S.; et al. *Heterocycles*, 1981, vol. 15, p. 743-6.
- ⁸⁹ Vicente, J.; et al. *Chem. Ber.*, 1996, vol. 129, p. 327-30.
- ⁹⁰ Hao, L.; et al. *Inorg. Chem.*, 1999, col. 38, p. 4616-7.
- ⁹¹ Jones, O. G.; Friedrichs, S. *Chem. Commun.*, 1999, p. 1365-6.
- ⁹² Constable, E. C.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, vol. 252, p. 281-91.
- ⁹³ García-Vázquez, J. A.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, p. 559-67.
- ⁹⁴ Seth, S.; Kumar Das, A.; Mak, T. C. W. *Acta Cryst.*, 1995, vol. C51, p. 2529-32.
- ⁹⁵ Raper, E. S.; Creighton, J. R.; Clegg, W. *Inorg. Chim. Acta*, 1991, vol. 183, p. 179-87.
- ⁹⁶ García-Vázquez, J. A.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1997, vol. 260, p. 221-3.

- ⁹⁷ Samaprabhu, S.; Lucken, E. A. C.; Bernardelli, G. Z. *Naturforsch, Teil A*, 1994, vol. 49, p. 193-8.
- ⁹⁸ Kitagawa, S.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, p. 2105-9.
- ⁹⁹ Castro, R.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, p. 2559-63.
- ¹⁰⁰ Block, E.; et al. *Polyhedron*, 1990, vol. 9, p. 1429-32.
- ¹⁰¹ Pérez-Lourido, P. A.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, p. 2047-54.
- ¹⁰² Block, E.; *Angew. Chem.*, 1988, vol. 100, p. 1389-91-.
- ¹⁰³ Bayón, J.C.; et al. *Inorg. Chem.*, 1979, vol. 18, p. 3478-82.
- ¹⁰⁴ Barrera, H.; et al. *Polyhedron*, 1982, vol. 1, p. 647-54.
- ¹⁰⁵ Barrera, H.; et al. *Polyhedron*, 1984, vol. 3, p. 969-75.
- ¹⁰⁶ Alsina, T.; et al. *J. Chem. Soc., Chem, Commun*, 1992, p. 1010-11.
- ¹⁰⁷ Casals I.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, p. 2391-5.
- ¹⁰⁸ Capdevila, M.; et al. *Polyhedron*, 1989, vol. 8, p. 1253-9.
- ¹⁰⁹ Casals, I.; Clegg, W.; Gonzalez-Duarte, P. *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, 1991, p. 655-6.
- ¹¹⁰ Alsina, T.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, p. 1393-9.
- ¹¹¹ Sola, J.; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, p. 10018-28.
- ¹¹² González-Duarte, P.; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p. 1260-66.
- ¹¹³ Almagro, X. *Síntesi i caracterització estructural de complexos de Zn, Cd, Hg amb tiolats alifàtics bifuncionals-(S; N, O) : aplicació de l'espectroscòpia de RMN a l'estudi estructural en solució*. Director: Joan Solà i Casadevall. Tesi doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química, 1995. Exemplar fotocopiats.
- ¹¹⁴ Baami, M. *Síntesis, caracterización estructural y espectroscópica y reaccionabilidad de complejos de la L-cisteína y su éster etílico derivado con metales de los grupos 10 y 12*. Director: Joan Sola i Casadevall. Tesi Doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química, 1996. Exemplar fotocopiats.
- ¹¹⁵ Besora, J. *Síntesi i caracterització estructural de complexos de Zn(II), Cd(II), Ni(II) i Cu(II) amb el lligand (2-dimetilaminoetil)metilditiocarbamat : aplicació de l'espectroscòpia de RSE a l'estudi del complex de Cu(II)*. Director: Joan Sola i Casadevall. Treball de recerca. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química, 1997. Exemplar fotocopiats.

- ¹¹⁶ Trinajstić, N. *Tetrahedron Letters*, 1968, vol. 12, p. 1527-32.
- ¹¹⁷ Griffith, E. A. H.; et al. *Acta Cryst*, 1983, vol. C39, p. 331-3.
- ¹¹⁸ Stocker, F. B.; Troester, M. A.; Britton, D.; *Inorg. Chem*, **1996**, vol. 35, 3145-53.
- ¹¹⁹ Wheatley, P. J. *Acta Cryst*, 1953, vol. 6, p. 369-77.
- ¹²⁰ Raper, E. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1989, vol. 155, p. 85-9.
- ¹²¹ Karagiannidis, P. et al. *Polyhedron*, 1990, vol. 9, p. 2833-7.
- ¹²² Karagiannidis, P.; et al. *Acta Cryst*, 1987, vol. C43, p. 1685-8.