



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TÉCNOLÓGICA E
AMBIENTAL-PPGQTA
NÍVEL MESTRADO**

**ESTUDO ESTRUTURAL DE LIGANTES
TIOSEMICARBAZONAS E DE UM COMPLEXO DE
NÍQUEL(II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fernanda Rosi Soares Pederzoli

Rio Grande, RS, Brasil

2011

**ESTUDO ESTRUTURAL DE LIGANTES TIOSSEMICARBAZONAS E
DE UM COMPLEXO DE NÍQUEL(II)**

Por

Fernanda Rosi Soares Pederzoli

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Área de Concentração Química Inorgânica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS) como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química Tecnológica Ambiental**

Orientador: Prof. Dr. Leandro Bresolin

Rio Grande, RS, Brasil

2011

**Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica Ambiental**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação

**ESTUDO ESTRUTURAL DE LIGANTES TIOSSEMICARBAZONAS E
DE UM COMPLEXO DE NÍQUEL(II)**

Elaborada por
Fernanda Rosi Soares Pederzoli

**Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química
Tecnológica Ambiental**

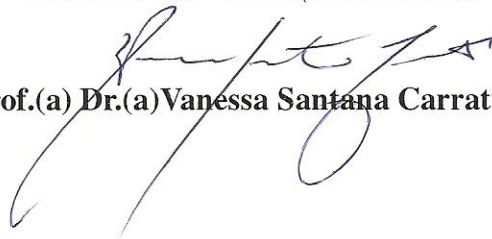
Comissão Examinadora



Prof. Dr. Leandro Bresolin- FURG (presidente)



Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira-UFS



Prof.(a) Dr.(a) Vanessa Santana Carratú- FURG

Rio Grande, 19, de julho 2010.

**Aos meus pais Claudio Fernando
Pederzoli e Telma Rosi Soares
Pederzoli por ajudar a tornar os meus
sonhos realidade.**

**Aos professores Leandro Bresolin
e Adriano Bof de Oliveira pela
dedicação.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Leandro Bresolin pela orientação, compreensão, incentivo e paciência.

Ao professor Dr. Adriano Bof de Oliveira pela colaboração no desenvolvimento e conclusão deste trabalho, muito obrigada.

A professora Dr.(a) Silvana Inês Wolke pelas primeiras aprendizagens .

Aos professores Dr.(a) Vanessa Santana Carratú, Dr. (a) Sabrina Madruga Nobre e Dr. Marcos Alexandre Geleski pela contribuição ao longo do trabalho.

Aos colegas do laboratório de Síntese e Catálise Inorgânica (LSCI), em especial aos ex-colegas Alexandra de Souza Fonseca e Arthur Alaim Bernardes pela ajuda prestada no início do trabalho.

Aos colegas de mestrado da turma de 2009 em especial a Juliane Marques do Santos.

Aos professores do programa de pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental (PPGQTA).

Aos meus maiores incentivadores meus pais Claudio Fernando Pederzolli e Telma Rosi Soares Pederzolli, muito obrigada, está conquista também é de vocês.

As minhas irmãs Claudia Bianca Soares Pederzolli e Paula Catúce Soares Pederzolli por simplesmente estarem ao meu lado.

Muito obrigada as minhas amigas Bianca Barreto Martins e Kelly Fernandes Rodrigues pela **AMIZADE SINCERA E VERDADEIRA.**

Aos professores Dr. Manfredo Hörner (UFSM) e Dr. Johannes Beck (Uni-Bonn) pelas análises de difração de raios X em monocristal.

A UFRGS pela análise elementar dos compostos sintetizados.

A UFS pela análise térmica do complexo de níquel sintetizado neste trabalho.

A FAPERGS pelo auxílio financeiro.

Ao Reuni e a Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

ESTUDO ESTRUTURAL DE LIGANTES TIOSSEMICARBAZONAS E SEUS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II)

AUTORA: Fernanda Rosi Soares Pederzoli

ORIENTADOR: Leandro Bresolin

Rio Grande, 19 de julho de 2011.

O presente trabalho traz a determinação da estrutura dos compostos 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, sendo a obtenção e síntese do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona já é conhecida e publicada, 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona e do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato-(piridina) de níquel II [Ni(5-Br-SalTSC)py] caracterizados por análise espectroscópicas na região do infravermelho e ultravioleta-visível sendo que, no complexo também realizou-se a análise termogravimétrica. Obteve-se a estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona que apresenta moléculas de acetonitrila como solvato de cristalização. O composto cristalizou em um sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial C_2/c . A cela elementar apresenta constantes $a = 20,017(4)\text{Å}$, $b = 12,352(2)\text{Å}$ e $c = 13,190(5)\text{Å}$ e $\beta = 129,258(2)^\circ$. Na cela elementar estão presentes oito fórmulas elementares ($Z=8$). O índice de discordância para $I > 2\sigma(I)$ é igual a $R_1 = 0,0392$ e $wR_2 = 0,1036$ e para todos os dados $R_1 = 0,0522$ e $wR_2 = 0,1036$. Ainda sobre a estrutura deste composto cabe ressaltar que esta apresenta diversas interações intermoleculares entre as destacam-se $N-H \cdots S$ e as $N-H \cdots O$, onde as moléculas do composto formam uma rede polimérica planar. Também obteve-se a estrutura cristalina/ molecular do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato-(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py] que apresenta geometria quadrado planar distorcida, e cristalizou em um sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, $Z=4$ $a = 12,2448(4)\text{Å}$, $b = 4,11340(10)\text{Å}$ e $c = 31,1340(11)\text{Å}$ e $\gamma = 112,470(10)^\circ$. O índice de discordâncias para $I > 2\sigma(I)$ igual $R_1 = 0,0232$ e $wR_2 = 0,0507$ e para todos os dados $R_1 = 0,0336$ e $wR_2 = 0,0555$. O complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] apresenta ligações de hidrogênio do tipo $N-H \cdots N$ e $C-H \cdots S$ que resultam em um polímero de coordenação.

Palavras Chaves: tiossemicarbazonas; compostos de coordenação; ligações de hidrogênio.

ABSTRACT

STRUCTURAL STUDY OF LIGANDS THIOSEMICARBAZONES AND OF ONE COMPLEX OF NICKEL (II)

AUTHOR: Fernanda Rosi Soares Pederzoli
ACADEMIC SUPERVISOR: Leandro Bresolin
Rio Grande, July 19, 2011.

The present work brings obtainment of the compounds 5-bromoisatin-3-thiosemicarbazone, 5-bromosalicylaldehydethiosemicarbazone of the complex [Ni(5-BrSalTSC)py] characterized by spectroscopy infrared and spectroscopy ultraviolet-visible in the complex was made analysis thermogravimetric. The structure crystalline/molecular of the compound 5-bromoisatin-3-thiosemicarbazone which present a molecule of acetonitrile of solvate of crystallization. The compound crystallized in a monoclinic system belonging at the space group C_2/c . The unit cell present constant $a = 20,017(4)\text{\AA}$, $b = 12,352(2)\text{\AA}$ e $c = 13,190(5)\text{\AA}$ and $\beta = 129,258(2)^\circ$. In the cell unit are present eight elementaries formulas ($Z=8$). The discordance indexes to $I > 2\sigma(I)$ are equal the $R_1 = 0,0392$ and $wR_2 = 0,1036$ and to all the data $R_1 = 0,0522$ and $wR_2 = 0,1036$. It is important underline which the structure has several interactions intermolecular including the interactions N-H...S and N-H...O in the which the molecules of the compound builds a planar polymer network. The structure - crystalline/molecular of complex 5-bromosalicylaldehydethiosemicarbazone(pyridine) of Nickel (II) was obtained has distorted square planar geometry and crystallized in a monoclinic system, space group $P2_1/c$ and $Z=4$ it has $a = 12,2448(4)\text{\AA}$, $b = 4,11340(10)\text{\AA}$ and $c = 31,1340(11)\text{\AA}$ and $\gamma = 112,6470(10)\text{\AA}$ and the cell unit present discordance indexes to $I > 2\sigma(I)$ equal $R_1 = 0,0232$ e $wR_2 = 0,0507$ and to all the data $R_1 = 0,0336$ and $wR_2 = 0,0555$. The complex [Ni(5-Br-SalTSC)py] present hydrogen bonds N-H...N and C-H...S which result in a coordination polymer.

Keys Words: thiosemicarbazones; coordination compounds; hydrogen bonds.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Phen	1,10-fenantrolina
PPh ₃	Trifenilfosfina
py	Piridina
5-Br-HI ₃ aTSC	5-Bromoisatina-3-tiossemicarbazona
5-Br-H ₂ SalTSC	5-Bromosalicilaldeídotiossemicarbazona
[Ni(5-Br-SalTSC)py]	5-Bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II)
ν	Estiramento
δ	Vibração de deformação angular
HOMO	Orbital ocupado de maior energia
LUMO	Orbital desocupado de menor energia
ϵ	Constante de absorvidade molar
TCLM	Transferência de Carga ligante Metal
λ	Comprimento de onda
Å	Ângstrom (10 ⁻¹⁰ m)
$\alpha \beta \gamma$	Ângulos dos eixos cristalográficos
<i>abc</i>	Eixos cristalográficos
Z	Números de fórmulas elementares por cela
R_I	Índice de discordância
wR	Índice de discordância ponderado
TGA	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Esquema geral de obtenção dos compostos tiossemicarbazonas.....	21
Esquema 2- Representação das formas tautoméricas e aniônica dos compostos tiossemicarbazonas.....	22
Esquema 3- Esquema de síntese do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona realizado por CAMPAIGNE, E., ARCHER, W.L., 1952.....	30
Esquema 4- Esquema da reação de obtenção do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.....	63
Esquema 5- Esquema de reação de obtenção do ligante 5-bromosalicilaldeídotossemicarbazona.....	64
Esquema 6- Esquema de reação de síntese do complexo 5-bromosalicilaldeídotossemicarbazonato(piridina) de níquel(II).....	65
Esquema 7- Mecanismo geral de formação das tiossemicarbazonas.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Classificação dos compostos tiossemicarbazonas em mono e bis tiossemicarbazonas.....	21
Figura 2-	Representação estrutural do composto 1-metilisatina-3-tiossemicarbazonas.....	22
Figura 3-	Representação da formação de quelatos bi/tridentados por ligantes tiossemicarbazonas tanto na forma neutra como aniônica.....	23
Figura 4-	Modos de coordenação dos ligantes tiossemicarbazonas na (a) forma neutra (b) aniônica, (LOBANA, T.S. et al., 2009).....	24
Figura 5-	Representação estrutural dos compostos (a) salicilaldeídotossemicarbazona e (b) isatina-3-tiossemicarbazona.....	25
Figura 6-	Representação dos modos de coordenação dos complexos de níquel (II) na forma de dímeros e trímeros encontrados na literatura para ligantes tiossemicarbazonas (LOBANA, T.S. et al., 2009) e (LATHEEF, L. et al., 2009).....	26
Figura 7-	Representação dos modos de coordenação dos ligantes 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona e 5-bromosalicilaldeídotossemicarbazona em suas formas aniônica e neutra.....	27
Figura 8-	Representação dos modos de coordenação dos ligantes 5-Classificação das ligações de hidrogênio (BRESOLIN, 2003, p.8 apud DSIRAJU, 2001, p.6) segundo parâmetros geométricos (a) doador bifurcado, (b) aceptor bifurcado.....	28
Figura 9-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -hexametiliminotiossemicarbazona-H ₂ Ishexim), (BAIN, G.A. et al., 1996).....	31

Figura 10-	Representação do composto isatina-3-(N ⁴ -etiliossemicarbazona-H ₂ Is4E), (BAIN, G.A. et al., 1996).....	32
Figura 11-	Representação estrutural do composto isatina-3-tiossemicarbazona com suas interações intramoleculares e intermoleculares, (CASAS, J.S. et al.,2000).....	32
Figura 12-	Representação da estrutura do composto 1-(4-metilmorfolina)-5-fluorisatina-3-(N ⁴ -alil-tiossemicarbazona), (KARAH, N. et al., 2007).....	33
Figura 13-	Representação estrutural do composto 1-metilpiperidina-5-fluorisatina-3-(N ⁴ -alil-tiossemicarbazona), (KARAH, N. et al., 2007).....	34
Figura 14-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -benziltiossemicarbazona) apresentando as interações intermoleculares responsáveis pela forma dímera do composto, (FONSECA, et al., 2010).....	34
Figura 15-	Representação do (a) monômero e do (b) trímero proposto para o composto 5-fluorisatina-3-(N ⁴ -benziltiossemicarbazona).....	35
Figura 16-	Representação estrutural do composto 5-metoxisatina-3-(N ⁴ -cicloexiltiossemi-arbazona), (KANDEMIRLI, F. et al.,2009).....	36
Figura 17-	Representação estrutural do composto 5-nitroisatina-3-(N ⁴ -o-toluiltiossemicarbazona), (PERVEZ, et al., 2009)....	37
Figura 18-	Representação estrutural do composto 5-nitroisatina-3-(Z-N ⁴ -hexiltiossemicarbazona), (PERVEZ et al.,2009).....	37
Figura 19-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -fluorfeniltiossemicarbazona), (PERVEZ, et al., 2010)....	38
Figura 20-	Representação estrutural do composto 5-fluormetoxisatina-3-(N ⁴ -5-cloro-2-metilfeniltiossemicarbazona), (PERVEZ, et al., 2010).....	39
Figura 21-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -metoxifeniltiossemicarbazona, (PERVEZ, et al.,2010).....	39
Figura 22-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -3-iodofeniltiossemicarbazona), (PERVEZ, et al.,2010).....	40
Figura 23-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -fluorfeniltiossemicarbazona), (RAMZAN et al., 2010).....	41
Figura 24-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -2-trifluorfeniltiossemicarbazona, (RAMZAN et al., 2010)....	41

Figura 25-	Representação estrutural do composto isatina-3-(N ⁴ -2-trifluormetoxifeniltiossemicarbazona), (RAMZAN et al., 2010).....	42
Figura 26-	Representação estrutural do composto salicilaldeído-2-metiltiossemicarbazona monohidratado (VALDEZ-MARTINEZ, J. et al., 1997).....	43
Figura 27-	Representação estrutural do composto salicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona, (VRDOLJAK, V. et al., 2005).....	44
Figura 28-	Representação estrutural do composto 3-metoxisalicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona, (VRDOLAK, V. et al., 2005).....	44
Figura 29-	Representação estrutural do composto salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona, (SENN, E.B. et al., 2008).....	45
Figura 30-	Representação estrutural do composto 5-nitrosalicilaldeídotiossemicarbazona, (ALHADI et al., 2008).....	46
Figura 31-	Representação estrutural do composto 4-metoxisalicilaldeídotiossemicarbazona, (YU-MEIHAI et al., 2010).....	46
Figura 32-	Representação estrutural do complexo [Ni(PTSC)PPh ₃].CH ₃ Cl, (PRABHAKARAN, R. et al., 2005).....	47
Figura 33-	Representação estrutural do complexo [Ni(PTSC)PPh ₃], (PRABHAKARAN, R. et al., 2005).....	48
Figura 34-	Representação estrutural do complexo [Ni(5-CH ₃ O-HSalTSC)PPh ₃] ⁺ , (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007).....	49
Figura 35-	Representação estrutural do complexo [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh ₃] ⁺ , (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007).....	50
Figura 36-	Representação estrutural do complexo [Ni(5-NO ₂ -HSalTSC)PPh ₃] ⁺ , (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007).....	51
Figura 37-	Representação estrutural do complexo [Ni(5-NO ₂ -SalTSC)PPh ₃], (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007).....	51
Figura 38-	Representação estrutural do complexo de [Ni(L ₂)bipy], (KOLOTOLOV, S.V. et al., 2007).....	52
Figura 39-	Representação estrutural do complexo [NiL ¹ py], (LATHEEF, L., KURUP, M.R.P. et al., 2008).....	53
Figura 40-	Representação estrutural do complexo [NiL ¹ αpic], (LATHEEF, L., KURUP, M.R.P. et al., 2008).....	53

Figura 41-	Representação estrutural do complexo de níquel (II) [NiL ² PPh ₃], (ÜLKÜSEVEN, B. et al.,2008).....	54
Figura 42-	Representação estrutural do complexo de níquel(II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona, (PERES, et al., 2009).....	55
Figura 43-	Representação estrutural do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃], (ÜLKÜSEVEN,B. et al.,2009).....	56
Figura 44-	Representação estrutural do complexo [Ni(L ²)PPh ₃], (ÜLKÜSEVEN, et al., 2009).....	56
Figura 45-	Representação estrutural do complexo [Ni ₂ (Sal-4-heximTSC)Phen], (LATHEEF,L. et al., 2009).....	57
Figura 46-	Representação estrutural do complexo [Ni(stsc-N-Me)PPh ₃], (LOBANA,T.S. et al.,2010).....	58
Figura 47-	Representação estrutural do complexo, [Ni(stsc-N-Me)py], (LOBANA, T.S. et al,2010).....	58
Figura 48-	Representação da estrutura do complexo de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona (BON, V.V. et al., 2010).....	59
Figura 49-	Espectro de infravermelho do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC), (4500-400cm ⁻¹).....	67
Figura 50-	Espectro de infravermelho do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalTSC), (4500-400cm ⁻¹).....	71
Figura 51-	Espectro de infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II), [Ni(5-Br-SalTSC)py], (4500-400cm ⁻¹).....	74
Figura 52-	Espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona em etanol absoluto na faixa de 800-200nm nas concentrações: (a) 1,87x10 ⁻² mmol/L, (b) 9,36x10 ⁻³ mmol/L e (c) 4,68x10 ⁻³ mmol/L.....	79
Figura 53-	Espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona em tetraidrofurano (THF) na faixa de 800-220nm nas concentrações: (a) 1,75x10 ⁻² mmol/L, (b) 8,75x10 ⁻³ mmol/L e (c) 4,38x10 ⁻³ mmol/L.....	82
Figura 54-	Espectro ultravioleta-visível do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II)[Ni(5-Br-SalTSC)py].....	84

Figura 55-	Espectro de ultravioleta-visível: (a) do 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona (8,75x10-3mmol/L), (b) complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) (9,27x10-3mmol/L); (c) acetato de níquel (II) (7,64mmol/L), em THF entre 800-220nm.....	86
Figura 56-	Representação estrutural do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) com elipsóides térmicas de 50%.....	90
Figura 57-	Cela elementar da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) visualizada pelo eixo <i>c</i>	92
Figura 58-	Representação das interações N-H(7)···O e N-H(5)···S do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	93
Figura 59-	Representação das interações intermoleculares C-H(3)···N(5) e N-H(6)···N(5) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	94
Figura 60-	Representação das interações intermoleculares N-H(10)···S···(5)H-N do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	94
Figura 61-	Representação das interações C-H(9)···O e N-H(7)···O do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	95
Figura 62-	Cela elementar da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) vista pelo eixo <i>b</i>	96
Figura 63-	Representação das interações π - π da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	96
Figura 64-	Representação da estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] com elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.....	99
Figura 65-	Representação das interações intramoleculares C-H(3)···O e C-H(13)···O do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	102
Figura 66-	Representação das interações intermoleculares do tipo N-H(1)···N(2) do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	103
Figura 67-	Representação das interações C-H···S do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	104
Figura 68-	Representações das interações N-H(1)···N(2) e C-H(10)···S do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	105

Figura 69-	Representação do polímero de coordenação do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	105
Figura 70-	Vista do eixo <i>b</i> da estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	105
Figura 71-	Análise térmica do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] com as curvas (a) TGA, (b) DTA e (c) derivada de peso (%/°C).....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Comparação das bandas do espectro de infravermelho entre (4500-400cm ⁻¹) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) com o composto isatina-3-tiossemicarbazona (HIsaTSC) (CASAS, J.S. et al, 2000).....	68
Tabela 2-	Comparação das bandas do espectro de infravermelho entre (4500-400cm ⁻¹) do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalTSC) com a literatura (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009).....	72
Tabela 3-	Comparação entre as principais bandas do espectro de infravermelho do Composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalSTC) e do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II), [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	75
Tabela 4-	Comparação das bandas do espectro de infravermelho do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃], (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009).....	76
Tabela 5-	Comparação das bandas do espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) com as bandas do espectro da espectroscopia de ultravioleta-visível do composto isatina-3-tiossemicarbazona (HIsaTSC), (KONSTANTINOVIĆ, S.S. et al, 2007).....	80
Tabela 6-	Comparação das Bandas do Espectro da espectroscopia de ultravioleta-visível do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalTSC) com as bandas do espectro da espectroscopia de ultravioleta-visível do composto na literatura (ÜLKÜSEVEN, B. et al, 2009).....	83

Tabela 7-	Comparação das bandas do espectro de ultravioleta-visível do ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalTC) e do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5Br-SalTSC)py]	85
Tabela 8-	Comparação das bandas de transição do espectro de ultravioleta-visível do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃] (ÜLKÜSEVEN, et al., 2009).....	87
Tabela 9-	Dados da coletas de intensidade e refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	89
Tabela 10-	Comparação dos principais comprimentos de ligação (Å) entre dos compostos 5-bromoisatna-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) e isatina-3-tiossemicarbazona (HIsaTSC), (CASAS, J.S. et al, 2000), com seus respectivos desvios padrões.....	91
Tabela 11-	Dados da coleta de intensidade e refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	97
Tabela 12-	Comparação dos ângulos internos do complexo com seus respectivos desvios padrão [Ni(5-Br-SalTSC)py] com os complexos da literatura [Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃] (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009), [Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃]Cl.EtOH (GARCÍA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007) e [Ni(stc-N-Me)py] (LOBANA, T.S. et al., 2010).....	101
Tabela 13-	Comparação dos principais comprimentos de ligação com seus respectivos desvios padrões dos átomos doadores envolvidos no complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o complexo [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh ₃] (GARCÍA-REYNALDOS,P.X. et al., 2007).....	100
Tabela 14-	Comparação dos comprimentos de ligação do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] , [Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃] (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009) e [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh ₃]Cl.EtOH (GÁRCÍA-REYNALDOS ,P.X. et al., 2007).....	101

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Justificativa.....	28
1.2 Objetivos.....	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
2.1 Tiossemicarbazonas derivadas de isatina.....	30
2.2 Tiossemicarbazonas derivadas de salicilaldeídos.....	43
2.3 Complexos de Níquel (II) com ligantes tiossemicarbazonas derivados de salicilaldeídos.....	47
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	61
3.1 Reagentes.....	61
3.2 Solventes.....	61
3.3 Ponto de Fusão.....	61
3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	62
3.5 Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível.....	62
3.6 Análise Elementar (CHN).....	62
3.7 Análise térmica do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	62
3.8 Difração de raios X em monocristal.....	63
3.9 Síntese dos ligantes tiossemicarbazonas e do complexo.....	63
3.9.1 Síntese do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br- HIsaTSC).....	63

3.9.2 Síntese do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalTSC).....	64
3.9.3 Síntese do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato-(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	65
4 RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	66
4.1 Análise de espectroscopia na região do infravermelho.....	66
4.1.1 Análise de espectroscopia na região do infravermelho do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	66
4.1.2 Análise de espectroscopia na região do infravermelho do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H ₂ SalTSC).....	71
4.1.3 Análise de espectroscopia na região do infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II)[Ni(5-BrSalTSC)py].....	74
4.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	78
4.2.1 Análise de Espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	78
4.2.2 Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona.....	81
4.2.3 Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py].....	84
4.3 Difração de raios X em monocristal.....	88
4.3.1 Análise de difração de raios X em monocristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).....	88
4.3.2 Análise de difração de raios X em monocristal do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II).....	97
4.4 Análise térmica.....	106

4.4.1 Análise térmica do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II).....	106
5 CONCLUSÃO.....	108
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110
7 ANEXOS.....	115
Anexo A- Fotos dos monocristais do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II).....	115
Anexo B- Tabela com os dados de difração de raios X em monocristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.....	117
Anexo C- Tabela com os dados de difração de raios X em monocristal do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II).....	122
Anexo D- 1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate.....	128

1 INTRODUÇÃO

As tiossemicarbazonas são bases Schiff que podem ser classificadas como mono tiossemicarbazona e bis tiossemicarbazona como pode-se ver na **Figura 1**. Essa classe de moléculas é obtida a partir de uma reação de condensação quiomiosseletiva entre um aldeído ou cetona e uma respectiva tiossemicarbazida conforme mostra o **Esquema 1**.

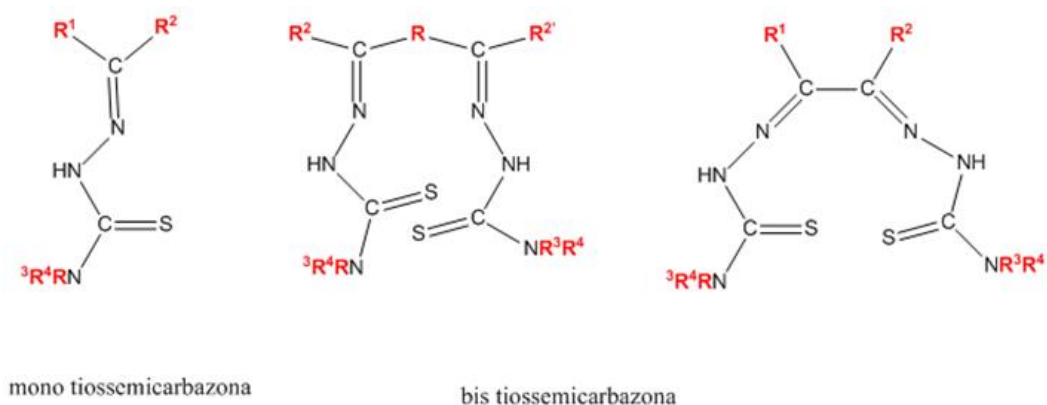
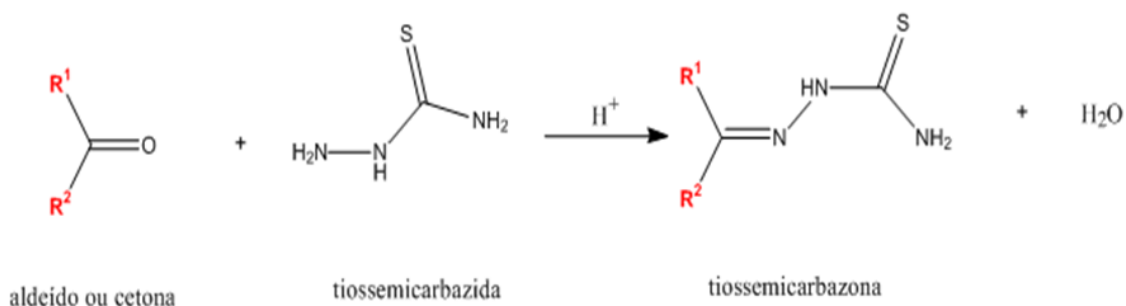


Figura 1- Classificação dos compostos tiossemicarbazonas em mono e bis tiossemicarbazonas.

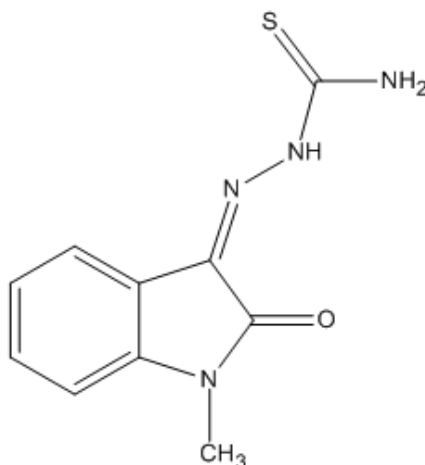
Tendo, como referência a teoria ácido-base de Lewis pode-se afirmar que na preparação das tiossemicarbazonas, os compostos carbonilados (aldeídos e cetonas) atuam como ácido de Lewis, pois são pobres de elétrons e a tiossemicarbazida atua como uma base de Lewis devido ao ataque nucleofílico realizado na carbonila dos aldeídos e cetonas.



Esquema 1 – Esquema Geral de obtenção dos compostos tiossemicarbazonas.

Essa classe de moléculas tem despertado grande interesse devido ao fato destes compostos apresentarem um grande perfil farmacológico o qual cabe ressaltar a 1-metilistatina-3-tiossemicarbazona representada na **Figura 2** que teve sua atividade antiviral

comprovada no ano de 1963, sendo comercializada na Índia no combate ao vírus da varíola (BERALDO, H. et al, 2004). Os compostos tiossemicarbazona ainda tem apresentado atividade antitumoral, antifúngica e antibacteriana (TENÓRIO, R.P. et al, 2005).

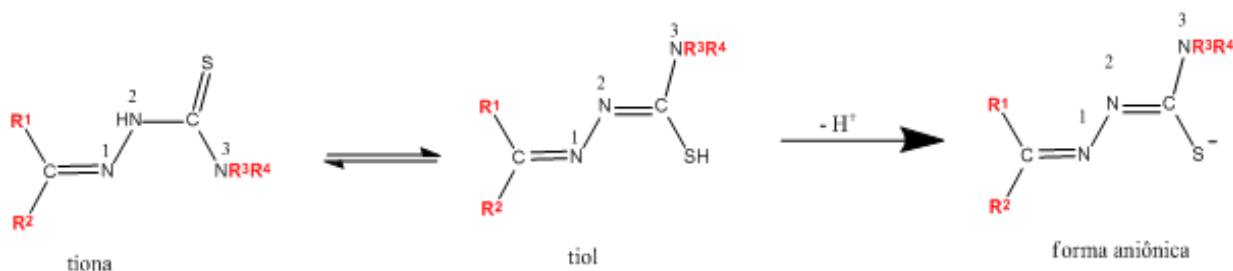


1-metilisatina-3-tiossemicarbazona

Figura 2- Representação estrutural do composto 1-metilisatina-3-tiossemicarbazona.

Segundo alguns autores, a atividade biológica das tiossemicarbazonas é devido ao fato desta classe de compostos apresentarem afinidade pela enzima ribonucleotideo redutase (RR), enzima esta responsável pela duplicação do DNA (BERALDO,H., et al. 2004). Atividade biológica das tiossemicarbazona também é atribuída a capacidade de formar complexos do tipo quelatos, onde as tiossemicarbazonas atuam como ligantes doando pares de elétrons aos íons metálicos (TENÓRIO, R.P. et al., 2005).

Os ligantes tiossemicarbazona apresentam propriedade quelante tanto em sua forma neutra como em sua forma aniônica através da perda do próton do nitrogênio imínico N²H como pode-se ver na **Esquema 2**.



Esquema 2- Representação das formas tautoméricas e aniônica dos compostos tiossemicarbazonas.

As tiossemicarbazonas possuem capacidade de formar quelatos em sua forma neutra devido à capacidade de deslocamento da densidade eletrônica na cadeia tiossemicarbazona que pode ser aumentada pelo substituinte R^1 (LOBANA, T.S. et al, 2009). A capacidade de deslocamento da densidade eletrônica da cadeia tiossemicarbazona dos compostos tiossemicarbazona explica a co-existência de duas formas tautoméricas tiona e tiol como é apresentado no **Esquema 2** (TENÓRIO, R.P. et al., 2005).

A desprotonação do nitrogênio imínico N^2 aumenta a capacidade de coordenação do nitrogênio N^3 , pois a desprotonação do N^2 aumenta a deslocalização da densidade eletrônica em direção a N^3 . As tiossemicarbazonas são quelantes bidentados com coordenação “ N^3,S -doador”, estabilizada pelo formação de um anel pentagonal, no entanto se o substituinte R^1 possuir um heteroátomo (N,O,S ou P) os ligantes tiossemicarbazonas podem atuar como quelante tridentado com coordenação “ N^3,S,X -doador” e em alguns casos podem atuar como “ N^1,N^3,X -doador” estabilizados pela formação de anéis pentagonais e hexagonais encontrados na **Figura 3**.

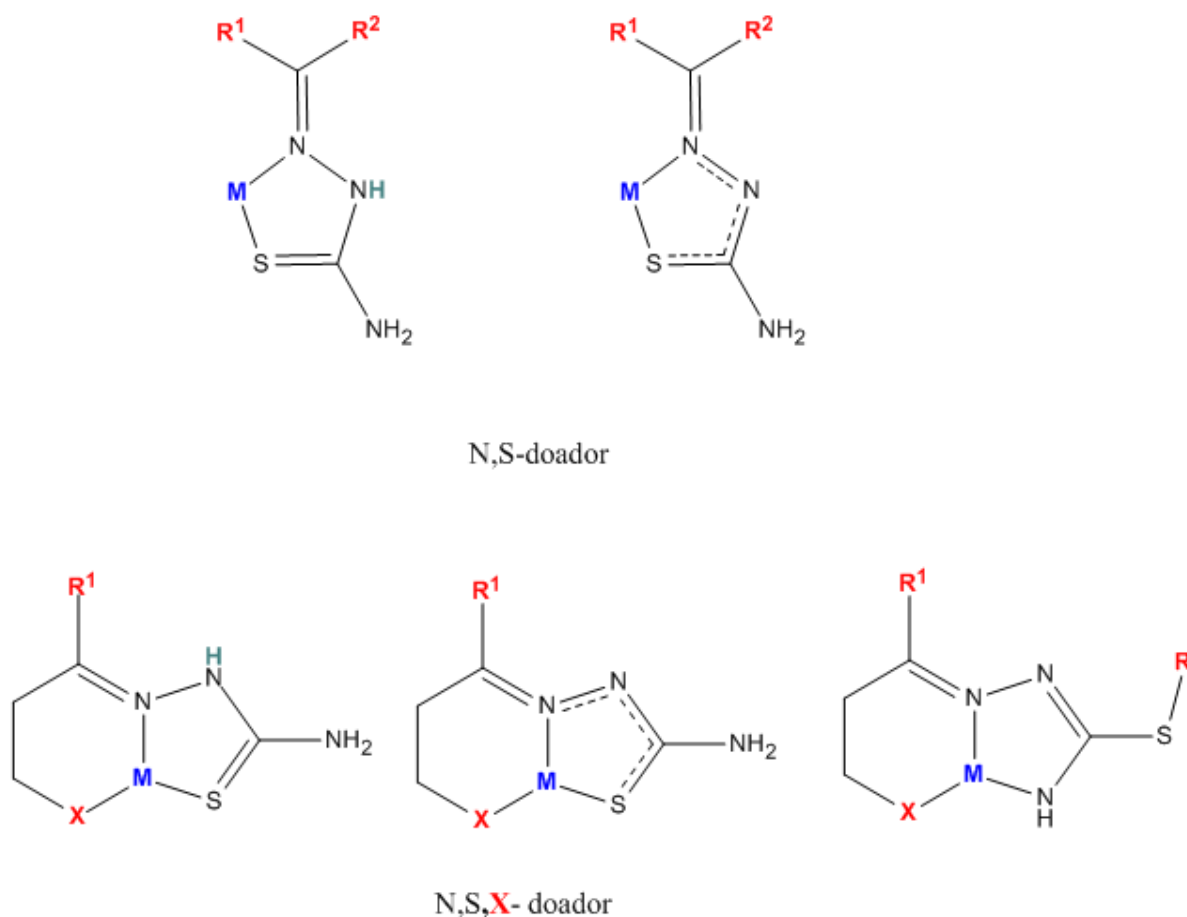
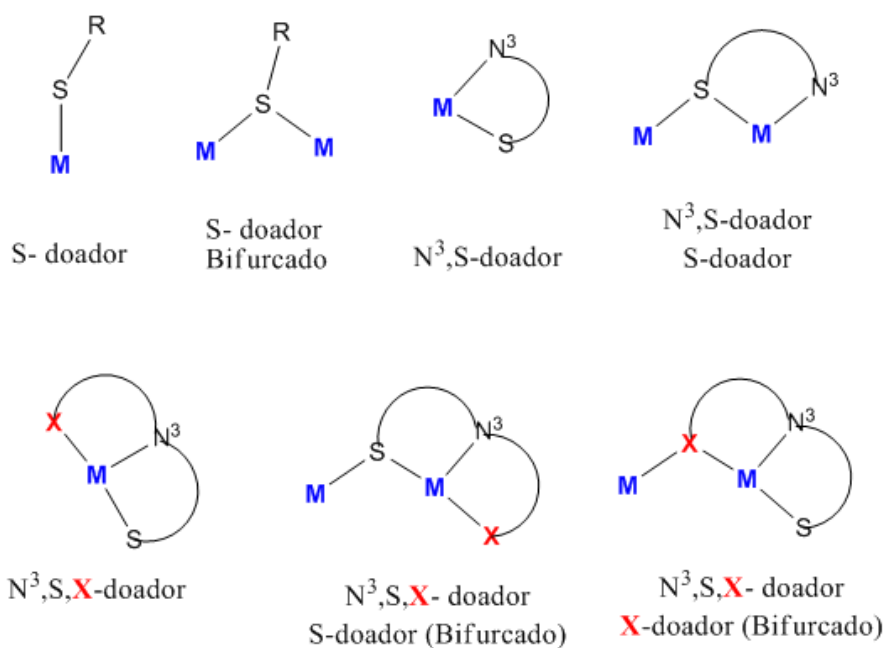


Figura 3- Representação da formação de quelatos bi/ tridentados por ligantes tiossemicarbazonas tanto na forma neutra como aniônica.

Nos ligantes tiossemicarbazonas os modos de coordenação mais comuns para a forma neutra ou aniônica é a formação de quelatos na forma bidentada “N,S-doador” como na forma tridentada e “N,S,O-doador”, formando monômeros e dímeros. Também são citadas na literatura (LOBANA, T.S. et al, 2009), algumas formas de coordenação especiais entre as quais destacam-se a monodentada via o átomo de enxofre da tiocarbonila (“S-doador”) e a coordenação bidentada também via a tiocarbonila onde o átomo de enxofre atua de forma bifurcada coordenando dois centros metálicos formando um dímero, os ligantes tiossemicarbazonas podem apresentar ainda a coordenação tridentada formando um dímero onde o ligante atua como bidentado “N³,S-doador” sobre um dos centros metálicos e monodentado via “S-doador” sobre o segundo centro metálico conforme mostra a **Figura 4**.

(a)



(b)

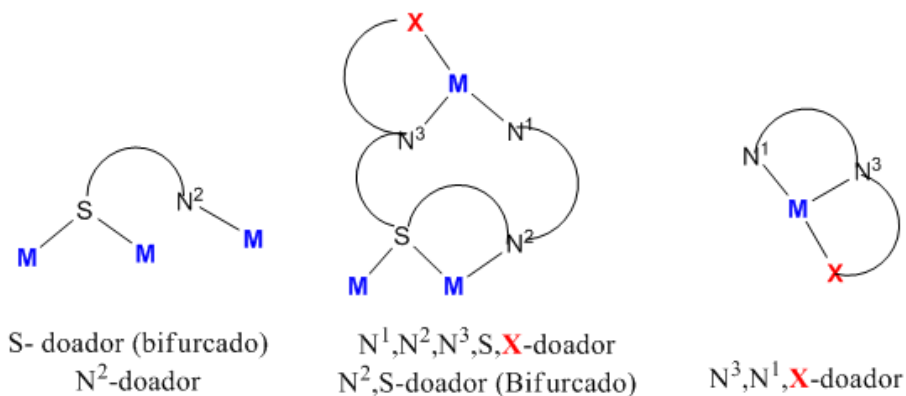


Figura 4- Modos de coordenação dos ligantes tiossemicarbazonas na (a) forma neutra e (b) aniônica, (LOBANA, T.S. et al, 2009).

Ainda dentro do contexto da química de coordenação, os ligantes tiossemicarbazonas têm sido empregados em técnicas analíticas como, por exemplo, polarografia, voltametria, espectrofotometria para determinação de metais em amostras farmacêuticas, biológicas e ambientais (LOBANA, T.S. et al., 2009), na literatura encontra-se estudos da utilização dos ligantes 2-tiofenoaldeído-3-tiossemicarbazona (MALIK, A.K et al, 2007) e 2-tiofenoaldeído-4-fenil-3-tiossemicarbazona na determinação de metais como Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} e Fe^{2+} por cromatografia líquida. Pastas de carbono modificadas com ligantes tiossemicarbazonas foram utilizadas para realizar a especiação de metais, cabe ressaltar que na literatura encontra-se o emprego do ligante salicilaldeidotiossemicarbazona (**Figura 5a**) para determinação de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{3+}$ em presença de Mo^{4+} , em como a utilização de ligantes similares para a determinação Mo^{4+} presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (LOBANA, T.S. et al., 2009), o ligante salicilaldeidotiossemicarbazona também foi utilizado para determinar cobre em amostras de sangue por voltametria (MAHAJAN, R.K. et al., 2005). E o ligante isatina-3-tiossemicarbazona apresenta efetiva ação inibitória da corrosão em ligas de alumínio (**Figura 5b**) (LOBANA, T.S. et al., 2009).

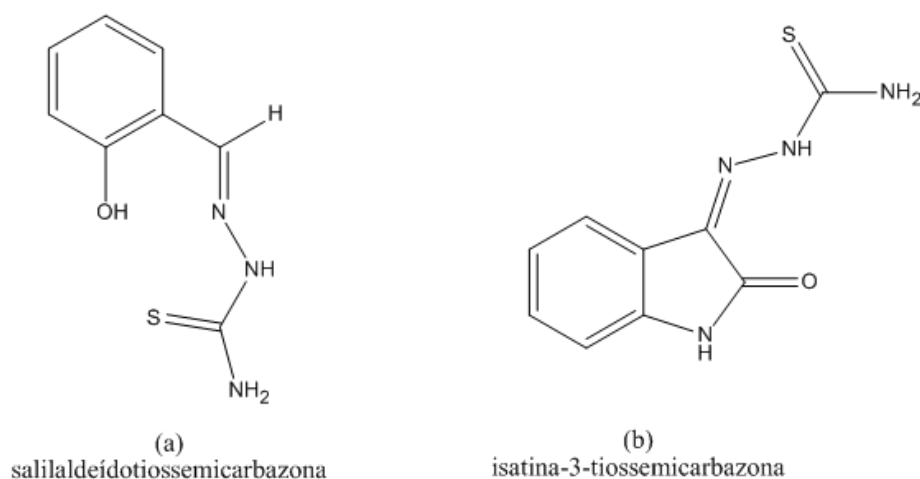


Figura 5- Representação estrutural dos compostos (a) salicilaldeidotiossemicarbazona e (b) isatina-3-tiossemicarbazona.

O foco principal deste trabalho é contribuir para o estudo da química de coordenação dos ligantes tiossemicarbazonas com metais de configuração eletrônica d^8 com especial atenção para o níquel.

O níquel é um metal do bloco d^8 e pode apresentar estado de oxidação (-I) a (+IV), sendo que o estado de oxidação mais comum dos compostos de níquel é (II), a química de coordenação do níquel é similar a química de coordenação do paládio e platina que apresenta

uma grande quantidade de compostos com geometria quadrado-planar, no entanto o níquel apresenta uma química de coordenação muito mais complexa dos que os metais paládio e platina apresentando assim complexos com geometrias octaédricas e tetraédricas, bipirâmides trigonais e pirâmides de base quadrada. Complexos de níquel (II) com geometria octaédrica e tetraédrica podem apresentar propriedades magnéticas, já os complexos quadrado planares são diamagnéticos (LEE, J.D., 1999).

São encontrados na literatura complexos de níquel com ligantes tiossemicarbazonas na forma de dímeros e trímeros com coordenação “N³,S,O- doador” em que os ligantes atuam em suas formas dianiônicas pela perda dos prótons N²-H e OH e a formação dos dímeros e trímeros ocorre pela formação de ponte entre os centros metálicos onde os átomos de S e O atuam como doadores bifurcados (**Figura 6**). Os dímeros encontrados na literatura podem apresentar geometria quadrado planar para ambos os centros metálicos ou geometria distintas (quadrado planar e octaédrica) em um mesmo complexo, um exemplo é o complexo de níquel (II) obtido com o ligante salicilaldeído-4-hexametiliminotiossemicarbazona [Ni₂(Sal-4-heximTSC)₂Phen] (LATHEEF,L. et al., 2009).

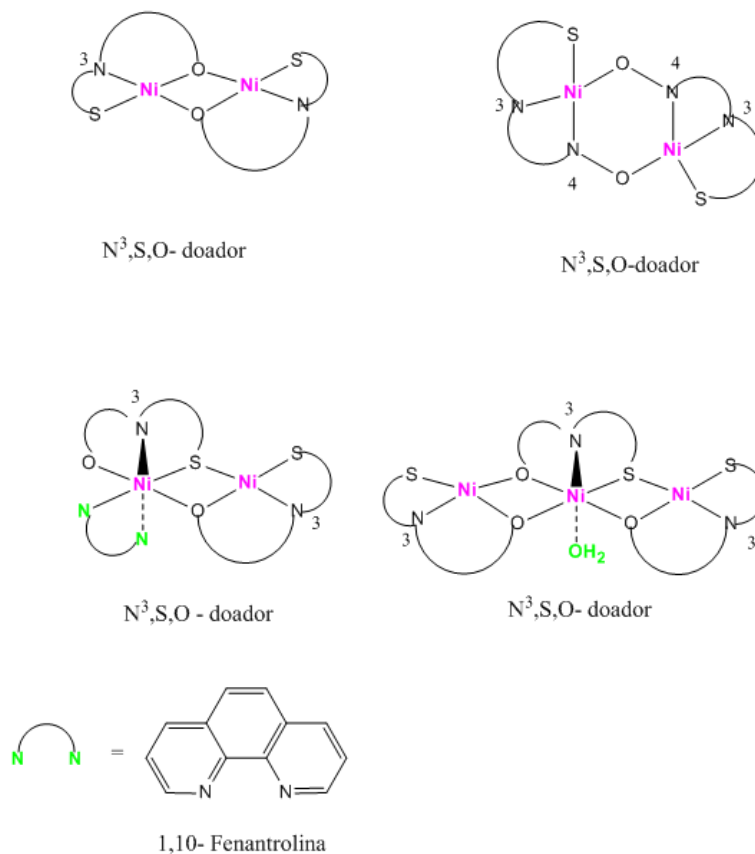


Figura 6- Representação dos modos de coordenação dos complexos de níquel (II) na forma de dímeros e trímeros encontrados na literatura para ligantes tiossemicarbazonas (LOBANA, T.S. et al, 2009) e (LATHEEF,L. et al., 2009)

Para a realização deste trabalho foram sintetizados os ligantes 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona e o 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona que estão representados na

Figura 7 com os seus respectivos modos de coordenação.

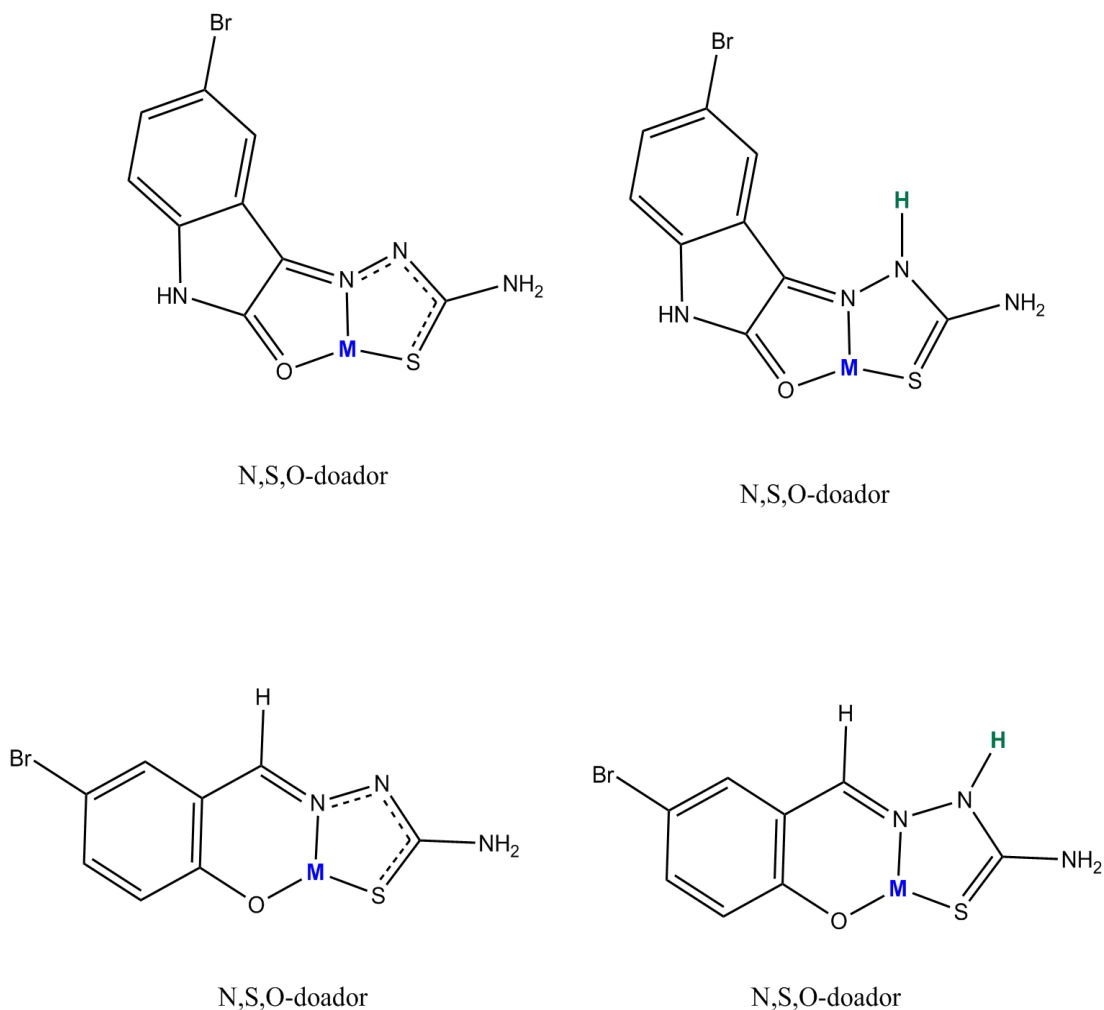


Figura 7 - Representação dos modos de coordenação dos ligantes 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona e 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona em suas formas aniônica e neutra.

Uma característica relevante da química estrutural das tiossemicarbazonas e dos seus complexos envolve a formação de ligações de hidrogênio sendo que estas podem ser intermoleculares e intramoleculares contribuindo assim de maneira significativa para o arranjo supramolecular. A presença de substituintes oxidrilas e halogênios com especial atenção para flúor, cloro e bromo contribuem de maneira significativa para o estabelecimento de ligações de hidrogênio devido à alta polarização das suas ligações.

Na estrutura dos dois ligantes que serão utilizados neste trabalho, observa-se a presença de um substituinte com alta eletronegatividade e polarizabilidade podendo atuar como aceptores bifurcado de hidrogênio contribuindo assim, para o arranjo molecular do

complexo, através do estabelecimento de interações moleculares que podem ser ligações de hidrogênio, como pode ser observado na **Figura 8**.

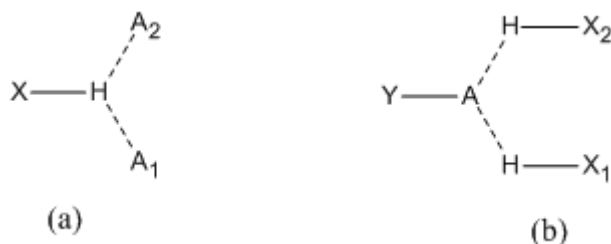


Figura 8 – Classificação das ligações de hidrogênio (BRESOLIN, 2003, p. 8 apud DESIRAJU, 2001, p.6) segundo parâmetros geométricos (a) doador bifurcado, (b) aceitor bifurcado.

1.1 Justificativa

As tiossemicarbazonas constituem uma classe de ligantes que despertam interesse tanto dentro da síntese inorgânica, pois alguns destes ligantes apresentam atividade biológica na forma livre dos ligantes como na forma de quelatos e na química analítica para a determinação quantitativa dos mais variados íons metálicos logo, sintetizar e caracterizar novos ligantes tiossemicarbazonas e seus complexos constitui uma preocupação constante dos químicos de coordenação.

São encontradas na literatura estruturas moleculares/cristalinas de complexos com o ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona com níquel (II), as estruturas foram obtidas com co-ligante trifenilfosfina. O complexo sintetizado com esse ligante neste trabalho; possui uma molécula de piridina como co-ligante em sua estrutura cristalina/molecular. Também ocorre a formação de um polímero de coordenação via ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, o que não é observado nas estruturas contidas na revisão da literatura, com o referido ligante e o íon níquel (II).

O número de estruturas cristalina/molecular de compostos tiossemicarbazonas derivadas de isatinas é grande, no entanto a estrutura da 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona ainda é inédita.

Com base nos aspectos citados acima, justificam a execução deste trabalho.

1.2 Objetivos

Esse trabalho concentra-se na síntese de compostos tiossemicarbazonas e dentro do contexto da química de coordenação com especial atenção à complexação dos ligantes tiossemicarbazonas derivados da 5-bromoisatina e 5-bromosalicilaldeído com o íon níquel, tendo como propósito experimental a obtenção de monocristais que possibilite a determinação estrutural por difração de raios X.

Pode-se dessa forma, enumerar os seguintes aspectos, com relação ao trabalho realizado:

D)-síntese de dois ligantes tiossemicarbazonas com suas respectivas caracterizações espectroscópicas nas regiões do infravermelho e ultra-violeta e visível;

II)-contribuir para o estudo da química de coordenação do íon níquel (II) com ligantes tiossemicarbazona;

II)- determinar a estrutura cristalina/ molecular dos ligantes tiossemicarbazonas e dos respectivos complexos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Encontram-se na literatura vários trabalhos envolvendo os compostos tiossemicarbazonas, nas mais variadas aplicações entre as quais podemos citar a síntese e caracterização estrutural, atividade biológica, aplicação destes como intermediários na preparação de compostos heterocíclicos e na química de coordenação.

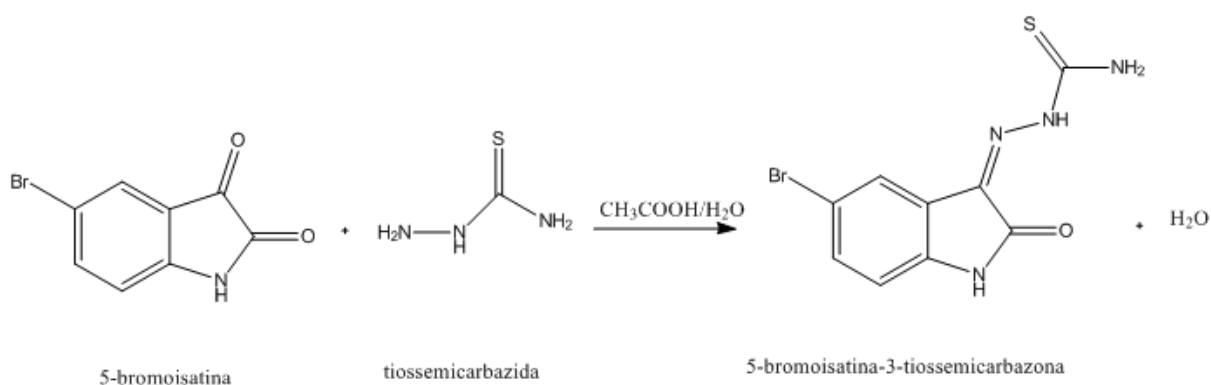
Ressalta-se que o propósito desta revisão não é apresentar cronologicamente todos os trabalhos referentes ao tema em questão. A preocupação principal vincula-se à seleção dos trabalhos mais intimamente relacionados com os objetivos e aspectos experimentais deste trabalho.

Essa revisão bibliográfica encontra-se assim organizada:

- I. Apresentação de estruturas de tiossemicarbazonas derivadas de isatinas e compostos carbonílicos contendo grupos fenólicos (salicilaldeídos).
- II. Apresentação de estruturas de complexos envolvendo íons níquel (II) com ligantes tiossemicarbazonas derivados de salicilaldeídos.

2.1 Tiossemicarbazonas derivados de isatina

No ano de 1952 o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (**Esquema 3**) teve sua síntese publicada por CAMPAIGNE, E. , ARCHER, W.L., 1952, sendo que a metodologia de síntese utilizada neste trabalho a é similar a do autores , que consiste em uma reação de condensação entre os compostos 5-bromoisatina e tiossemicarbazida seguido da eliminação de uma molécula de água.



Esquema 3- Esquema de síntese do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona realizado por CAMPAIGNE, E. , ARCHER, W.L., 1952.

Os compostos isatina-3-(N^4 -hexametiliminotiossemicarbazona- H_2 Ishexim) e isatina-3-(N^4 -etiliossemicarbazona) (H_2 Is4E) tiveram suas estruturas cristalinas/moleculares publicadas por BAIN, G. A. et al., 1996, **Figura 9 e 10**.

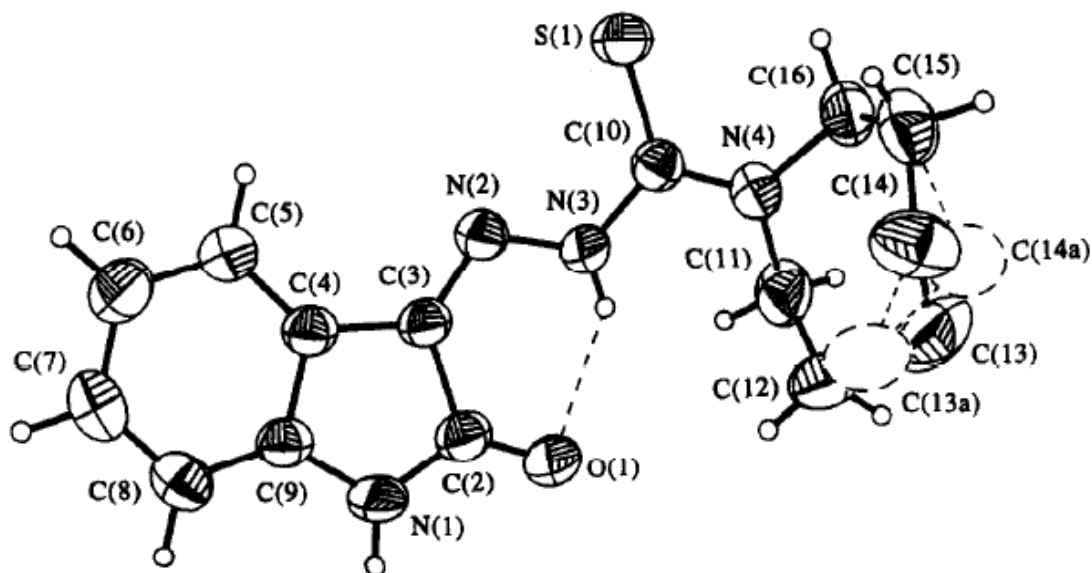


Figura 9- Representação estrutural do composto isatina-3-(N^4 -hexametiliminotiossemicarbazona- H_2 Ishexim), (BAIN, G.A. et al., 1996).

O composto H_2 Ishexim, **Figura 9** apresenta configuração *Z* para as ligações C(3)-N(2) e N(3)-C(10). Observa-se também a presença de uma interação intramolecular do tipo ligação de hidrogênio envolvendo o oxigênio da função amida e o hidrogênio central da função tiossemicarbazona (N(3)-H \cdots O(1)); conforme mostra a **Figura 10**. Essa ligação de hidrogênio também contribui para a estabilização da configuração *Z* da ligação N(3)-C(10), segundo BAIN,G.A., et al,1996.

O composto H_2 Is4E (**Figura 10**) segundo BAIN, G.A, et al., 1996 apresenta configuração *Z* para a ligação dupla C(3)-N(2), estabilizada por interações intermoleculares do tipo N(4)-H \cdots S(1), formando assim dímeros e por interações intramoleculares N(3)-H \cdots O(2). Em relação à ligação N(3)-C(10) o ligante adota configuração *E* que é estabilizada pela interação intramolecular N(4)-H \cdots N(2). Salienta-se ainda que as interações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares não estão representadas na **Figura 10**.

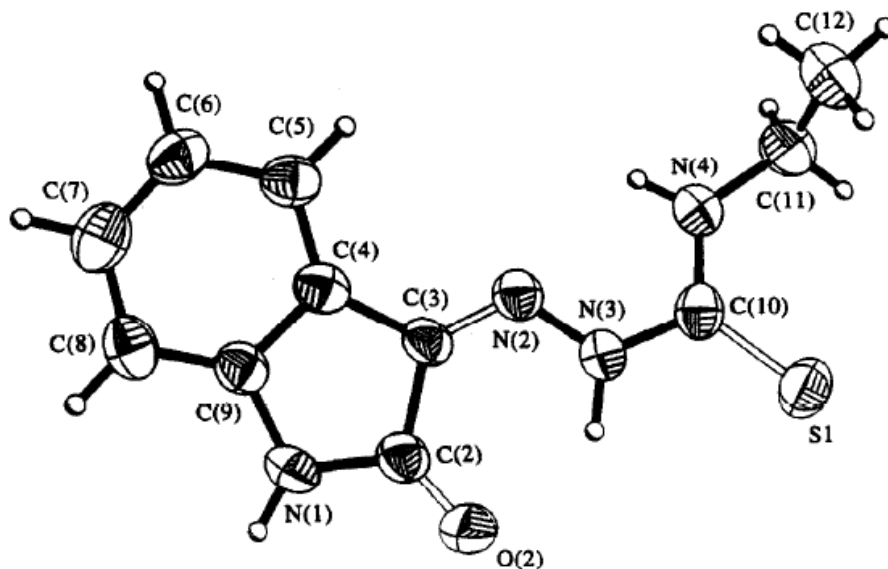


Figura 10- Representação estrutural do composto isatina-3-(N⁴-etiltiossemicarbazona-H₂Is4E), (BAIN, G.A. et al,1996).

O composto isatina-3-tiossemicarbazona teve a sua estrutura determinada por difração de raios X em monocristal por CASAS, J.S. et al., 2000, conforme mostra a **Figura 11**.

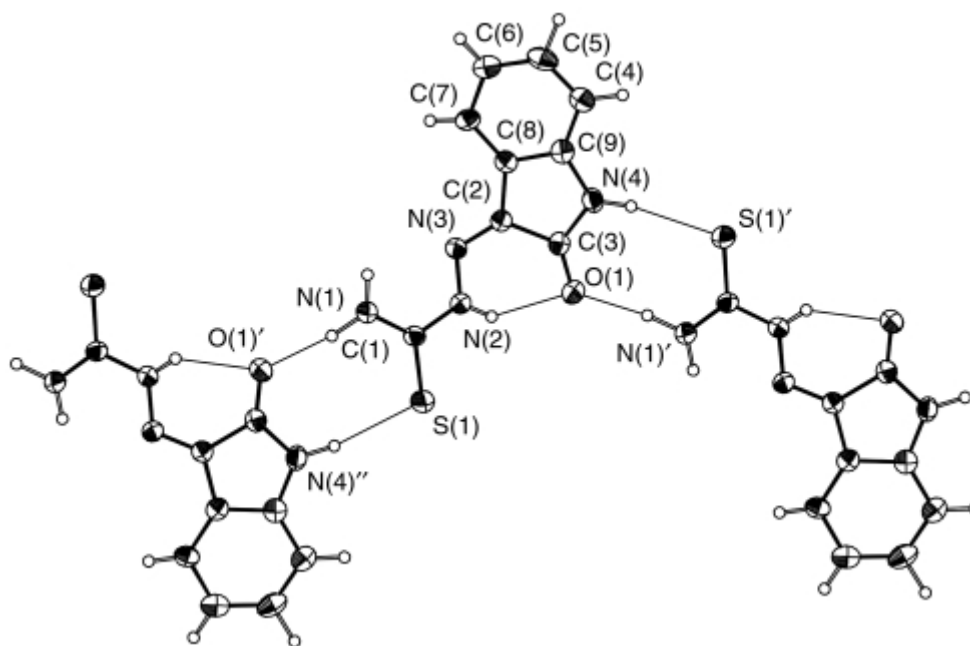


Figura 11- Representação estrutural do composto isatina-3-tiossemicarbazona com suas interações intramoleculares e intermoleculares, (CASAS, J.S. et al., 2000).

A estrutura do composto isatina-3-tiossemicarbazona apresenta-se na forma de uma

rede polimérica planar, devido a presença de interações intermoleculares $N(1)-H\cdots O(1)$ e $N(4)-H\cdots S(1)$ estabilizadas pela formação de um anel de oito membros formando um polímero 1D. Verifica-se também que a carbonila da função amida do grupo isatina atua como um doador bifurcado devido a ocorrência de duas ligações hidrogênio com o hidrogênio da função tioamida terminal e o hidrogênio central da função tiossemicarbazona. Os aspectos estruturais citados acima podem ser vistos na **Figura 11**.

No ano de 2007 as estruturas dos ligantes 1-(4-metilmorfolina)-5-fluorisatina-3-(N^4 -propiltiossemicarbazona) e 1-metilpiperidina-5-fluorisatina-3-(N^4 -propiltiossemicarbazona) por KARAH, N. et al., 2007, (**Figura 12 e 13**).

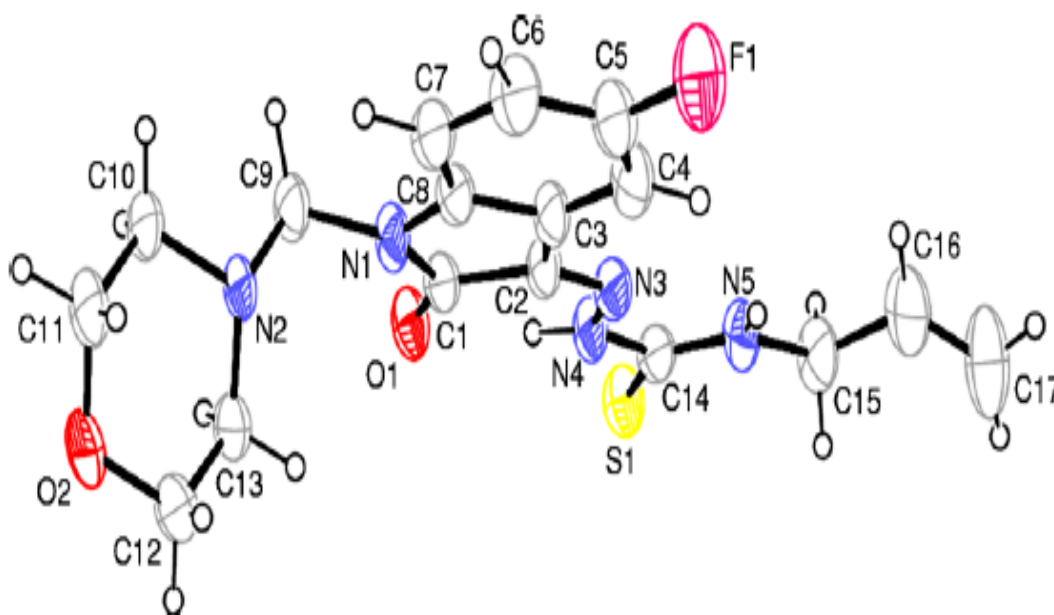


Figura 12- Representação da estrutura do composto 1-(4-metilmorfolina)-5-fluorisatina-3-(N^4 -aliltiossemicarbazona), (KARAH, N. et al., 2007).

Nos dois compostos os fragmentos indol estão próximos da planaridade e são estabilizados por interações intramoleculares do tipo $N-H\cdots O$, $C-H\cdots O$ e $N-H\cdots N$. O composto 1-(4-metilmorfolina)-5-fluorisatina-3-(N^4 -aliltiossemicarbazona) (**Figura 12**) apresenta interações intermoleculares do tipo $C-H\cdots F$ e $C-H\cdots O$ responsável pela formação de dímeros, já o composto 1-metilpiperidina-5-fluorisatina-3-(N^4 -aliltiossemicarbazona) (**Figura 13**) apresenta interações intermoleculares $N-H\cdots S$ que favorece a formação de longas cadeias sobre o eixo c .

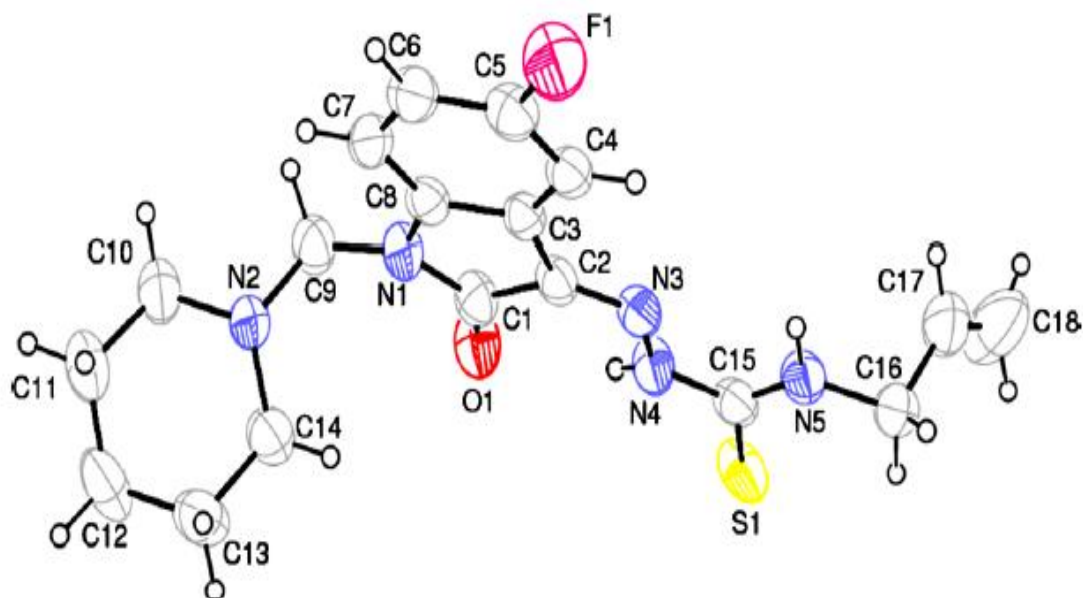


Figura 13- Representação estrutural do composto 1-metilpiperidina-5-fluorisatina-3-(N⁴-aliltiossemicarbazona), (KARAH, N. et al., 2007).

No ano de 2010 foi publicada a estrutura do ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) por análise de difração de raios X em monocristal por FONSECA et al., 2010 (**Figura 14**). O composto possui interações intermoleculares N(18)-H···O(1) que favorecem a formação de um arranjo na forma de dímero conforme mostra a **Figura 14**.

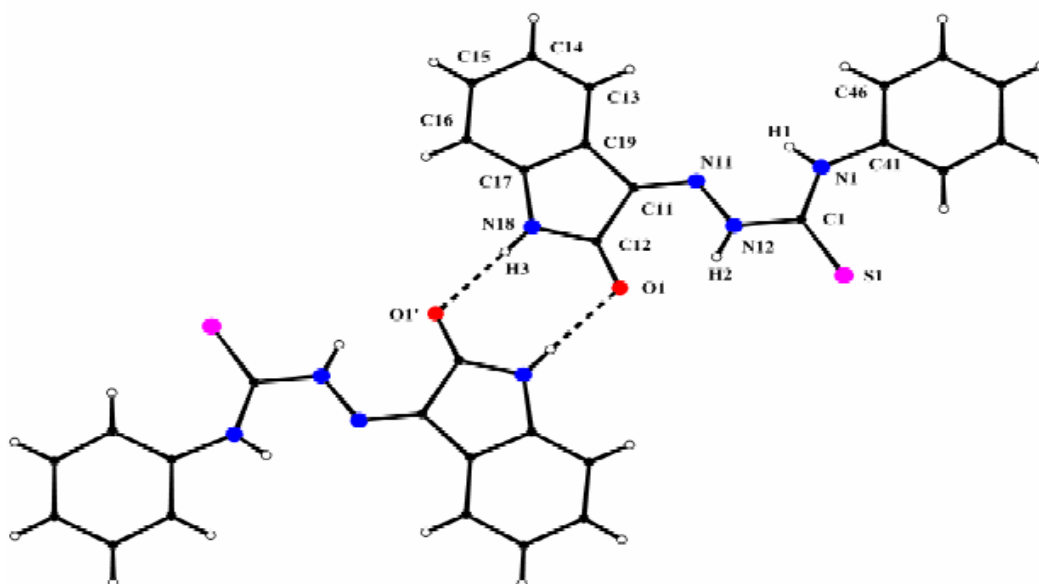


Figura 14- Representação estrutural do composto isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) apresentando as interações intermoleculares responsáveis pela forma dímero do composto, (FONSECA et al., 2010).

O composto 5-fluorisatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) teve duas estruturas propostas por SAGDNIG, S. et al., 2009, através de estudos teóricos computacionais, as duas estruturas propostas estão representadas na **Figura 15**, uma na forma de um monômero e outra na forma de um trímero formado através de interações intermoleculares N(18)-H...S e S(16)···N-H.

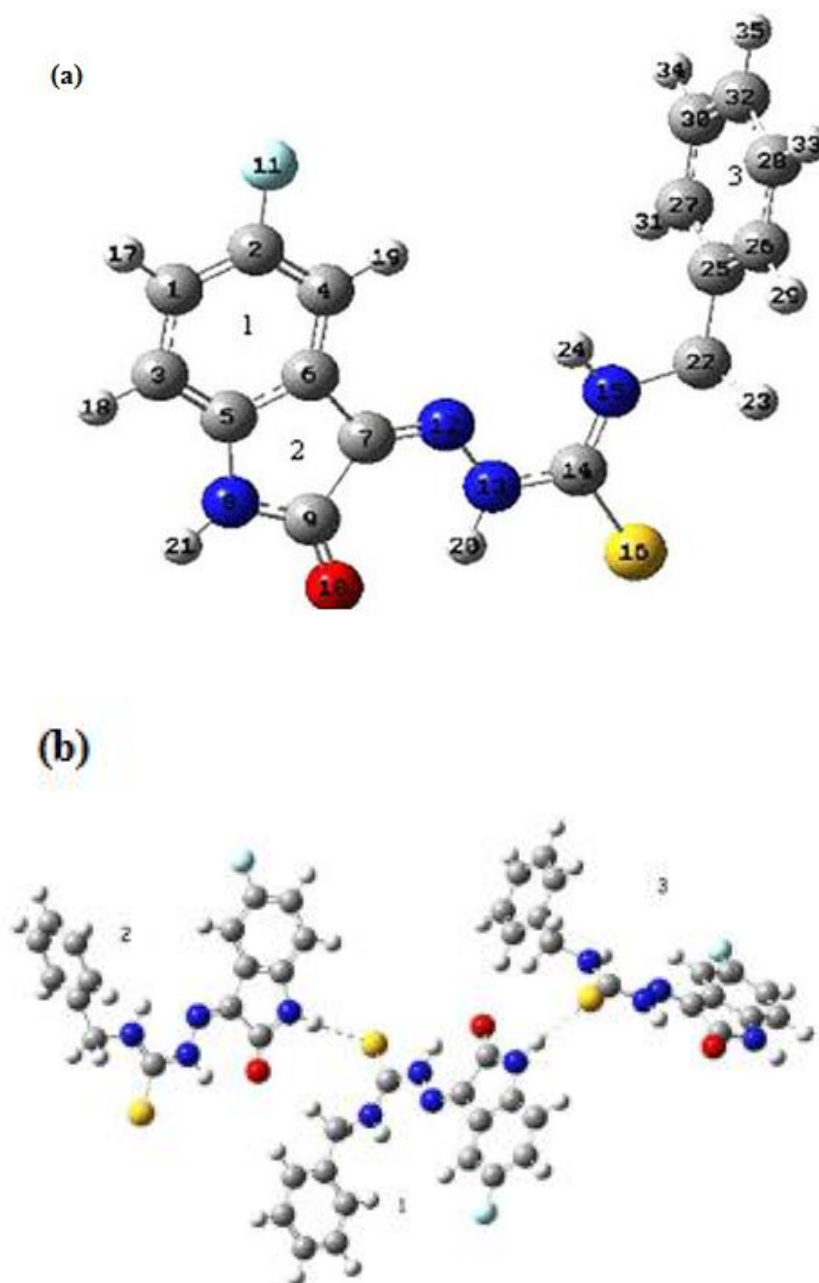


Figura 15- Representação do (a) monômero e do (b) trímero proposto para o composto 5-fluorisatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) por (SAGDNIG, S. et al., 2009).

A determinação da estrutura cristalina/ molecular e estudos teóricos e computacionais do 5-metoxisatina-3-(N⁴-cicloexiltiossemicarbazona) foram realizados por KANDEMIRLI, F. et al., 2009. Os cálculos teóricos em fase gasosa do composto informaram que a forma tautomérica mais estável é a tiona (C=S) que foi confirmada pela análise de difração de raios X, apresentada na **Figura 16**. Outro aspecto importante da estrutura deste composto é a ocorrência de ligação de hidrogênio intramolecular N(3)-H···O(2).

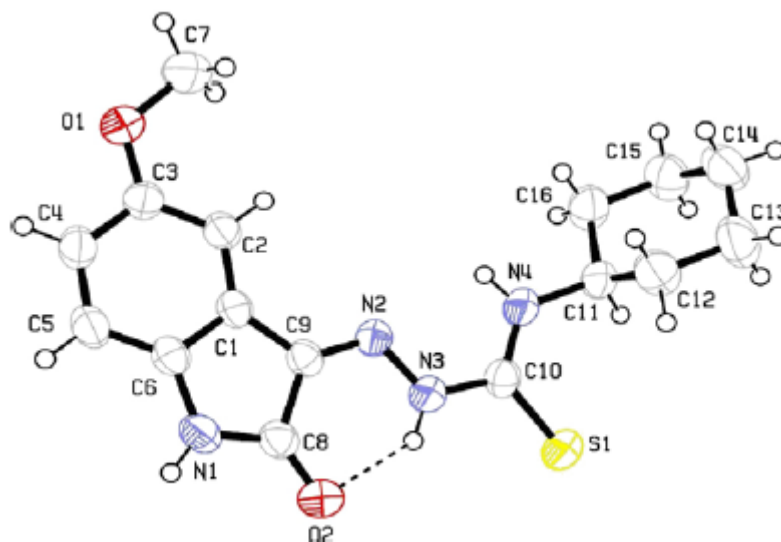


Figura 16- Representação estrutural do composto 5-metoxisatina-3-(N⁴-cicloexiltiossemicarbazona), (KANDEMIRLI, F. et al., 2009).

O 5-nitroisatina-3-(N⁴-o-toluiltiossemicarbazona) teve sua estrutura publicada por PERVEZ, et al.,2009, (**Figura 17**). A estrutura do composto apresenta uma molécula de metanol como solvato e pode ser vista na **Figura 17**. A molécula é estabilizada pela formação de cadeias poliméricas infinitas, N-H···O, O-H···S e C-H···O. O composto também possui interações intramoleculares N-H···O e N-H···N estabilizadas pela formação de anéis hexagonais e pentagonais.

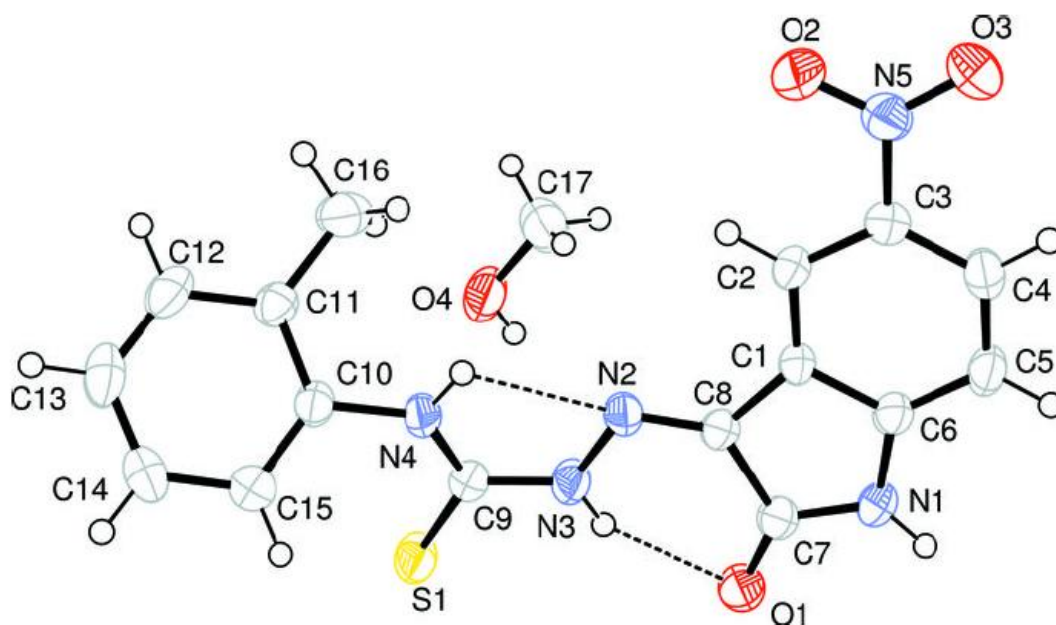


Figura 17- Representação estrutural do composto 5-nitroisatina-3-(N^4 -o-tolultiossemicarzona), (PERVEZ et al.,2009).

A 5-nitroisatina-3-(Z - N^4 -hexiltiossemicarbazona) foi publicada por PERVEZ et al., 2009, (**Figura 18**), onde pode se observar que os átomos de carbono do substituinte terminal encontram-se com problemas de desordem. Observa-se também a presença de interações intramoleculares $N-H\cdots O$, $N-H\cdots N$ e $C-H\cdots S$.

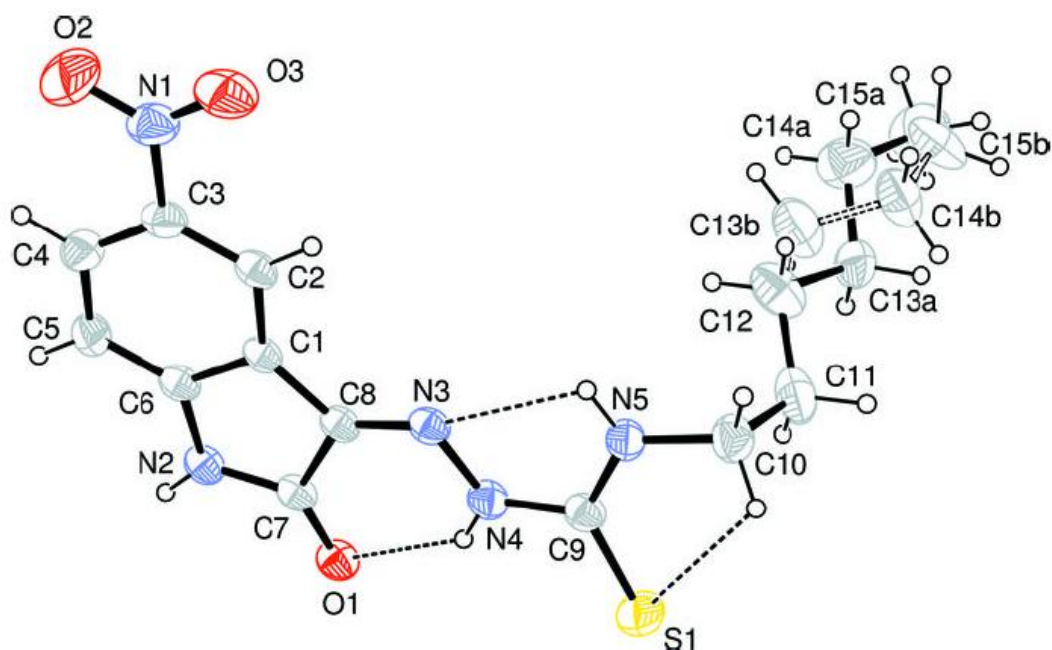


Figura 18- Representação estrutural do composto 5-nitroisatina-3-(Z - N^4 -hexiltiossemicarbazona), (PERVEZ et al.,2009).

No ano de 2010 PERVEZ, et al., publicaram a estrutura do composto isatina-3-(N⁴-2-flúorfeniltiossemicarbazida), (**Figura 19**). A molécula é estabilizada por interações intramoleculares N-H...N, N-H...O, N-H...F e C-H...S que formam anéis pentagonais e hexagonais. Também constitui um fato relevante o hidrogênio da função tioamida terminal atuar como um acceptor bifurcado devido suas interações com o flúor e o nitrogênio da função imina (F...H...N) conforme mostra a **Figura 19**.

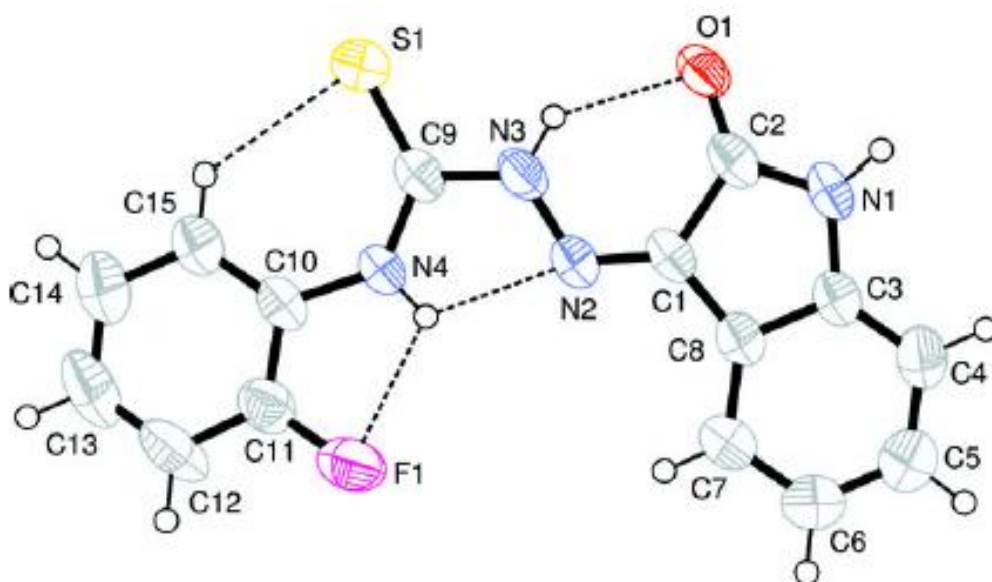


Figura 19- Representação estrutural do composto isatina-3-(N⁴-2-fluorfeniltiossemicarbazona), (PERVEZ et al., 2010).

A unidade assimétrica do ligante 5-fluormetoxisatina-3-(N⁴-5-cloro-2-metilfeniltiossemicarbazona que encontra-se representada na **Figura 20** deste trabalho possui duas moléculas que diferem em suas planaridades e ligações de hidrogênio. Ambas as moléculas apresentam ligações de hidrogênio intramoleculares N-H...N, N-H...O e C-H...S que formam anéis pentagonais e hexagonais e uma delas apresenta ligação de hidrogênio C-H...F. O composto apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares N-H...O, C-H...F, C-H...O e N-H...S que formam uma rede polimérica; segundo afirma PERVEZ et al, 2010.

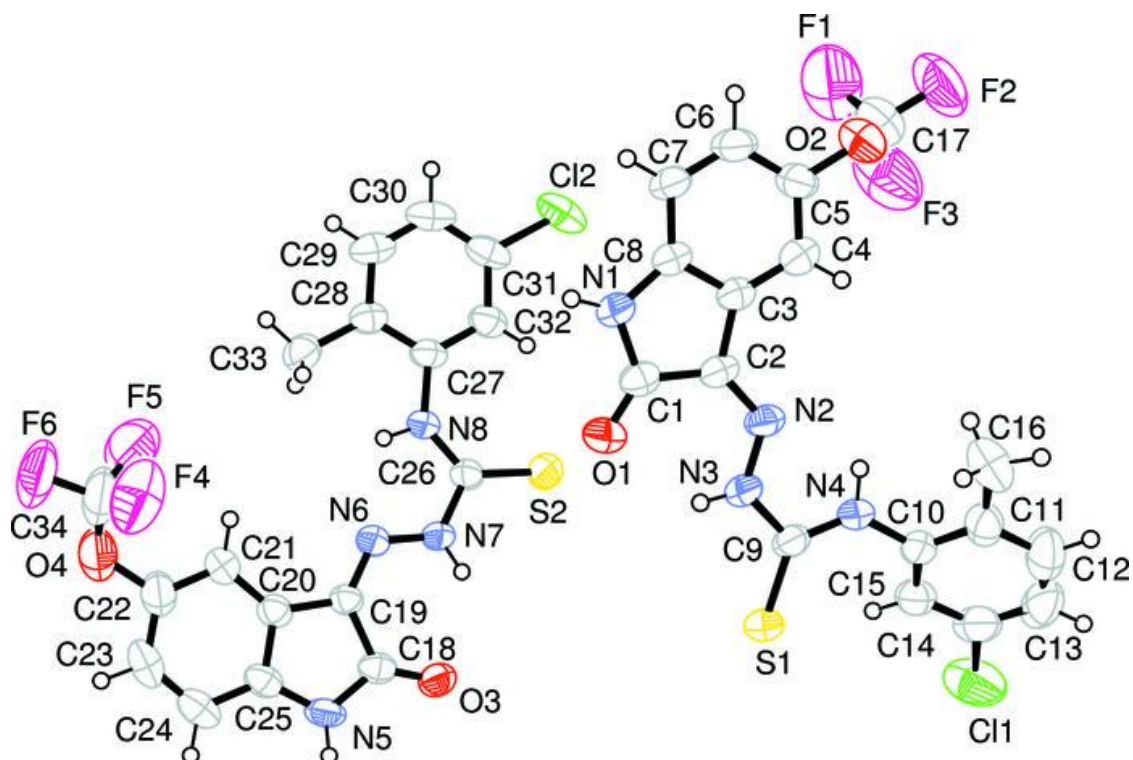


Figura 20- Representação estrutural do composto 5-fluormetoxisatina-3-(N^4 -5-cloro-2-metilfenil-tiossemicarbazona), (PERVEZ et al., 2010).

Ainda no ano de 2010, PERVEZ et al. publicaram a estrutura do composto isatina-3-(N^4 -3-metoxifeniltiossemicarbazida) obtida a partir de análise de difração de raios-X em monocristal, esse apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares N-H \cdots N, N-H \cdots O e C-H \cdots S formando anéis pentagonais e hexagonais respectivamente conforme mostra a **Figura 21**.

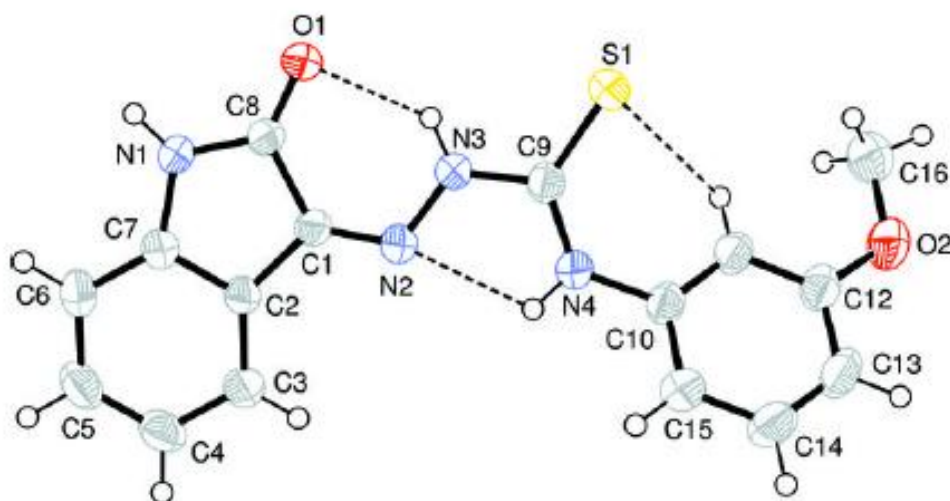


Figura 21- Representação estrutural do composto isatina-3-(N^4 -3-metoxifeniltiossemicarbazona), (PERVEZ et al., 2010).

O composto isatina-3-(N⁴-3-iodofeniltiossemicarbazona) teve sua estrutura elucidada por difração de raios X em monocristal publicada por PERVEZ et al., 2010, (**Figura 22**). As ligações de hidrogênio intramoleculares N-H···N, N-H···O e C-H···S observadas formam anéis pentagonais e hexagonais. As moléculas do ligante apresentam-se na forma de dímeros através de ligações intermoleculares entre N-H···O formando anéis de seis membros.

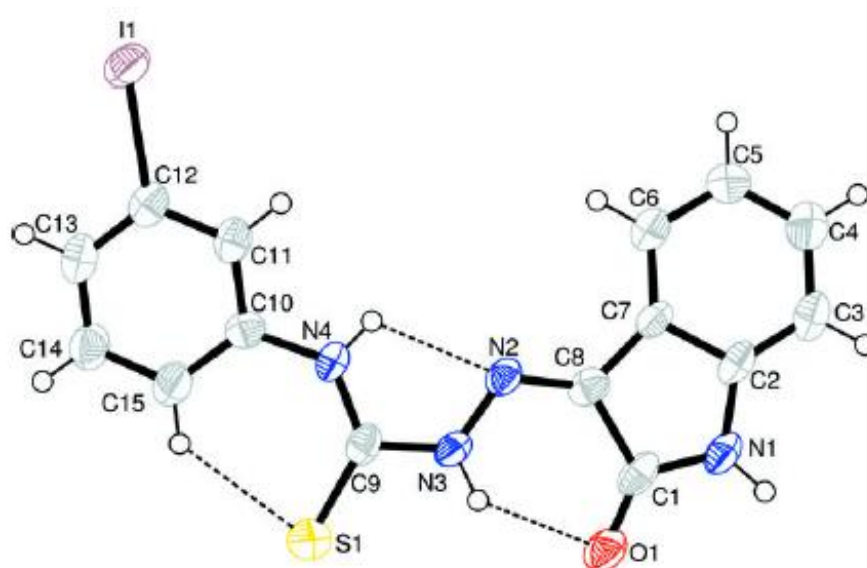


Figura 22- Representação estrutural do composto isatina-3-(N⁴-3-iodofeniltiossemicarbazona), (PERVEZ et al. 2010).

A estrutura cristalina/molecular do composto isatina-3-(N⁴-3-fluorfeniltiossemicarbazona) obtido por (RAMZAN, et al., 2010) apresentada na **Figura 23**, apresenta três moléculas independentes onde o substituinte 3-fluorfenil possui desordem. As três moléculas independentes apresentam interações intramoleculares do tipo N-H···N, N-H···O e C-H···S estabilizadas pela formação de anéis pentagonais e hexagonais. As três moléculas são ligadas através de interações intermoleculares N-H···O, C-H···F e C-H···S formando assim uma rede polimérica, a estrutura ainda é estabilizada por interações π - π . As interações intra e intermoleculares do composto não são apresentadas na **Figura 23**.

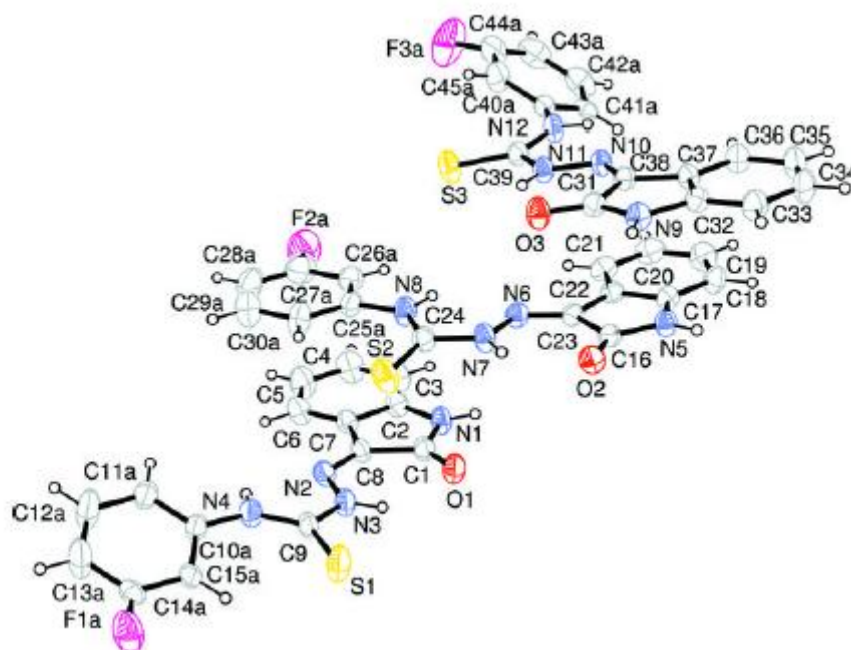


Figura 23- Representação estrutural do composto isatina-3-(N^4 -3-fluorfeniltiossemicarbazona), (RAMZAN et al., 2010).

O composto isatina-3-(N^4 -2-trifluormetilfeniltiossemicarbazona) teve sua estrutura cristalina/molecular publicada por RAMZAN et al, 2010. A estrutura apresenta interações intramoleculares $N-H\cdots N$, $N-H\cdots O$ e $N-H\cdots F$ encontradas na **Figura 24**. Dois átomos de flúor do substituinte 2-trifluórmetil do grupo fenil apresentam desordem. As moléculas do composto formam dímeros através de interações intermoleculares $N-H\cdots O$, estes dímeros são ligados através de interações $N-H\cdots F$, a estrutura apresenta ainda interações do tipo $C=O\cdots\pi$ e π - π , que não são apresentadas na **Figura 24**.

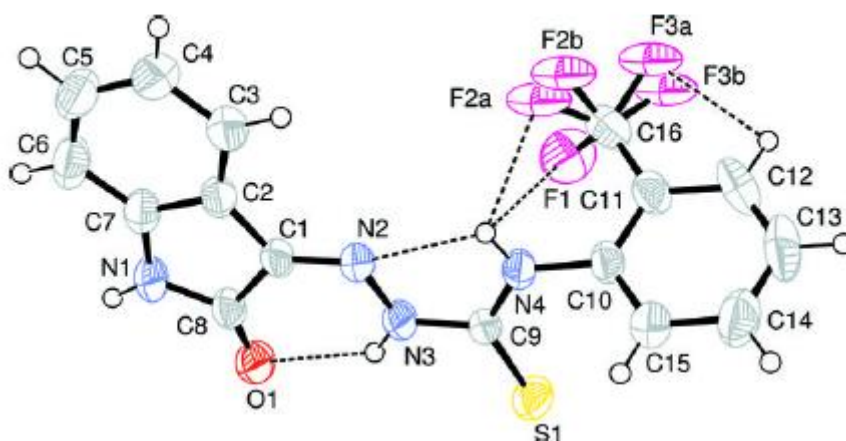


Figura 24- Representação estrutural do composto isatina-3-(N^4 -2-trifluormetilfeniltiossemicarbazona), (RAMZAN et al., 2010).

A estrutura cristalina/molecular do composto isatina-3-(N⁴-2-trifluorometoxifeniltiossemicarbazona) publicada por RAMZAN et al., 2010 apresenta in N-H···N, N-H···O e C-H···S interações intramoleculares apresentadas na **Figura 25**. Há a formação de polímero através de interações intermoleculares do tipo N-H···O, são ainda observadas interações π - π e o grupo trifluorometoxi apresenta desordem.

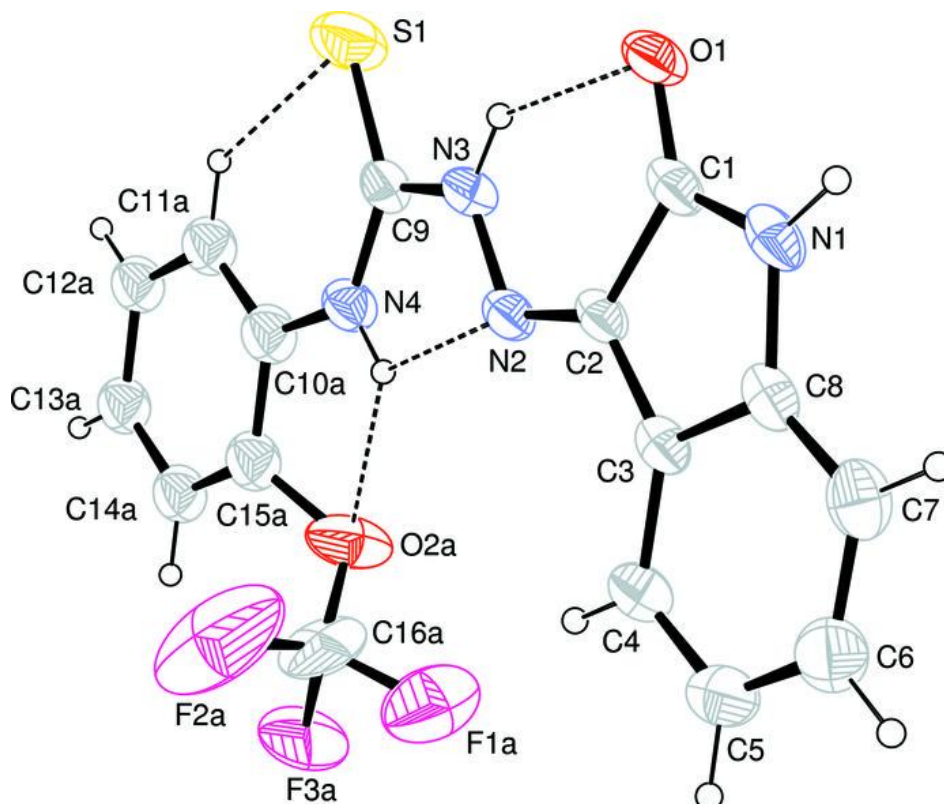


Figura 25- Representação estrutural do composto isatina-3-(N⁴-2-trifluorometoxifeniltiossemicarbazona), (RAMZAN et al., 2010).

2.2 Tiossemicarbazonas derivadas de salicilaldeídos

O salicilaldeído-2-metiltiossemicarbazona foi sintetizado e caracterizado estruturalmente por difração de raios X em monocristal por VÁLDEZ-MARTINEZ, J. et al., 1997, conforme mostra a **Figura 26**. O composto apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares N(3)-H···N(1) estabilizadas pela formação de um anel pentagonal, também apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares entre N(3)-H(3B)···S(1) formando assim dímeros e estes são unidos através de interações com uma molécula de água (H₂O) formando uma estrutura supramolecular bidimensional, sendo que a molécula de água também apresenta interação intermolecular do tipo H-O(2)···H-O(1) com a hidroxila do anel fenólico do composto.

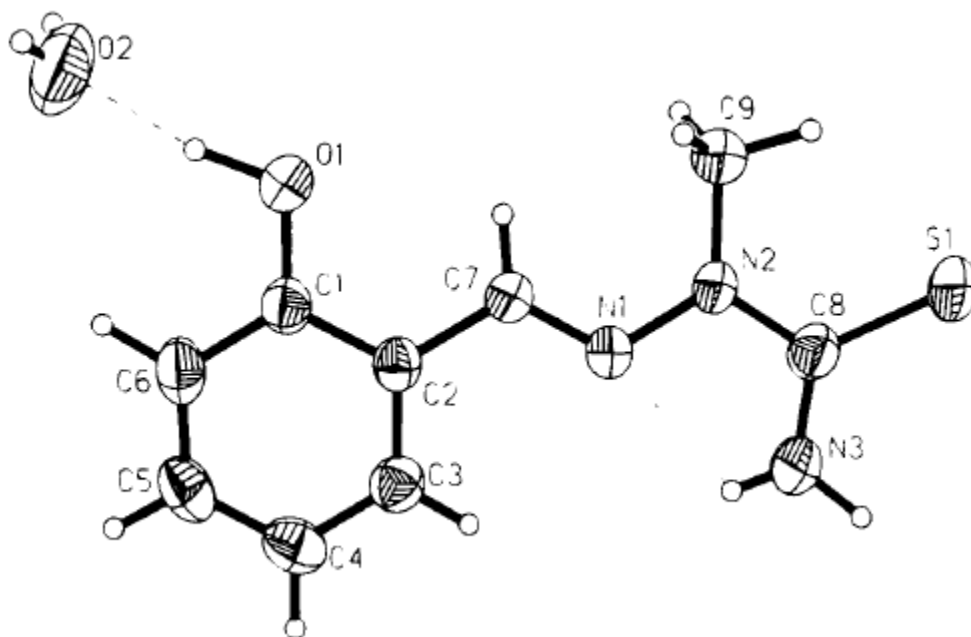


Figura 26- Representação estrutural do composto salicilaldeído-2-metiltiossemicarbazona monohidratado (VÁLDES-MARTINEZ, J. et al., 1997).

Os compostos salicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona e 3-metoxisalicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona tiveram suas estruturas obtidas por difração de raios X em monocristal e publicadas por VRDOLJAK, V. et al., 2005, conforme pode-se ver nas **Figuras 27 e 28** deste trabalho.

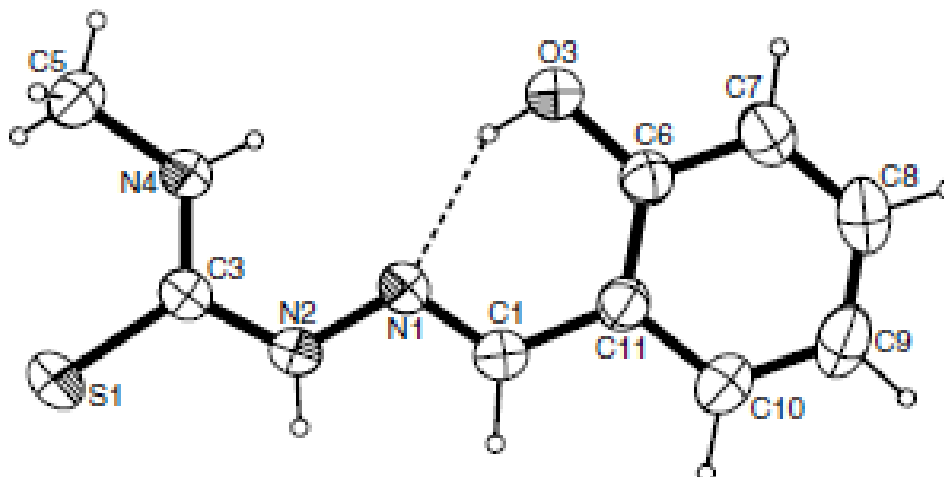


Figura 27- Representação estrutural do composto salicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona, VRDOLJAK, V. et al., 2005).

No salicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona o átomo C6 apresenta conformação *syn* em relação ao átomo N1, esta conformação é estabilizada pela ligação de hidrogênio intramolecular O(3)-H(3)···N(1) que forma um anel hexagonal, também apresenta interações intermoleculares N(2)-H(2)···O(3) que formam cadeias paralelas ao longo do eixo a. Verifica-se também que nos dois compostos existem interações intramoleculares N(4)-H(4)···N(1) que são estabilizadas pela formação de anéis pentagonais.

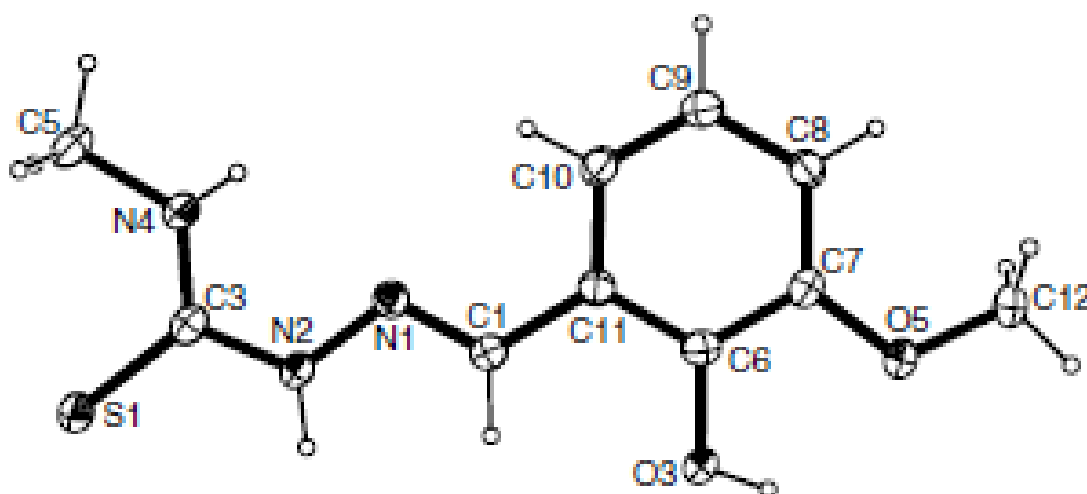


Figura 28- Representação estrutural do composto 3-metoxisalicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona, (VRDOLAK, V. et al., 2005).

O composto 3-metoxisalicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona apresenta conformação *anti*, não havendo assim ligação de hidrogênio intramolecular entre O(3)-H(3)···N(1), no

entanto há ligação de hidrogênio intramolecular O(3)-H(3)···O(5). O 3-metoxisalicilaldeído-4-metiltiossemicarbazona apresenta-se de forma dímica devido ao fato de apresentar interações intermoleculares O(3)-(3)···S(1) e N(2)-H(2)···O(3).

O salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona foi sintetizada e caracterizada por difração de raios X em monocristal por SENNA, E.B. et al., 2008, conforme mostra a **Figura 29**. Existem três moléculas de composto cristalizadas por cela unitária, a tiocarbonila apresenta-se em sua forma tautomérica de tiona (C=S) e N(3) apresenta configuração *E* em relação a ligação N(2)-C(7). O ligante apresenta interações intramoleculares N(1)-H···N(3) e O(1)-H···N(3) e ligações intermoleculares N(2)-H···S(3), N(5)-H···S(2) e N(8)-H(8)···S(1) que estabilizam a conformação da função tiossemicarbazona.

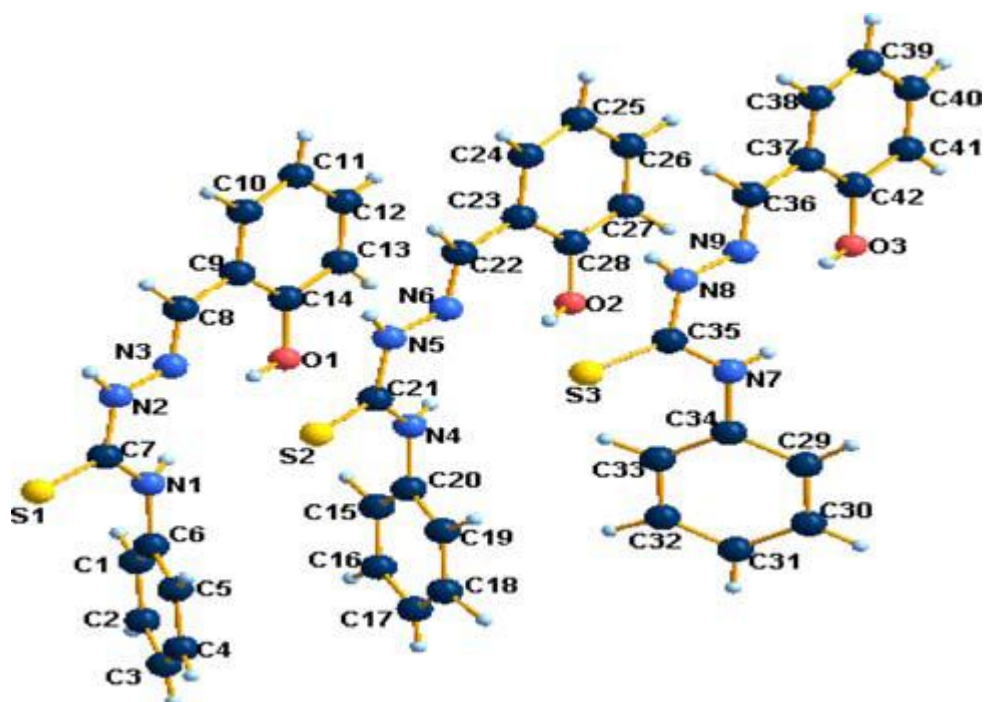


Figura 29- Representação estrutural do composto salicilaldeído -4-feniltiossemicarbazona, (SENNA, E.B. et al., 2008).

O ligante 5-nitrosalicilaldeidotiossemicarbazona teve sua estrutura publicada por ALHADI et al, 2008, que encontra-se representada na **Figura 30** deste trabalho, a molécula é planar e forma uma rede tridimensional através das interações intermoleculares do tipo O-H···S, N-H···S e N-H···O.

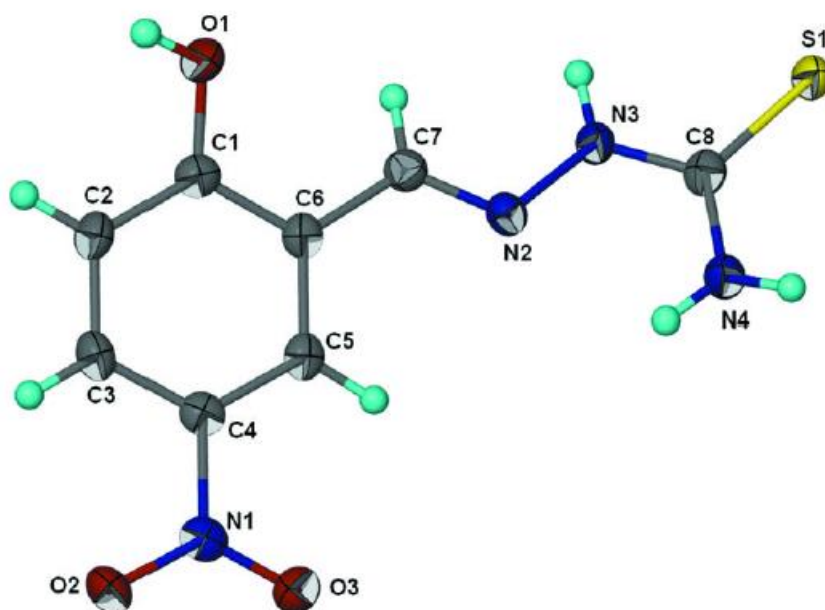


Figura 30- Representação estrutural do composto 5-nitrosalicylaldehydotiossemicarbazona, (ALHADI et al, 2008).

O composto 4-metoxisalicylaldehydotiossemicarbazona teve sua estrutura obtida por difração de raios X em monocristal publicada por YU-MEI HAO et al., 2010 conforme mostra a **Figura 31**. A molécula adota configuração *trans* em relação à ligação C=N (azometina). A ligação de hidrogênio intramolecular O-H...N viabiliza a formação de um anel hexagonal estável e observa-se ainda interações intermoleculares que formam uma rede tridimensional do tipo N-H...O e N-H...S.

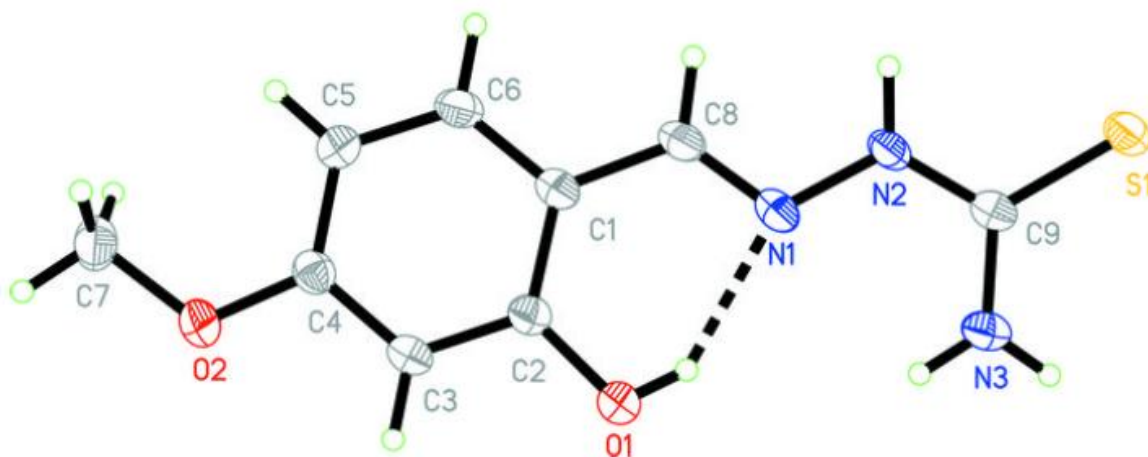


Figura 31- Representação estrutural do composto 4-metoxisalicylaldehydotiossemicarbazona, (YU-MEI HAO et al., 2010).

2.3 Complexos de níquel (II) com ligantes tiossemicarbazonas derivados de salicilaldeídos

Em 2005 foram publicadas duas estruturas cristalinas/moleculares de complexos de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona que estão representadas nas **Figuras 32 e 33** (PRABHAKARAN, R. et al., 2005). As duas estruturas são neutras e o ligante atua de forma tridentada “N,S,O-doador” formando anéis pentagonais e hexagonais. O ligante tiossemicarbazona coordena-se ao íon níquel (II) de forma dianiônica, pois a função fenol e a cadeia tiossemicarbazona estão desprotonadas. O número de coordenação quatro do íon níquel (II) é satisfeito através da presença de uma molécula do co-ligante trifenilfosfina que coordena-se de maneira monodentada através do átomo de fósforo. Na **Figura 32** observa-se também a presença de uma molécula de cloreto de metila que constitui um solvato de cristalização.

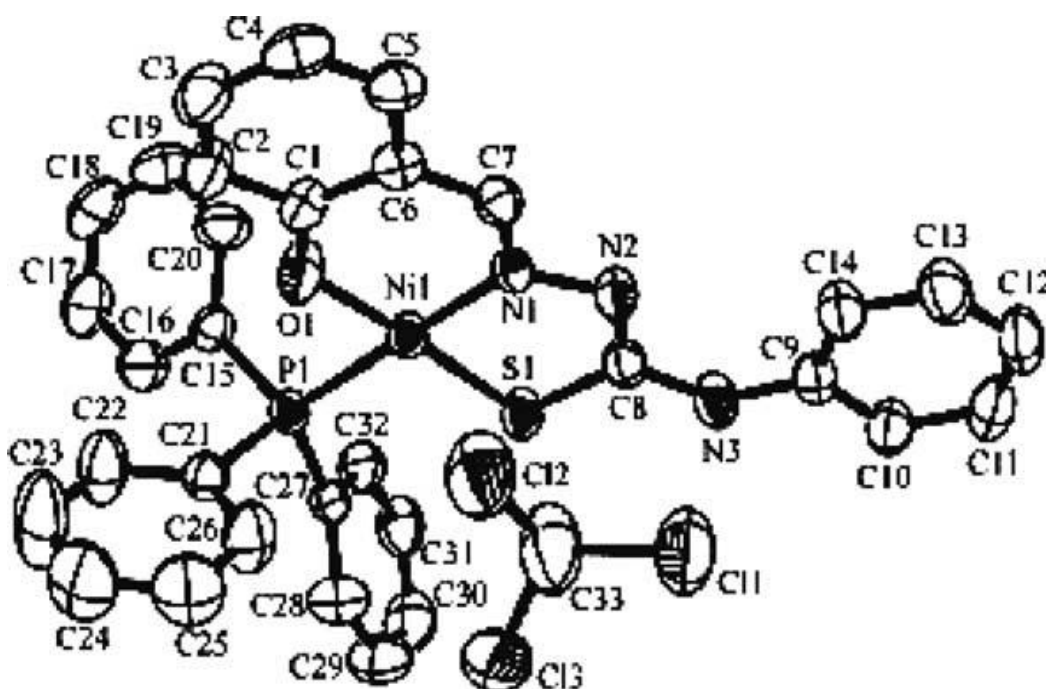


Figura 32- Representação estrutural do complexo $[Ni(PTSC)PPh_3] \cdot CH_3Cl$, (PRABHAKARAN, R. et al., 2005)

Já o segundo complexo de fórmula molecular $[Ni(PTSC)PPh_3]$ possui uma geometria quadrado planar distorcida que esta representada na **Figura 33**. Onde novamente podemos ver o modo de coordenação quelante tridentado “N,S,O-doador”, dianiônico do ligante derivado do aldeído salicílico. Também nesta molécula temos a presença do co-ligante trifenilfosfina.

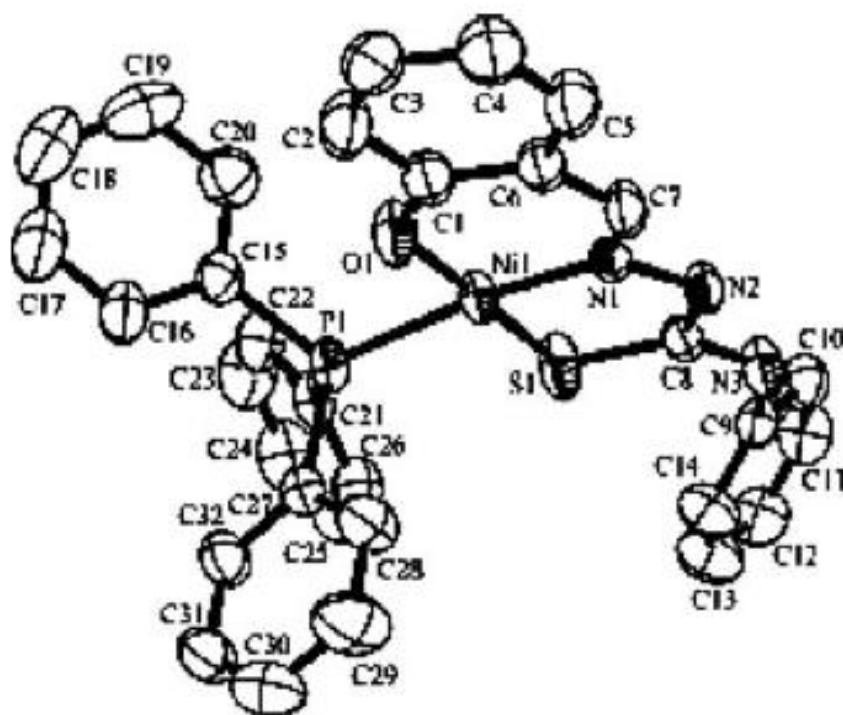


Figura 33- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(\text{PTSC})\text{PPh}_3]$, (PRABHAKARAN, R. et al., 2005).

Estruturas obtidas por difração de raios X de complexos de níquel (II) como os ligantes 5-metóxisalicilaldeído-tiossemicarbazona, 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona e 5-nitrosalicilaldeído-tiossemicarbazona publicada por GÁRCIA-REYNALDOS, P.X., et al., 2007, estão representadas nas **Figuras 34, 35, 36 e 37**.

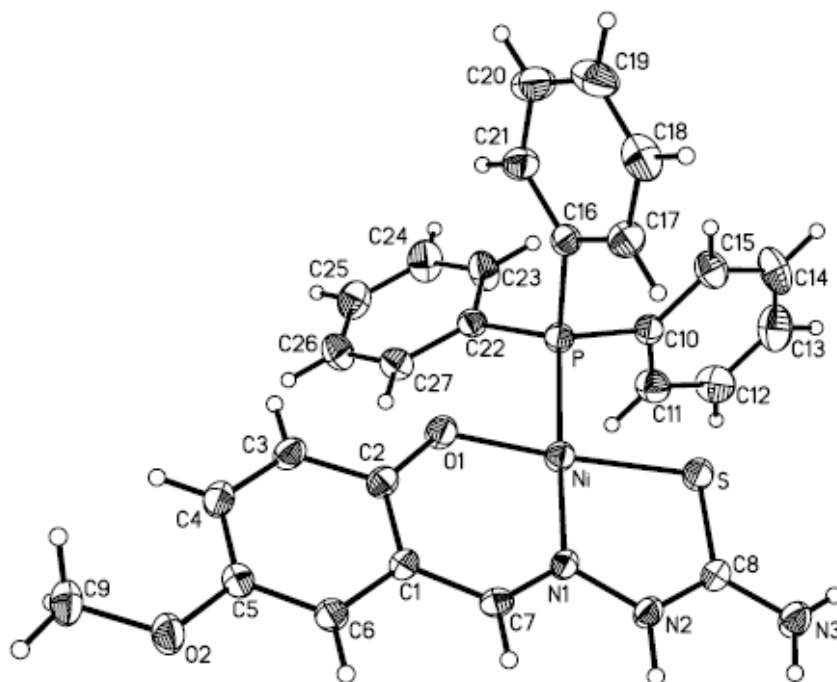


Figura 34- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(5\text{-CH}_3\text{O-HSal TSC})\text{PPh}_3]^+$, (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al.,2007).

Todos os complexos obtidos por (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al.,2007), o átomo de níquel apresenta estado de oxidação +2; número de coordenação 4 e geometria quadrado planar distorcida, os ligante apresentam coordenação tridentada “N,S,O- doador”. A formação de anéis pentagonais e hexagonais contribuem de maneira significativa para a estabilidade molecular. As esferas de coordenação são completadas pela presença do co-ligante trifenilfosfina. Já os complexos de níquel (II) que estão representados nas **Figuras 34, 35 e 36** apresentam uma particularidade referente à desprotonação dos ligantes, pois, observa-se que a apenas a função fenol foi desprotonada, ou seja, os ligantes atuam como monoaniônicos gerando complexos catiônicos que possuem como contra-íon o íon cloreto (Cl^-).

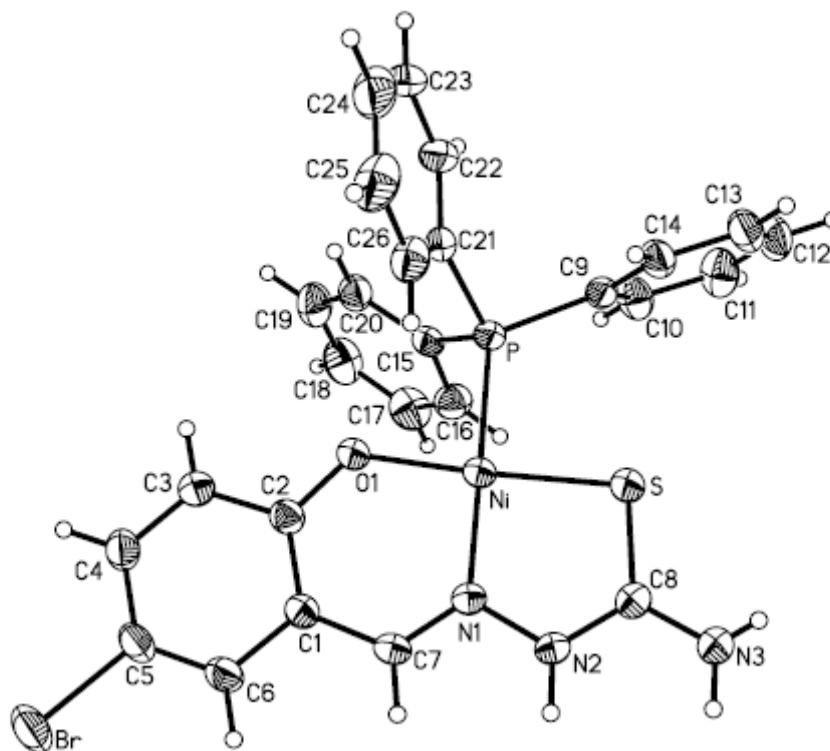


Figura 35- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-HSalSTC})\text{PPh}_3]^+$, (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al.,2007).

Os complexos $[\text{Ni}(5\text{-CH}_3\text{O-HSal TSC})\text{PPh}_3]\text{Cl}$ e $[\text{Ni}(5\text{-Br-HSalSTC})\text{PPh}_3]\text{Cl}$ que estão representados nas **Figuras 34 e 35**, apresentam uma molécula de etanol (EtOH) que atua como solvato, já o complexo $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{-HSalSTC})\text{PPh}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**Figura 36**), possui uma molécula de água (H_2O) como solvato. Nos complexos aniônicos em que o íon cloreto atua como contra-íon ocorre a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares $\text{N}(2)\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$ e $\text{N}(3)\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$, já nos complexos $[\text{Ni}(5\text{-CH}_3\text{O-HSalTSC})\text{PPh}_3]\text{Cl}\cdot\text{EtOH}$ e $[\text{Ni}(5\text{-Br-HSal TSC})\text{PPh}_3]\text{Cl}\cdot\text{EtOH}$, a molécula de etanol que atua como solvato é que faz ligações de hidrogênio intermoleculares entre $\text{O-H}\cdots\text{Cl}^-$ e $\text{N}(3)\text{-H}\cdots\text{O}$, já no complexo $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{-HSalSTC})\text{PPh}_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**Figura 36**), a molécula de solvato faz ligações de hidrogênio $\text{O-H}\cdots\text{Cl}^-$ que são combinadas com $\text{N}(2)$, $\text{N}(3)$ e NO_2 .

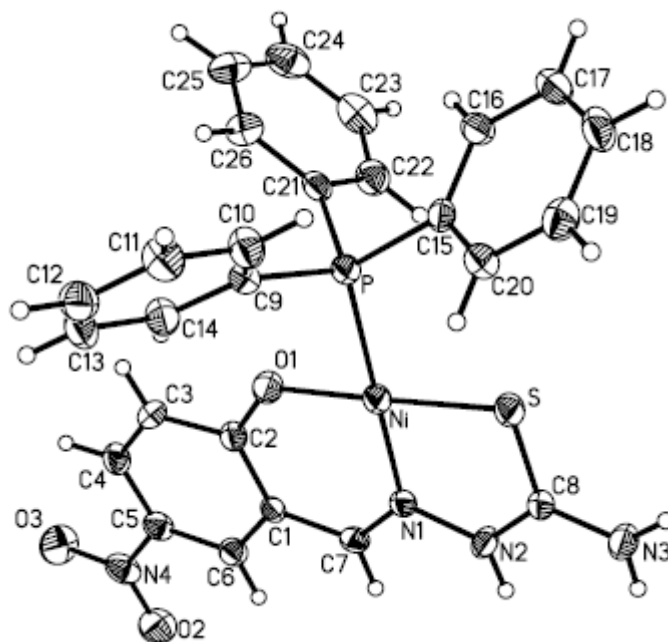


Figura 36- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{-HSalSTC})\text{PPh}_3]^+$, (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al.,2007).

No complexo $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{-SalSTC})\text{PPh}_3]$ (**Figura 37**) , o ligante apresenta-se em sua forma dianiônica, ou seja, ocorreu a perda do hidrogênio imínico (N-H) e fenólico (O-H) e apresenta interações intermoleculares N-H \cdots O, N-H \cdots N que formam cadeias.

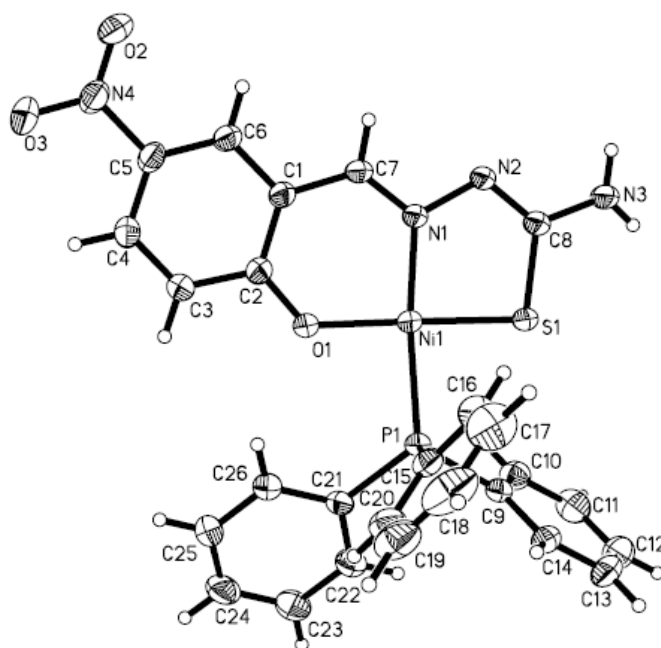


Figura 37- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(5\text{-NO}_2\text{-SalSTC})\text{PPh}_3]$, (GÁRCIA-REYNALDOS, P.X. et al.,2007)

No ano de 2007, KOLOTILOV, S.V. et al. publicaram o complexo níquel com o ligante salicilaldeídotiossemicarbazona $[\text{Ni}(\text{L}_2)\text{bipy}]$ que encontra-se representado na **Figura 38**. O complexo apresenta número de coordenação 4, apresentando assim geometria quadrado planar onde o ligante salicilaldeídotiossemicarbazona, coordena-se na sua forma tridentada “N,S,O-doador” formando anéis pentagonais e hexagonais, a esfera de coordenação do íon metálico níquel (II) é completada pelo nitrogênio da 4,4-bipiridina que faz ponte entre dois centros metálicos de níquel formando assim uma estrutura binuclear conforme mostra a **Figura 38**.

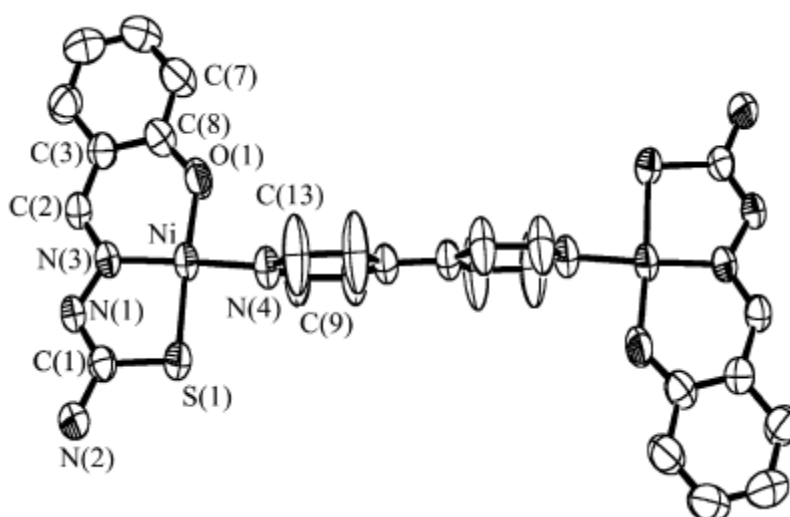


Figura 38- Representação estrutural do complexo de $[\text{Ni}(\text{L}_2)\text{bipy}]$, (KOLOTILOV, S.V. et al., 2007)

No ano de 2008, LATHEEF, L., KURUP, M.R. P. et al., publicaram duas estruturas de complexos de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-hexametiliminotiossemicarbazona $[\text{NiL}^1\text{py}]$ e $[\text{NiL}^1\alpha\text{pic}]$, (**Figura 39 e 40**). Ambos os complexos apresentam geometria quadrado planar distorcida, o ligante coordena-se ao átomo de níquel em sua forma dianiônica, ou seja, nos dois complexos formados houve a perda dos hidrogênios do grupo imínico e do oxigênio fenólico formando anéis pentagonais e hexagonais, logo o ligante apresenta-se em sua forma tridentada “N,S,O-doador”. O quarto sítio de coordenação dos íons níquel (II) é completado por nitrogênio de moléculas derivadas da piridina (**Figura 39**) e α -picoline (**Figura 40**).

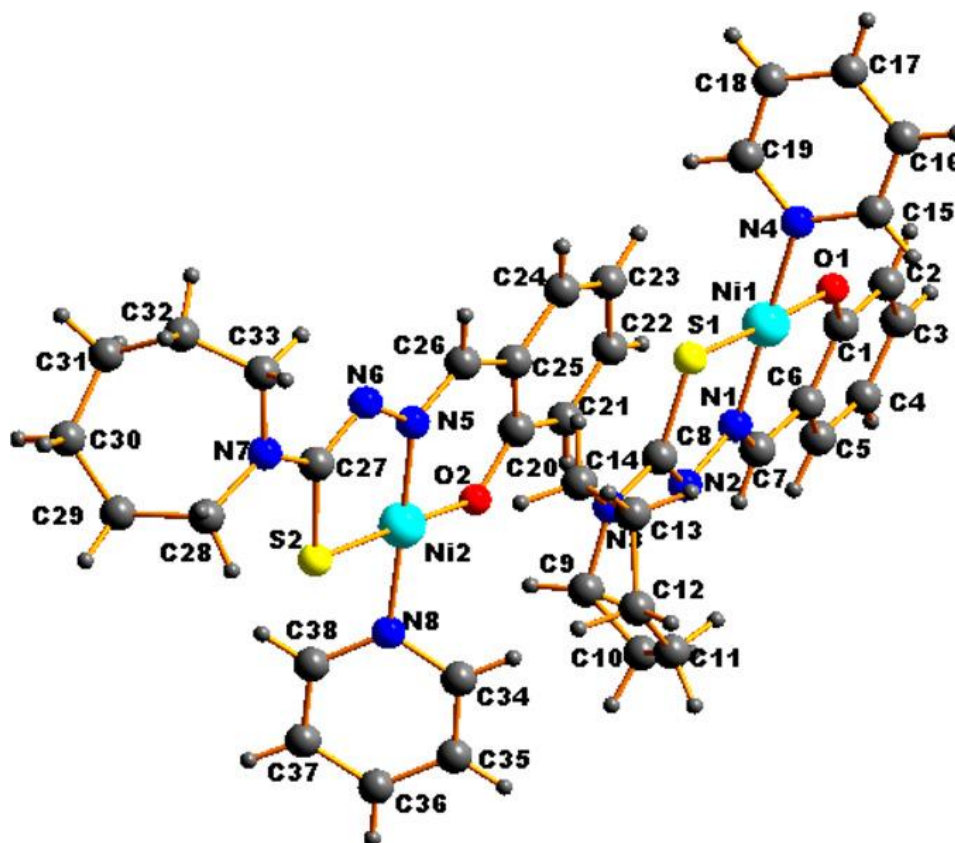


Figura 39- Representação estrutural do complexo [NiL¹py], (LATHEEF, L.; KURUP, M.R.P. et al., 2008).

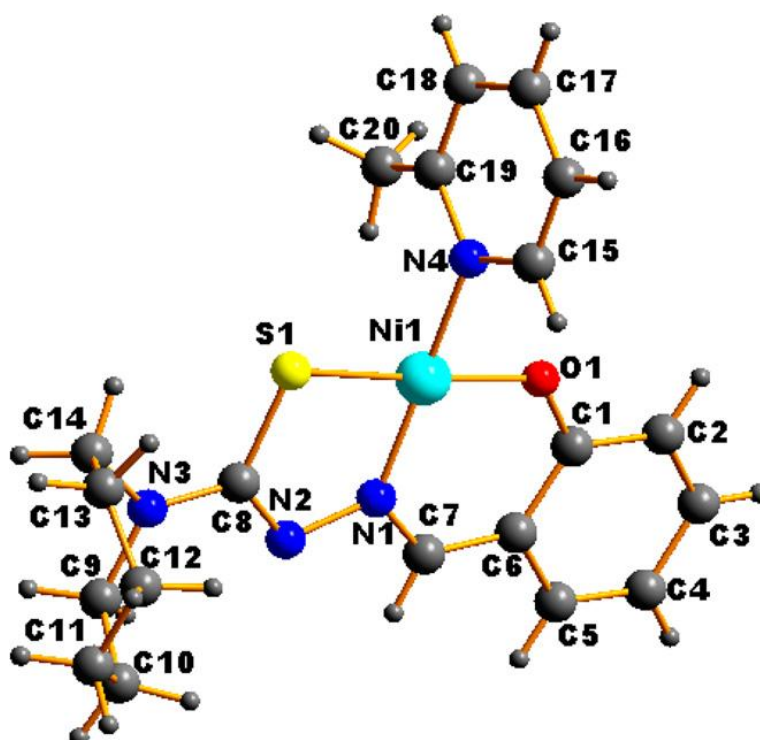


Figura 40- Representação estrutural do complexo [NiL¹pic], (LATHEEF, L.; KURUP, M.R. P., et al., 2008).

No ano de 2008 foi publicada a estrutura obtida por difração de raios X em monocristal do complexo de níquel (II) com o ligante 5-bromosalicilaldeído-4-alliltiossemicarbazona $[\text{NiL}^2(\text{PPh}_3)]$ por (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2008), (**Figura 41**). O complexo apresenta número de coordenação 4, geometria quadrado planar, onde o ligante atua em sua forma dianiônica e quelante tridentada “N,S,O- doador”. A esfera de coordenação do íon níquel (II) é completada pela presença de uma molécula do co-ligante trifenilfosfina. Outro fato relevante da estrutura deste complexo é o fato que esse apresenta interações intermoleculares não clássicas do tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ e $\text{C-H}\cdots\text{Br}$.

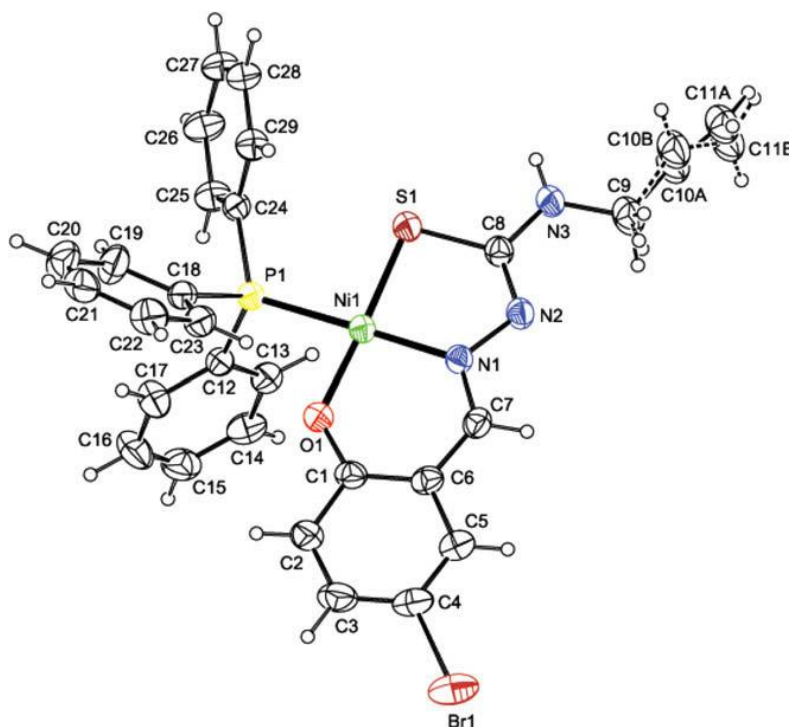


Figura 41- Representação estrutural do complexo de níquel (II) $[\text{NiL}^2(\text{PPh}_3)]$ (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2008).

No ano de 2009, PERES em seu trabalho de mestrado, sintetizou e caracterizou por difração de raios X em monocristal um complexo de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona (**Figura 42**). Em termos de geometria molecular e modo de coordenação do ligante tiossemicarbazona derivado do aldeído salicílico repetiu-se o padrão estrutural já descrito neste trabalho para outros complexos de níquel (II). Neste complexo observa-se ainda a presença de dois tipos de interações intramoleculares $\text{C}(10)\text{-H}\cdots\text{N}(2)$ e $\text{N}(3)\text{-H}\cdots\text{S}(1)$, ambas as interações são estabilizadas pela formação de anéis de hexagonais.

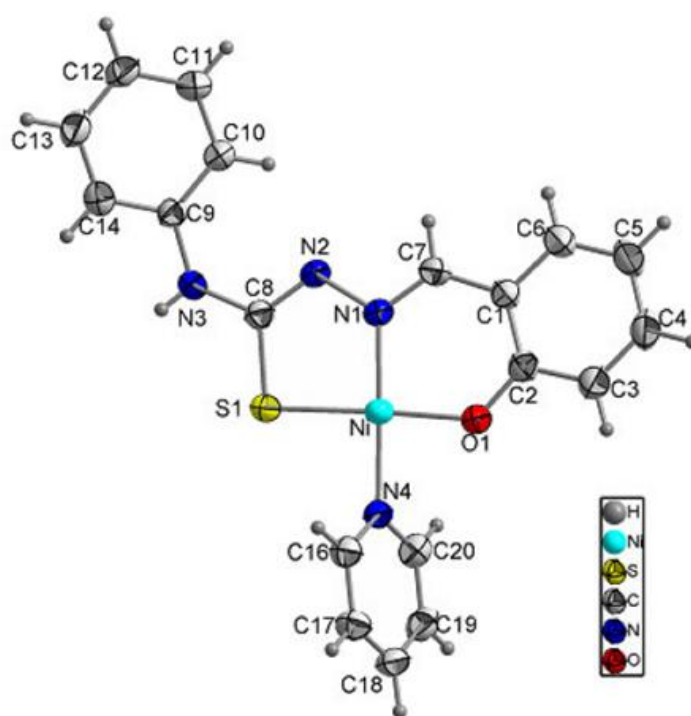


Figura 42- Representação estrutural do complexo de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona, (PERES et al., 2009).

Complexos de níquel (II) com os ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona e 5-bromosalicilaldeído-S-metil-4-tiossemicarbazona $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{PPh}_3]$ e $[\text{Ni}(5\text{-Br-Sal-CH}_3\text{-TSC})\text{PPh}_3]$ foram obtidos por (ÜLKÜSEVEN. B. et al., 2009) e estão apresentados nas **Figuras 43 e 44**.

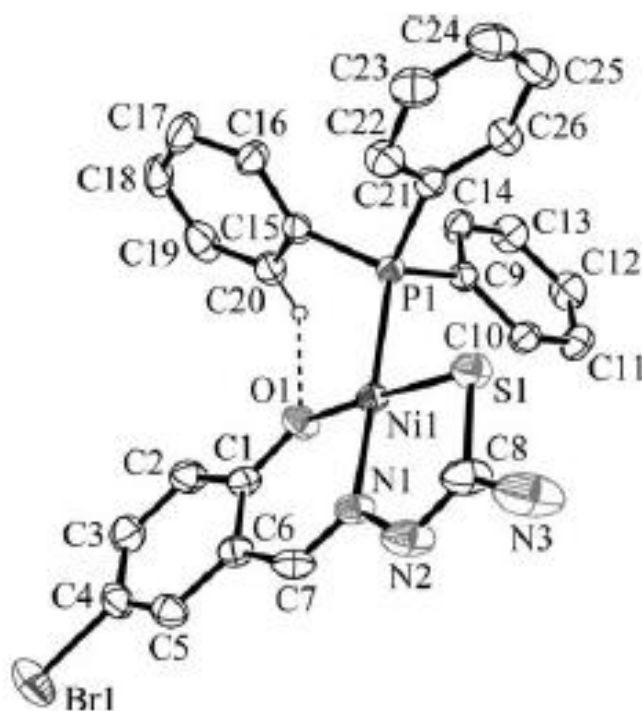


Figura 43-Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{PPh}_3]$, (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009)

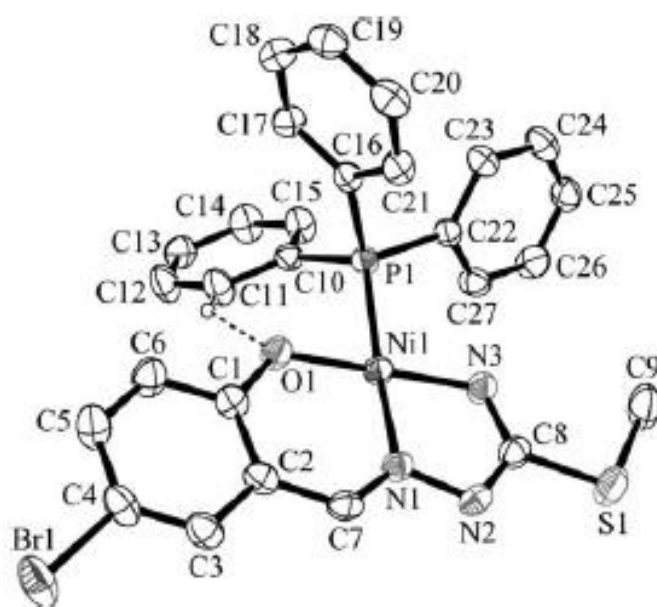


Figura 44- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{PPh}_3]$, (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009).

Um fato relevante dessas estruturas é que os dois complexos apresentam interações intramoleculares de hidrogênio não clássicas envolvendo o hidrogênios do anel aromático do co-ligante trifetilfosfina com o oxigênio da função fenólica do ligante tiossemicarbazona, (C(20)-H(20)⋯O(1) (**Figura 43**) e interações C(11)-H(11)⋯O(1) (**Figura 44**).

A estrutura obtida por difração de raios X do complexo obtido com o ligante salicilaldeído-4-hexametiliminotiossemicarbazona com níquel (II) $[\text{Ni}_2(\text{SalTSC-4-heximTSC})_2\text{Phen}]$ por (LATHEEF, L. et al., 2009) (**Figura 45**), apresenta-se como um complexo binuclear neutro, onde Ni(1) possui número de coordenação igual a 6 e geometria octaédrica distorcida, em que o ligante atua de forma tridentada “N,S,O- doador” e dianiônica estabilizada pela formação de anéis pentagonais e hexagonais, apresenta como co-ligante a 1,10-fenantrolina que atua como ligante bidentado “N,N-doador” estabilizada pela formação de um anel pentagonal, a esfera de coordenação é completada pela ponte O(2) do ligante que coordena o Ni(2). Já o Ni (2) apresenta número de coordenação 4 e geometria quadrado planar, onde o ligante atua de forma tridentada “N,S,O- doador” e diânionica estabilizada pela formação de anéis pentagonais e hexagonais e a esfera de coordenação é concluída pela ponte formada pelo S(1) do ligante que coordena Ni(1).

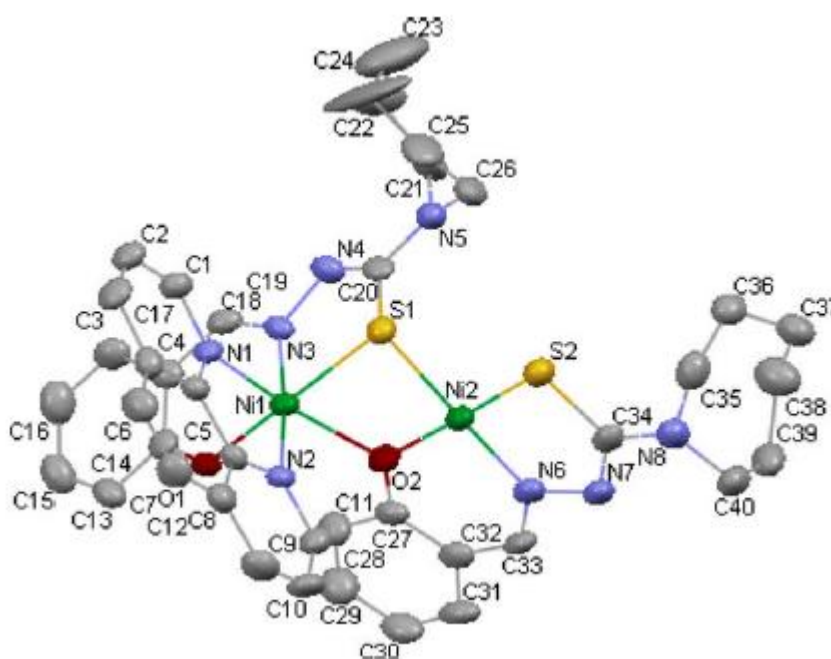


Figura 45- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}_2(\text{Sal-4-heximTSC})_2\text{Phen}]$, (LATHEEF, L. et al., 2009).

Dois complexos de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-metiliossemicarbazona foram sintetizados e tiveram sua estrutura publicada por (LOBANA, T.S. et al., 2010) (**Figura 46 e 47**), em ambos os complexos observa-se mesmo padrão de modo de coordenação e geometria descritos na literatura para complexos de níquel (II) com ligantes tiossemicarbazona derivados de aldeídos salicílicos. Em ambos os complexos há interações intermoleculares entre o grupo metila do N^3 com N^1 (azometina) das moléculas vizinhas, no complexo $[\text{Ni}(\text{stsc-N-Me})\text{Py}]$ (**Figura 47**) há interações $\text{C-H}\cdots\sigma$ e $\text{C-H}\cdots\pi$ entre o substituinte (CH_3) do ($\text{N}3$) com o anel piridinico das moléculas vizinhas formando uma

rede polimérica 2D.

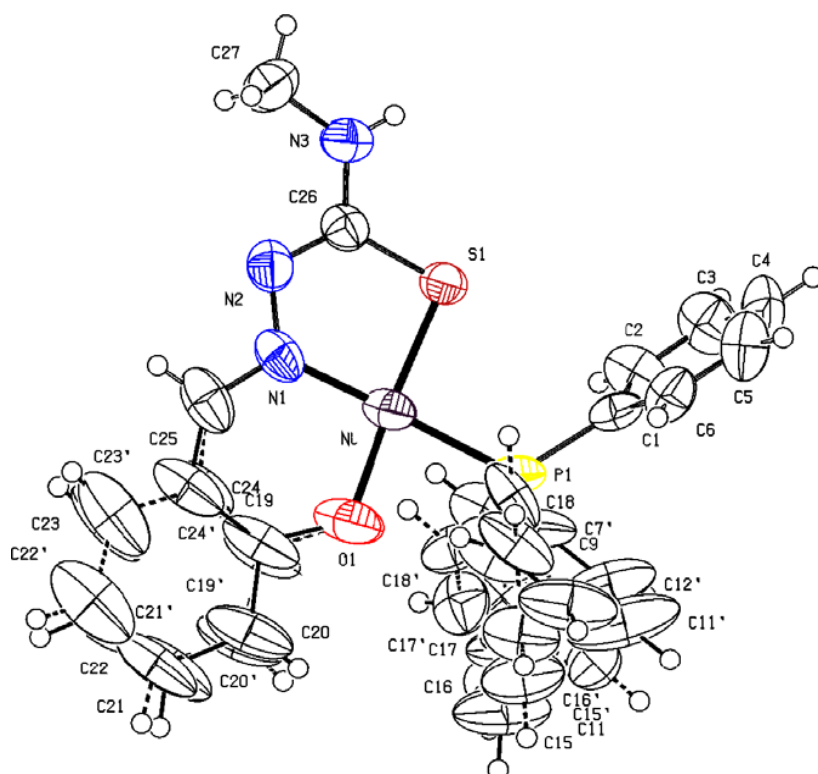


Figura 46- Representação estrutural do complexo $[\text{Ni}(\text{stsc-N-Me})\text{PPh}_3]$, (LOBANA, T.S. et al., 2010).

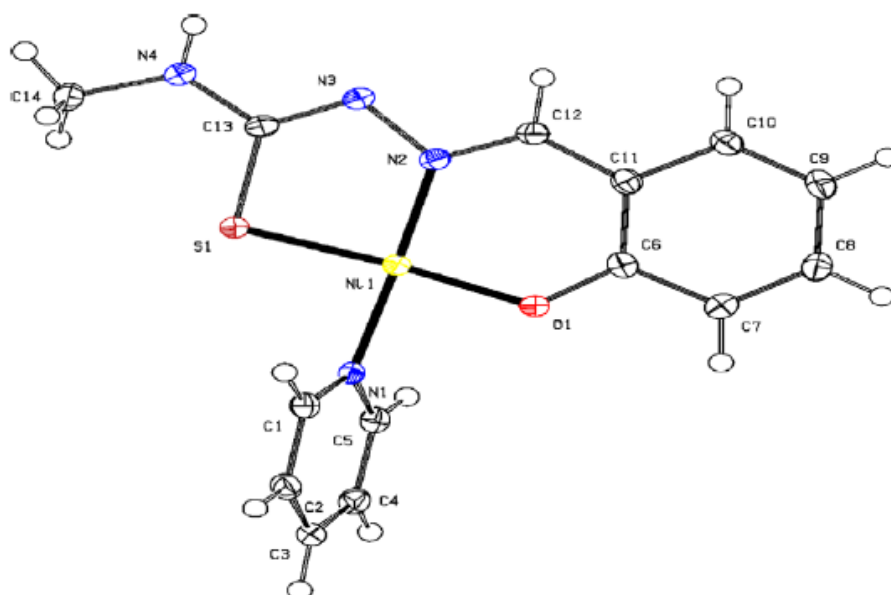


Figura 47- Representação estrutural do complexo, $[\text{Ni}(\text{stsc-N-Me})\text{py}]$, ((LOBANA, T.S. et al., 2010).

No ano de 2010 BON, V.V. et al., obteve um complexo de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona (**Figura 48**) com número coordenação igual a 4 apresentando assim geometria quadrado planar distorcida onde a primeira molécula do ligante apresenta coordenação tridentada “N,S,O-doador” e o ligante apresenta-se em sua forma

tautomérica tiol (C-S) e observa-se a ausência dos prótons do grupo fenol (O-H) e do grupo amida (N(1)-H) que confirma a forma dianiônica da primeira molécula do ligante que coordena o Ni(1), a esfera de coordenação 4 é completada pela atuação de uma segunda molécula que atua em sua forma neutra monodentada via “S-doador” em sua forma tautomérica tiona (C=S). Cada molécula de complexo possui uma molécula de água de solvato que apresenta ligação de hidrogênio N(3)-H...O(3), e ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona que atua de forma tridentada apresenta conformação *E* e a molécula de ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona que atua de forma monodentada apresenta conformação *Z* a estrutura é estabilizada pela por ligações de hidrogênio intramoleculares do tipo O(2)-H...N(4) e o pseudo anel quelato formado pela interação N(5)-H(5N)...O(1).

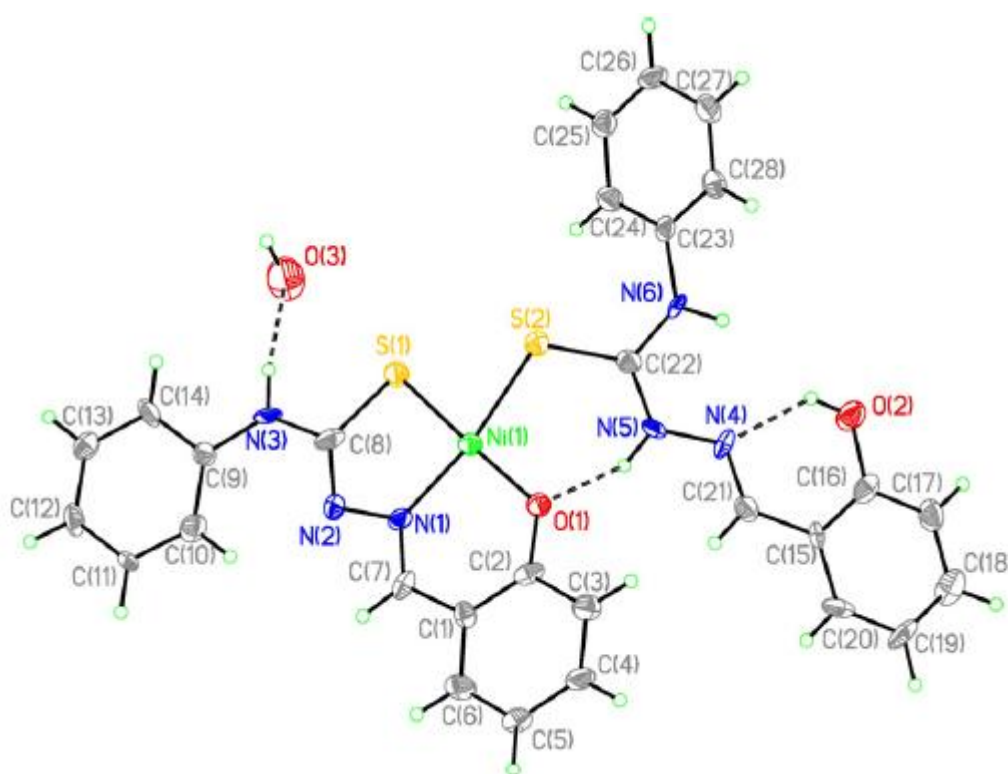


Figura 48- Representação da estrutura do complexo de níquel (II) com o ligante salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona, (BON, V.V. et al, 2010).

Observa-se com base na revisão bibliográfica realizada para a execução deste trabalho que encontrou-se um número considerável de estruturas de compostos tiossemicarbazonas derivadas de isatinas e do aldeído salicílico porém, não foi encontrada as estruturas moleculares/cristalinas dos dois ligantes tiossemicarbazonas sintetizados para esse trabalho que são eles: 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona e o 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona. No que refere-se ao íon níquel (II) também o número de estruturas

publicadas envolvendo a difração de raios X em monocristal é grande. Porém a estrutura do complexo obtida através da reação com o ligante 5- bromosalicilaldeido tiossemicarbazona e níquel (II), tendo como co-ligante piridina também não foi encontrada.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes e solventes foram utilizados como comprados, ou seja, não foi utilizado nenhum método de prévio de purificação.

3.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Acetato de Níquel (II) tetraidratado ($C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$) (VETEC);
- Ácido Clorídrico P.A. A.C.S (HCl) (Synth);
- 5-bromoisatina 90% (Aldrich);
- 5-bromosalicilaldeído ou (5-bromo-2-hidroxibenzaldeído) 98% (Aldrich);
- Hidróxido de Potássio P.A. (em pó) (KOH) (VETEC);
- Piridina P.A. A.C.S. (VETEC);
- Sódio metálico em pedaços (Na) (VETEC);
- Tiossemicarbazida P.A (VETEC);

3.2 Solventes

Foram usados os seguintes solventes:

- Acetonitrila P.A. A.C.S. (VETEC);
- Álcool Etílico Absoluto P.A. A.C.S. (Synth);
- N,N-Dimetilformamida Pura (DMF) (Synth);
- Éter de Petróleo (30-70°C) P.A. A.C.S. (Synth);
- Tetraidrofurano P.A. A.C.S. (Synth);
- Tolueno (toluol) P.A. (VETEC).

3.3 Ponto de Fusão

A determinação do ponto de fusão dos compostos apresentados neste trabalho foram determinados em um aparelho Fisatom 430D que mede de (0-300°C). A determinação do ponto de fusão foi realizada na Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises foram realizadas em um aparelho IR Prestige-21 Fourier Transform infrared spectrophotometer utilizando a técnica Refletância difusa (DRIFTS), sendo usado como padrão brometo de potássio (KBr) e cerca de 100mg por amostra. A análise foi realizada na Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

3.5 Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível

A análise espectroscópica na região do ultravioleta-visível foi realizada em um aparelho UV-2550 UV-Vis Spectrophotometer, foram realizadas a leitura de três soluções de diferentes concentrações de cada composto. Para o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona foram utilizadas soluções alcoólicas de concentração $1,87 \times 10^{-2}$ mmol/L, $9,36 \times 10^{-3}$ mmol/L e $4,68 \times 10^{-3}$ mmol/L. As soluções do composto 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona e do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] foram realizadas em soluções que utilizaram-se como solvente tetraidrofurano nas seguintes concentrações $1,75 \times 10^{-2}$ mmol/L, $8,75 \times 10^{-3}$ mmol/L e $4,38 \times 10^{-3}$ mmol/L para o composto 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona e $1,85 \times 10^{-2}$ mmol/L, $9,27 \times 10^{-3}$ mmol e $4,63 \times 10^{-3}$ mmol/L para o complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e uma solução de acetato de níquel de concentração 7,36 mmol/L. As análises foram realizadas na Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

3.6 Análise elementar (CHN)

A análise elementar dos compostos foi realizada em um analisador Elementar CHN Perkin Elmer 2400. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.7 Análise térmica do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py]

A análise térmica foi realizada em um instrumento 2960SD V3.0F Universal V3.1ETA. Na análise foram utilizadas 10,3436mg de amostra colocadas em um cadinho de platina submetida a um método de rampa com aumento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. de 0 a 1000°C com fluxo de ar 100mL/min. A análise foi realizada na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

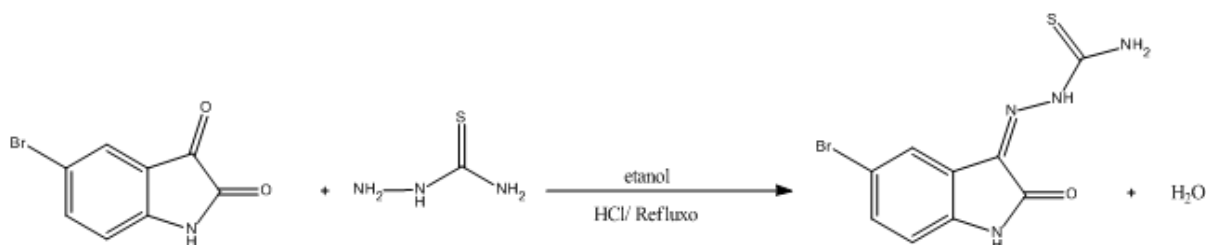
3.8 Difração de raios X em monocristal

A análise de difração de raios X em monocristal do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona teve seus dados coletados à temperatura ambiente em um instrumento Bruker Apex II com detector de área CCD. A análise foi realizada pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

O complexo [Ni(5-Br-SaITSC)py] teve os dados coletados a temperatura ambiente em um instrumento Bruker Apex II com detector de área CCD. A análise foi realizada pela Universidade de Bonn (Uni-Bonn) na Alemanha.

3.9 Síntese dos ligantes tiossemicarbazonas e do complexo

3.9.1 Síntese do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIaTSC)



Esquema 4- Esquema da reação de obtenção do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.

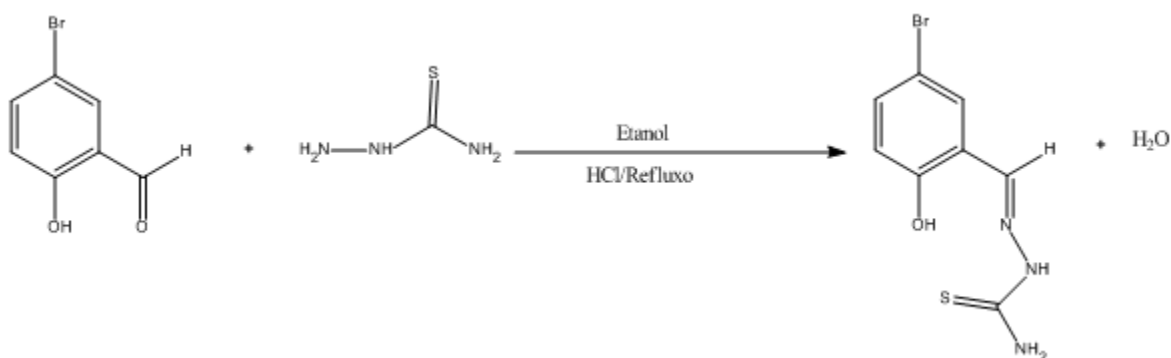
O ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona foi obtido através de uma reação entre os compostos 5-bromoisatina e tiossemicarbazida com proporção molar de 1:1 onde se partiu de 1,0g de 5-bromoisatina (4,42mmol) e 0,403g de tiossemicarbazida (4,42mmol) dissolvidos em 40mL de etanol e catalisados por 3 gotas de ácido clorídrico concentrado. A solução foi submetida a agitação e refluxo por 6 horas, após este período a solução foi filtrada a vácuo para isolar o precipitado com coloração laranja que foi lavado com água destilada gelada. Este precipitado depois de seco apresentou um ponto de carbonização entre 273-275°C. Foi encontrado um rendimento de 81%, tendo como base para os cálculos de rendimento o número de mols do reagente 5-bromoisatina.

Análise elementar (CHN) os valores teóricos em (%) foram: C (36,13), H (2,36) e N

(18,43) os valores experimentais para análise elementar em (%) foi C (36,28), H (2,09) e N (18,42).

Os monocristais do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona utilizados na análise de difração de raios X monocristal foram obtidos dissolvendo-se 0,15g de 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (0,5mmol) em 25mL de acetonitrila e adicionado pequenos pedaços de sódio. A solução foi mantida sob agitação e temperatura ambiente durante 4 horas, após foi filtrada e depois de duas semanas observou se o surgimento de pequenos cristais de cor laranja com rendimento de 30%.

3.9.2 Síntese do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTSC)

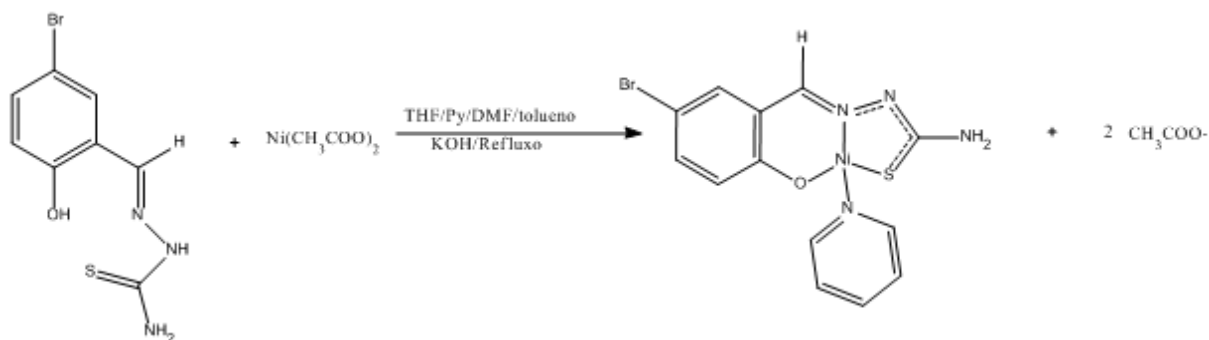


Esquema 5- Esquema de reação de obtenção do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona.

O ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona foi obtido através da reação de proporção molar 1:1 dos compostos 5-bromosalicilaldeído utilizando-se 1,0g (4,97mmol) e tiossemicarbazida utilizando-se 0,453g (4,97mmol) dissolvido em 40mL de etanol e catalisado por 3 gotas de ácido clorídrico concentrado submetido a refluxo durante 6 horas, ao final deste período a solução foi filtrada a vácuo para isolar o precipitado formado de cor amarelo claro. O precipitado foi lavado com água destilada gelada e depois de seco apresentou ponto de decomposição entre 235-239°C. Foi obtido um rendimento de 93%, tendo como base para os cálculos de rendimento o número de mols do reagente 5-bromosalicilaldeído.

A análise elementar (CHN) apresentou os seguintes valores teóricos em (%): C (35,04), H (3,31) e N (15,33). E os seguintes valores experimentais em (%): C (35,58), H (2,82) e N (14,95).

3.9.3 Síntese do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]



Esquema 6- Esquema da reação de síntese do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de Níquel (II), [Ni(5-Br-SalTSC)py].

O complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] foi sintetizado a partir de uma reação de proporção molar 1:1 entre o ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona 0,15g (0,55mmol) e 0,136g (0,55mmol) de acetato de níquel (II) tetraidratado. O ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona foi solubilizado em 50mL de tetraidrofurano onde o ligante foi previamente desprotonado com hidróxido de potássio e em seguida foi adicionado o acetato de níquel (II) tetraidratado sólido e 3mL de piridina. A solução foi mantida sob agitação e refluxo por 4 horas sendo que ao término desse período a solução foi filtrada e apresentava uma coloração castanho-avermelhada (**Anexo A**).

Para a obtenção dos monocristais do complexo foram utilizados 6mL da solução da reação sendo adicionados 6mL N,N-Dimetilformamida e 2mL de tolueno. Após 6 semanas observou-se o surgimento de cristais de cor castanho-avermelhado. Os cristais foram lavados com 20mL de éter de petróleo. Verificou-se que o complexo [Ni(5-BrSalTSC)py] entra em decomposição no intervalo de 259-262°C.

O rendimento encontrado foi de 35% tendo como base de cálculo o número de mols do reagente acetato de níquel (II) tetraidratado.

A análise elementar apresentou os seguintes valores teóricos em (%): C (38,09), H (2,70) e N (13,67) e apresentou os seguintes valores experimentais em (%) C: (38,18), H (2,76) e N (13,48).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização de composto que utiliza radiação na região do infravermelho, radiação esta que se encontra em uma faixa de número de onda (cm^{-1}) entre 14290-200 cm^{-1} . A energia da radiação infravermelha é capaz apenas de causar perturbação no modo vibracional das ligações químicas dos compostos (BARBOSA, 2007).

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização de compostos que fornece principalmente informações acerca do modo vibracional das ligações pertinente ao composto em estudo, que com o auxílio da espectroscopia de ultravioleta e ressonância magnética pode fornecer informações estruturais importantes.

4.1.1 Análise de espectroscopia na região do infravermelho do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC)

A análise de espectroscopia de infravermelho do cristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona foi realizada na faixa de 4500-400 cm^{-1} , como pode ser observado no espectro do composto na **Figura 49**.

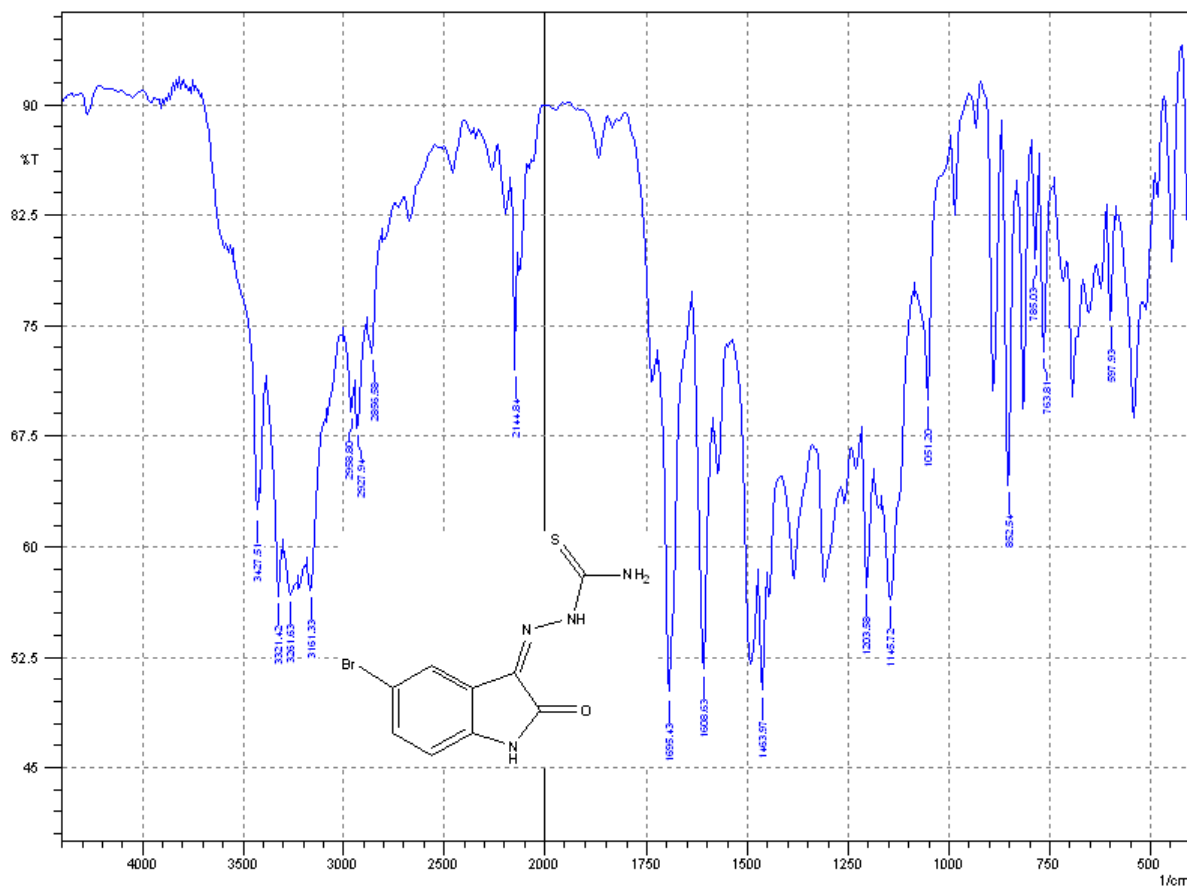


Figura 49- Espectro de infravermelho do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC), (4500-400 cm^{-1}).

A **Tabela 1** faz uma comparação das principais bandas da análise em espectroscopia na região do infravermelho obtidas para 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) e isatina-3-tiossemicarbazona (HIsaTSC) (CASAS, J.S. et al, 2000). A faixa atribuída ao $\nu(\text{N-H})$ 3427-3161 cm^{-1} para o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona estão de acordo com o os $\nu(\text{N-H})$ atribuídos ao composto isatina-3-tiossemicarbazona (**Tabela 1**). Os valores encontrados para o $\nu(\text{N-H})$ do composto também concordam com os valores atribuídos para isatina-3-tiossemicarbazona nos trabalhos de AKINCHAN,N.T. et al., 2002 e KONSTANTINOVIC, S.S. et al., 2007.

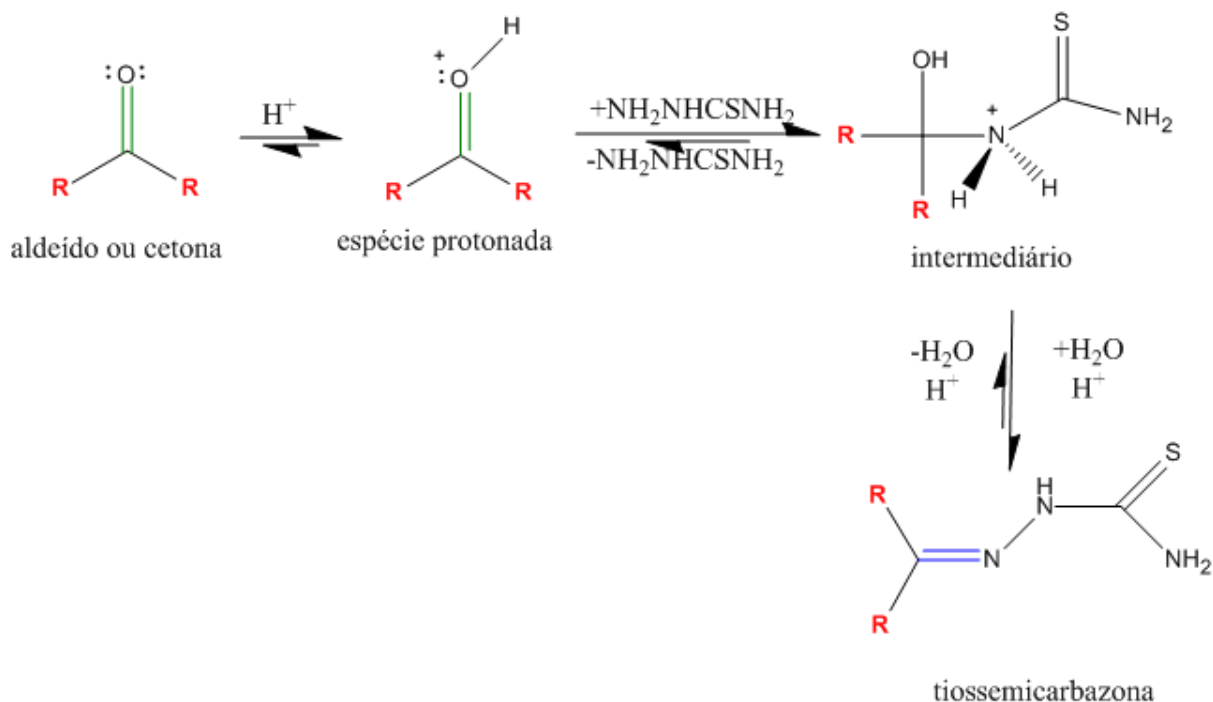
Tabela 1 - Comparação das bandas do espectro de infravermelho entre (4500-400cm⁻¹) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) com o composto isatina-3-tiossemicarbazona (HIsaTSC) (CASAS, J.S. et al, 2000).

Grupo Funcional	5-Br-HIsaTSC		HIsaTSC	
	Número de onda (cm ⁻¹)	Int.*	Número de onda (cm ⁻¹)	Int.*
ν(N-H)	3427	f	3424	F
	3321	mf	3327	F
	3265	mf	3277	m
	3161	mf	3158	F
ν(C=O)	1695	F	1622	F
ν(C=N)	1609	F	1595	F
ν(C=S)	852	m	890	m

*Int.= Intensidade das bandas; mf= muito fraca, f= fraca, m= média, F= forte, MF= muito forte.
ν= estiramento;

A banda de ν(C=O) da função amida para 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona ocorre em 1695cm⁻¹, valor próximo aos atribuídos ao composto isatina-3-tiossemicarbazona nos trabalhos de CASAS, J.S., et al, 2000 (**Tabela 1**) e KONSTANTINOVIĆ, S.S. et al, 2007. Os compostos 5-metoxiisatina-3-(N⁴-cicloexiltiossemicarbazona) obtido por KANDERMIRLI, F. et al., 2009; a isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) sintetizada FONSECA et al., 2010 e a 5-fluorisatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) preparada por SADIGNIC, S. et al., 2009, também apresentam ν(C=O) com valores próximos ao encontrado para a 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona neste trabalho.

A determinação do estiramento ν(C=N) no espectro de um composto tiossemicarbazona é importante, pois a nova função formada durante a síntese é devido ao ataque nucleofílico realizado pela tiossemicarbazida na função carbonila o aldeído/cetona o que determina e confirma a obtenção do composto (**Esquema 7**).



Esquema 7- Mecanismo Geral de formação das tiossemicarbazonas.

No espectro do 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, (**Figura 49**), foi atribuída à banda ao $\nu(\text{C}=\text{N})$ em 1609cm^{-1} , conforme também registra a **Tabela 1**. O valor é próximo ao encontrado para o composto isatina 3-tiossemicarbazona nos trabalhos de CASAS, J.S., et al, 2000 (**Tabela 1**), AKINCHAN, N.T. et al., 2002 e KONSTANTINOVIĆ, S.S., et al, 2007.

O estiramento $\nu(\text{N}-\text{N})$ no 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona ocorre em 1051cm^{-1} valor próximo ao encontrado por SADGNIG, S. et al., 2009 para o 5-fluorisatina- N^4 -benziltiossemicarbazona de 1032cm^{-1} .

As tiossemicarbazona sofrem tautomerismo e podem co-existir nas formas de tiona ($\text{C}=\text{S}$) ou tiol ($\text{S}-\text{H}$), a banda de absorção $\nu(\text{S}-\text{H})$ localiza-se na região do espectro de infravermelho na faixa de $2500\text{-}2600\text{cm}^{-1}$ com intensidade forte (TENÓRIO, R.P. et al., 2005). Já a predominância da forma tiona $\nu(\text{C}=\text{S})$ ocorre entre $1250\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN, et al., 2007), sendo uma banda com baixa intensidade. Os compostos tiocarbonilados que possuem átomos de nitrogênio ligado a tiocarbonila pode apresentar além da banda de absorção citada acima, várias outras bandas em uma ampla faixa de $1563\text{-}700\text{cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN, et al., 2007). Ao comparar as bandas do 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona com as bandas de outras tiossemicarbazonas derivados de isatina leva-se a determinar a banda de $\nu(\text{C}=\text{S})$ em 852cm^{-1} (**Tabela 1 e Figura 49**). O valor atribuído ao

$\nu(\text{C}=\text{S})$ do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona encontra-se de acordo com os valores atribuídos aos compostos 5-metoxiisatina-3-(N^4 -cicloexiltiossemicarbazona) por KANDERMILI, F. et al., 2009 e isatina-3- N^4 -hexametiliminiltiossemicarbazona a banda de $\nu(\text{C}=\text{S})$ por LABISBAL, E., et al., 2000.

O cristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona foi obtido em acetonitrila, e apresenta três bandas na faixa de $2959\text{-}2857\text{cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas ao $\nu(\text{C-H})_{\text{as}}$ e $\nu(\text{C-H})_{\text{s}}$ de carbono sp^3 da molécula de acetonitrila como é informado por (BARBOSA, 2007) que atribuí ao $\nu(\text{C-H})_{\text{as}}$ de carbonos sp^3 a faixa de $2975\text{-}2950\text{cm}^{-1}$ e para $\nu(\text{C-H})_{\text{s}}$ a faixa de $2885\text{-}2865\text{cm}^{-1}$, ambas as bandas apresentam intensidade forte. Também há o aparecimento de uma banda em 2145cm^{-1} , com intensidade média que pode ser atribuída ao $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ da acetonitrila, pois esta banda é muito próxima a atribuída pela literatura numa faixa de $2260\text{-}2240\text{cm}^{-1}$ com uma intensidade média. Estas bandas determinam a possibilidade da presença da molécula de acetonitrila estar atuando como solvato de cristalização. Estes indícios encontrados no espectro do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona serão confirmados no estudo da estrutura obtida através da análise de difração de raios X em monocristal (**página 90**).

4.1.2 Análise de espectroscopia na região do infravermelho do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTSC)

A análise de infravermelho do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona foi realizada na faixa de 4500-400cm⁻¹ (**Figura 50**) as principais bandas do composto estão na **Tabela 2**. Observa-se que na **Tabela 2** nos dados da literatura, a ausência das intensidades de absorção, pois estas não são informadas pelos autores.

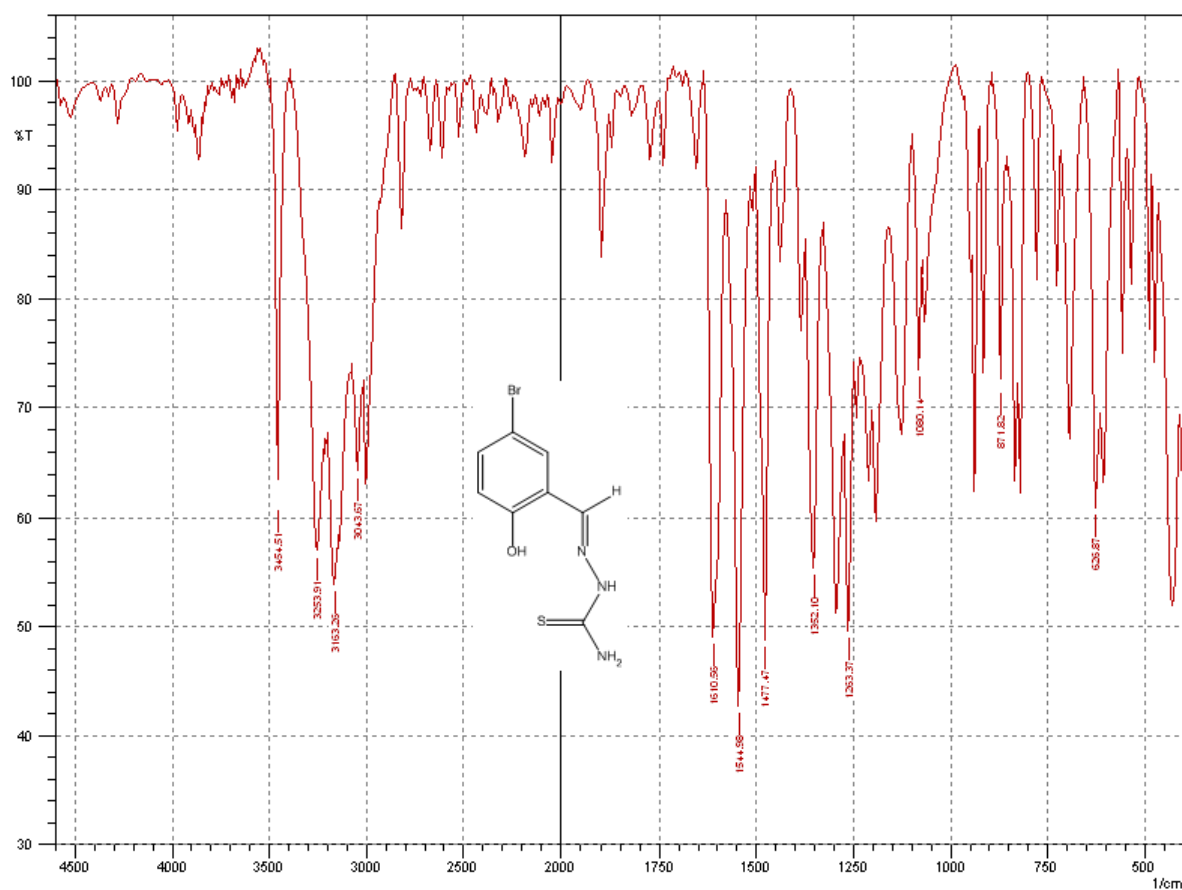


Figura 50- Espectro de infravermelho do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTSC), (4500-400cm⁻¹).

Tabela 2- Comparação das bandas do espectro de infravermelho entre (4500-400cm⁻¹) do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTSC) com a literatura (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009).

Grupo Funcional	5-Br-H ₂ SalTSC		5-Br-H ₂ SalTSC
	Número de Onda (cm ⁻¹)	Int.*	Dados da literatura Número de Onda (cm ⁻¹)
v(O-H)	3163	f	3492
v(N-H)	3455	F	3453
	3254	f	3253
	3044	f	---
δ(N-H)	1655	f	1623
v(C=N)	1611	F	1615
	---	--	1530
v(C-O)	1352	F	1353
v(C=S)	1263	m	1276

*Int.= Intensidade das bandas; mf= muito fraca, f= fraca, m= média, F= forte, MF= muito forte.
v= estiramento; δ= deformação angular.

O espectro do composto apresenta três bandas entre 3455-3044cm⁻¹ que podem ser atribuídas aos v(O-H) e v(N-H). A banda em 3163cm⁻¹ de intensidade forte foi atribuída ao v(O-H), pode ser explicada pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares que deslocam essa para frequências mais baixas entre 3550-3200cm⁻¹ (SILVERTEIN et al., 2007). A banda atribuída neste trabalho para o v(O-H) possui valor próximo ao atribuído ao composto 5-bromosalicilaldeído-S-metil-4-tiossemicarbazona (3084cm⁻¹) por ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009.

As bandas do espectro de infravermelho do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona atribuídas ao v(N-H) listadas na **Tabela 2** são próximas as bandas do espectro de infravermelho do mesmo composto atribuídas por ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009. As bandas de v(N-H) entre 3455-3254cm⁻¹ são atribuídas aos v(N-H) simétrico e assimétricos do (NH₂) da tioamida e a banda de v(N-H) 3044cm⁻¹ ao nitrogênio imínico que segundo SILVERTEIN, et al., 2007 em amostras sólidas ocorrem na faixa de 3330-3060cm⁻¹. Também foi observada uma banda de intensidade fraca atribuída a δ(N-H) 1655cm⁻¹, valor próximo a esse foi encontrado para o mesmo composto por B. ÜLKÜSEVEN, et al., 2009 (**Tabela 2**). Para o do composto 5-bromosalicilaldeído-4-aliltiossemicarbazona foi encontrado δ(N-H) 1646cm⁻¹ (B.ÜLKÜSEVEN, et al.,2008). Logo os valores atribuídos ao v(N-H) estão

de acordo com os relatos da literatura.

A presença do $\nu(\text{C}=\text{N})$ no espectro de infravermelho é muito importante pois, é uma indicação segura da obtenção do composto tiossemicarbazona uma vez que a função azometina é formada devido ao ataque nucleofílico da tiossemicarbazida realizado sobre a carbonila (**Esquema 7, página 69**). Para o composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona a banda de absorção da função azometina $\nu(\text{C}=\text{N})$ ocorre em 1611cm^{-1} com intensidade forte (**Tabela 2**). O valor encontrado é próximo ao atribuído para o mesmo composto no trabalho de ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009, porém os mesmos autores registram uma segunda banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ em 1530cm^{-1} (**Tabela 2**), que não foi observada no espectro do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona obtido para este trabalho.

O $\nu(\text{C}-\text{O})$ atribuído ao composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona é a banda de intensidade forte em 1352cm^{-1} que é próxima a atribuída ao ligante por ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009, em 1353cm^{-1} . O valor atribuído ao $\nu(\text{C}-\text{O})$ também é confirmado por SILVERTEIN, et al., 2007 que atribuí a região do espectro entre $1390-1330\text{cm}^{-1}$ ou em $1260-1180\text{cm}^{-1}$ para o $\nu(\text{C}-\text{O})$, sendo uma banda de intensidade forte.

A classe de compostos tiossemicarbazonas podem existir em equilíbrio tautomérico, ou seja, na forma de tiol (S-H) ou tiona (C=S), quando a forma predominante do composto é a forma tautomérica tiol o espectro apresenta uma banda na faixa de $2600-2500\text{cm}^{-1}$ correspondente ao $\nu(\text{S}-\text{H})$ (TENÓRIO, et al., 2005), já na forma de tiona o espectro pode apresentar várias bandas em uma ampla faixa do espectro $\nu(\text{C}=\text{S})$ $1563-700\text{cm}^{-1}$ (SILVERTEIN, et al., 2007). O composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona apresenta uma banda em 1263cm^{-1} de intensidade média atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{S})$ valor próximo atribuído ao $\nu(\text{C}=\text{S})$ para o mesmo composto (**Tabela 2**) e para o ligante 5-bromosalicilaldeído-S-metiliossemicarbazona (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009). No espectro de infravermelho do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona observa-se também o $\delta(\text{C}-\text{S})$ em 872cm^{-1} , onde a presença das duas formas vibracionais indica que o ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona no estado sólido pode existir em um estado intermediário entre a forma tiona/tiol.

A banda $\nu(\text{N}-\text{N})$ foi atribuída em 1080cm^{-1} está respaldada pelo valor atribuído por LATHEEF, L., KURUP, M.R.P. et al., 2008 para o composto salicilaldeído-4-feniltiossemicarbazona (1037cm^{-1}). Esta banda na formação de um complexo metálico sofre deslocamento devido à deslocalização eletrônica caso a ligação $\text{C}=\text{N}$ esteja envolvida na

coordenação do centro metálico; confirmando assim a coordenação do centro metálico pelo nitrogênio da (C=N).

4.1.3 Análise de espectroscopia na região do infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]

A análise de espectroscopia na região do infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py] foi realizada na faixa de $4500-400\text{cm}^{-1}$ como pode ser visto na **Figura 51**.

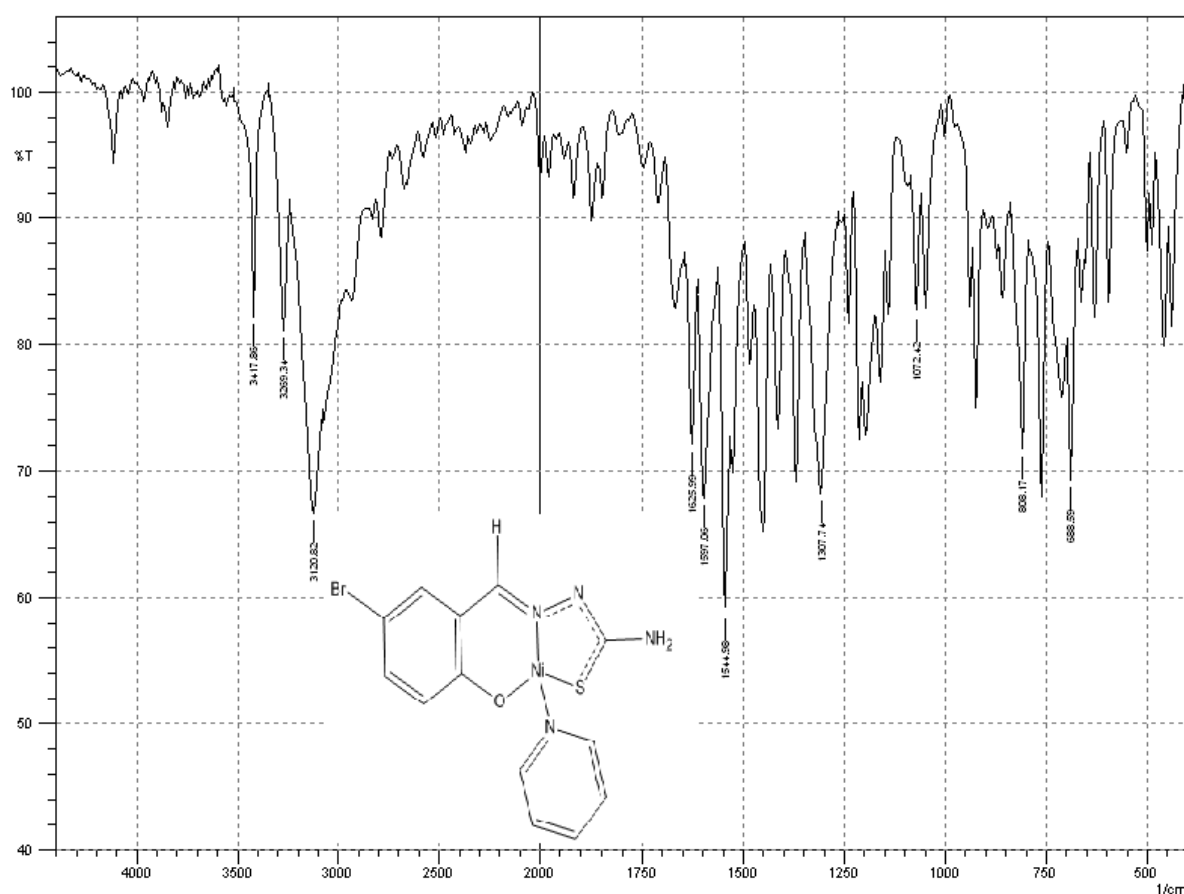


Figura 51- Espectro de infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II), [Ni(5-Br-SalTSC)py], ($4500-400\text{cm}^{-1}$).

Um das principais bandas do espectro de infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) são as que representam os $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{N-H})$, porque a presença destas no espectro do complexo determina a forma neutra do ligante no complexo, já a ausência de um destes estiramentos determina a forma

monoaniônica, ou seja, quando há a perda de apenas um prótons do grupo fenólico (O-H) ou imínico (N-H), ou dianiônica quando há perda dos dois prótons (O-H e N-H).

Como pode-se observar no espectro de infravermelho do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) (**Figura 51**) a ausência da banda 3163cm^{-1} que apresenta fraca intensidade no espectro do ligante livre (**Figura 50**) atribuída ao ν (O-H), confirmando a deprotonação da função fenólica.

Com relação ao ν (N-H) o espectro de infravermelho indica a perda do próton do grupo imínico através da ausência da banda de 3044cm^{-1} , como pode ser observar na **Tabela 3** e **Figura 51**, no entanto a perda do próton do grupo imínico e a forma diânionica é confirmada pela análise de difração de raios X em monocristal (**página 99**). A presença de duas bandas atribuídas ao ν (N-H) correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos do (NH₂) da tioamida. No espectro do ligante livre (**Figura 50**) observa-se uma banda em 1655cm^{-1} atribuída ao δ (N-H) sofreu um deslocamento de 29cm^{-1} para frequências menores (1626cm^{-1}) sugerindo a existência de ligações de hidrogênio envolvendo a ligação N-H.

A **Tabela 3** faz uma comparação das principais bandas presentes no ligante 5-Br-H₂SalSTC e no complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

Tabela 3- Comparação entre as principais bandas do espectro de infravermelho do Composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H₂SalSTC) e do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II), [Ni(5-Br-SalTSC)py].

Grupo Funcional	5-Br-H ₂ SalSTC		[Ni(5-Br-SalTSC)py]	
	Número de Onda(cm^{-1})	Int.*	Número de Onda (cm^{-1})	Int.*
ν (O-H)	3163	f	Ausente	---
ν (N-H)	3455	F	3418	F
	3254	F	3269	F
δ (N-H)	3044	f	Ausente	---
	1655	f	1626	m
ν (C=N)	1611	F	1597	F
ν (C-O)	1352	F	1308	m
ν (N-N)	1080	f	1072	F
ν (C=S)	1263	m	Ausente	---
δ (C-S)	872		808	m

*Int.= Intensidade das bandas; mf= muito fraca, f= fraca, m= média, F= forte, MF= muito forte; ν = estiramento; δ = deformação angular..

Outras bandas que também são importantes $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{S})$, pois o ligante pode atuar na coordenação do centro metálico de forma tridentada, ou seja, coordenação “N,S,O-doador” estabilizada pela formação de um anel hexagonal e outro pentagonal. O $\nu(\text{C}=\text{N})$ no ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona ocorre em 1611cm^{-1} com intensidade forte e no complexo de níquel (II) a banda sofre um deslocamento negativo de 14cm^{-1} , ou seja, a banda passa para 1597cm^{-1} com intensidade fraca, este deslocamento da banda $\nu(\text{C}=\text{N})$, juntamente com a da frequência da banda $\nu(\text{N}-\text{N})$ que no ligante livre é de 1080cm^{-1} e no complexo de níquel (II) ocorre em 1072cm^{-1} são fatos que indicam que há deslocalização de densidade eletrônica em direção a ligação $\text{C}=\text{N}$ confirmando a coordenação pelo átomo de nitrogênio da ligação $\text{C}=\text{N}$.

Tabela 4- Comparação das bandas do espectro de infravermelho do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃], (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009).

Grupo Funcional	[Ni(5-Br-SalTSC)py]	[Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃] Dados da literatura
	Número de Onda (cm^{-1})	Número de Onda (cm^{-1})
$\nu(\text{N}-\text{H})$	3418	3453
	3269	3361
$\delta(\text{N}-\text{H})$	1626	1607
	1597	1592
$\nu(\text{C}=\text{N})$	---	1553
$\delta(\text{C}-\text{S})$	808	753

ν = estiramento; δ = deformação angular.

A **Tabela 4** apresenta uma comparação entre as principais bandas do espectro de infravermelho dos complexos [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃].

Ao analisarmos a **Tabela 3** da **página 75** onde são listados as principais bandas do espectro de infravermelho do ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona por ÜLKÜSEVEN B. et al., 2009), é atribuído duas bandas referentes ao $\nu(\text{C}=\text{N})$ no complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] (**Tabela 4**) que sofrem deslocamento para número de onda meando comparados ao do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] por ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009. Nos espectros de infravermelho (**Figura 50e 51**) do ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona e do complexo observa-se apenas uma banda característica do $\nu(\text{C}=\text{N})$ (**Tabela 4**), já que a banda em 1545cm^{-1} encontrada no espectro de infravermelho do ligante livre não sofre deslocamento no espectro do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] confirmando assim que esta banda é o $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático, pois se encontra na faixa de $1600-1475\text{cm}^{-1}$ (PAVIA, et al, 2010).

O $\nu(\text{C}-\text{O})$ no ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona no ligante livre ocorre

em 1353cm^{-1} ; no complexo de níquel (II) ocorre em 1308cm^{-1} , ou seja, há um deslocamento negativo no número de onda desta banda de 44cm^{-1} indicando coordenação do ligante ao centro metálico níquel (II) pelo oxigênio do anel fenólico, este deslocamento encontra-se próximo aos dos complexos de níquel (II) obtidos com o ligante salicilaldeído-4-hexametiliminotiossemicarbazona com diferentes co-ligantes (LATHEEF, L., KURUP, M.R. P., et al., 2008).

No complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{PPh}_3]$ observa-se a desprotonação do grupo imínico pela mudança do $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1276cm^{-1} no ligante livre, que passa para $\delta(\text{C-S})$ em 753cm^{-1} . No entanto no complexo de $[\text{Ni}(5\text{-BrSalTSC})\text{py}]$ o mesmo é observado à banda $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1263cm^{-1} encontra-se ausente havendo apenas o deslocamento da banda $\delta(\text{C-S})$ 872cm^{-1} passando para 808cm^{-1} , (**Tabela 3**), indicando que no complexo a ligação entre os átomos de carbono e enxofre está apresenta um caráter de ligação simples, o que será confirmado pela análise de difração de raios X de monocristal do complexo **página 101**.

A estrutura do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{py}]$ apresenta como co-ligante uma molécula de piridina que completa a esfera de coordenação do níquel, confirmada pela análise de difração de raios X em monocristal (**página 99**). No entanto a determinação da molécula de piridina na estrutura do complexo através da espectroscopia na região do infravermelho é bastante difícil. Os $\nu(\text{C}=\text{N})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ da molécula de piridina encontram-se na mesma região espectral dos $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{C}=\text{S})$ da molécula do ligante 5-bromosalicilaldeidotiossemicarbazona havendo assim, uma intensa sobreposição de bandas.

4.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível é uma técnica de análise que consiste na incidência de radiação eletromagnética na faixa de 190-800nm sob um material transparente, a energia absorvida na forma de radiação causa a transição de elétrons de um nível fundamental para um nível excitado em átomos ou moléculas (PAVIA et al., 2010). Geralmente esta transição ocorre de um orbital ocupado de maior energia (HOMO) para um orbital desocupado de menor energia (LUMO).

A espectroscopia no ultravioleta-visível aliada a outras técnicas de análises como espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética pode fornecer informações valiosas sobre a estrutura do composto em estudo.

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível é uma técnica espectrofotométrica fundamentada na Lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso. As medidas de absorção são determinadas pela equação: $A = \log I_0/I = \epsilon \cdot b \cdot c$, onde **A** é a absorbância, **I₀** é a radiação monocromática que incide sobre a amostra e **I** é a radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar (ϵ) é uma grandeza característica das espécies absorventes, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo **c** é a concentração da espécie absorvente e **b**, à distância percorrida pelo feixe através da amostra.

4.2.1 Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC)

Foram obtidos espectros do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona através varreduras das soluções de diferentes concentrações na faixa de 800-200nm em etanol absoluto que estão representados na **Figura 52**, as varreduras foram realizadas em triplicata. As bandas observadas e suas respectivas constantes de absorvidade molar (ϵ) foram comparadas com a literatura, e estão reunidas **Tabela 5**.

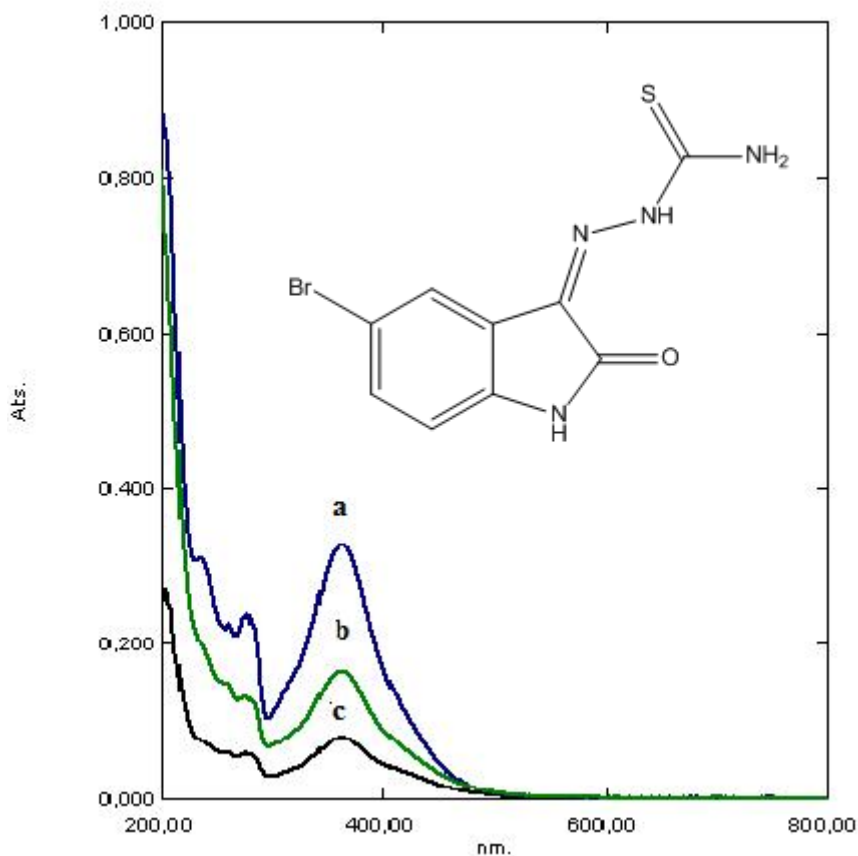


Figura 52- Espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona em etanol absoluto na faixa de 800-200nm nas concentrações: (a) $1,87 \times 10^{-2}$ mmol/L, (b) $9,36 \times 10^{-3}$ mmol/L e (c) $4,68 \times 10^{-3}$ mmol/L.

O espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona pode apresentar bandas que caracterizem as transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Os grupos funcionais amina (N-H), tiol (S-H) apresentam transições de eletrônica do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ que possuem por característica apresentarem apenas um banda de intensidade de baixa a média e constante de absorvidade molar (ϵ) entre 100 a 10.000 que caracteriza um grupo funcional que pode apresentar de baixa a alta intensidade de absorção, em aminas esta transições ocorrem entre 175-200nm (PAVIA, et al., 2010) e não são observadas no espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona. A transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ correspondente ao grupo tiol ocorre entre 200-220nm (PAVIA, et al, 2010)

está banda está ausente no espectro de ultravioleta-visível e confirmando que o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona encontra-se em sua forma tiona (C=S). Estas bandas não foram observadas no composto isatina-3-tiossemicarbazona por KONSTANTINOVIĆ, S.S. et al, 2007.

Tabela 5- Comparação das bandas do espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) com as bandas do espectro da espectroscopia de ultravioleta-visível do composto isatina-3-tiossemicarbazona(HIsaTSC), (KONSTANTINOVIĆ, S.S. et al, 2007).

5-Br-HIsaTSC				HIsaTSC Dados da literatura	
Grupo Funcional	λ (nm)*	T. E.*	(ϵ)*	λ (nm)*	T.E*
Anel aromático	260	$\pi \rightarrow \pi^*$	13462	251	$\pi \rightarrow \pi^*$
	276	$\pi \rightarrow \pi^*$	13017	281	$\pi \rightarrow \pi^*$
Indol	361	$\pi \rightarrow \pi^*$	17326	355	$\pi \rightarrow \pi^*$

(*): λ = comprimento de Onda; T.E.= Transição eletrônica; (ϵ)= constante de absorvidade ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)

Obs: A análise de espectroscopia do composto isatina-3- tiossemicarbazona foi realizada em etanol 70%.

A carbonila (C=O) apresenta transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo a $n \rightarrow \pi^*$ uma transição proibida, as transições do grupo carbonila ocorrem em torno de 280-290nm ($\epsilon=15$) e 188nm ($\epsilon=900$) (PAVIA, et al, 2010). A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila em sistemas conjugados como o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, pode sofrer efeito batocrômico, ou seja, pode ter um deslocamento para comprimento de onda maior, no entanto este efeito não é suficiente para se observar a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro de uma faixa confiável, já que o etanol possui um grupo hidroxila e este apresenta transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$ na faixa de 175-200nm (PAVIA et al., 2010).

O anel aromático apresenta três bandas de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ denominadas bandas primárias e bandas secundárias, as bandas primárias ocorrem em torno de 184-202nm que não são observadas, pois estão acima dos limites da maioria solventes utilizados e a secundária ocorre em torno de 255nm (PAVIA, et al., 2010). O anel aromático do ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona possuiu um átomo de bromo como substituinte, este possui elétrons não ligantes causando deslocamentos das bandas do anel aromáticos para comprimento de onda maior como também um aumento da intensidade da banda secundária.

A presença do sistema indol também contribui com o efeito batocrômico das bandas

de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático devido ao efeito de conjugação do sistema. As bandas do anel aromático ocorrem em 235nm ($\epsilon = 17896$) atribuída à banda primária e as bandas 260nm e 276nm ($\epsilon = 13462$ e $\epsilon = 13017$) que são atribuídas às bandas secundárias.

Como podem ser observar na **Tabela 5** os valores de comprimento de onda encontrados para o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das bandas do anel aromático e do grupo indol são muito próximas das bandas encontradas para o composto isatina-3-tiossemicarbazona, bem como não são observadas transições $n \rightarrow \pi^*$, devido ao fato destas bandas serem menos intensas que a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e com isso serem sobrepostas por estas.

Pode se observar que no composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, foram atribuídas três bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para o anel aromático, (**Tabela 5**). No trabalho de KONSTANTINOVIĆ, S.S., et. al, 2007 para o composto isatina-3-tiossemicarbazona foram atribuídas apenas duas das de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A ausência de uma das bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no espectro de ultravioleta-visível do composto isatina-3-tiossemicarbazona confirma o efeito batocromico causado pelos elétrons não ligantes do substituinte bromo sobre as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.

4.2.2 Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTSC)

As varreduras das análises de espectroscopia na região do ultravioleta do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona foram realizadas em tetraidrofurano na faixa de 800-220nm usando soluções de diferentes concentrações, como pode ser observado na **Figura 53**. As varreduras das soluções do composto 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona foram realizadas em triplicata, sendo que as bandas e suas respectivas constantes de absorvidade molar (ϵ) encontram-se na **Tabela 6**.

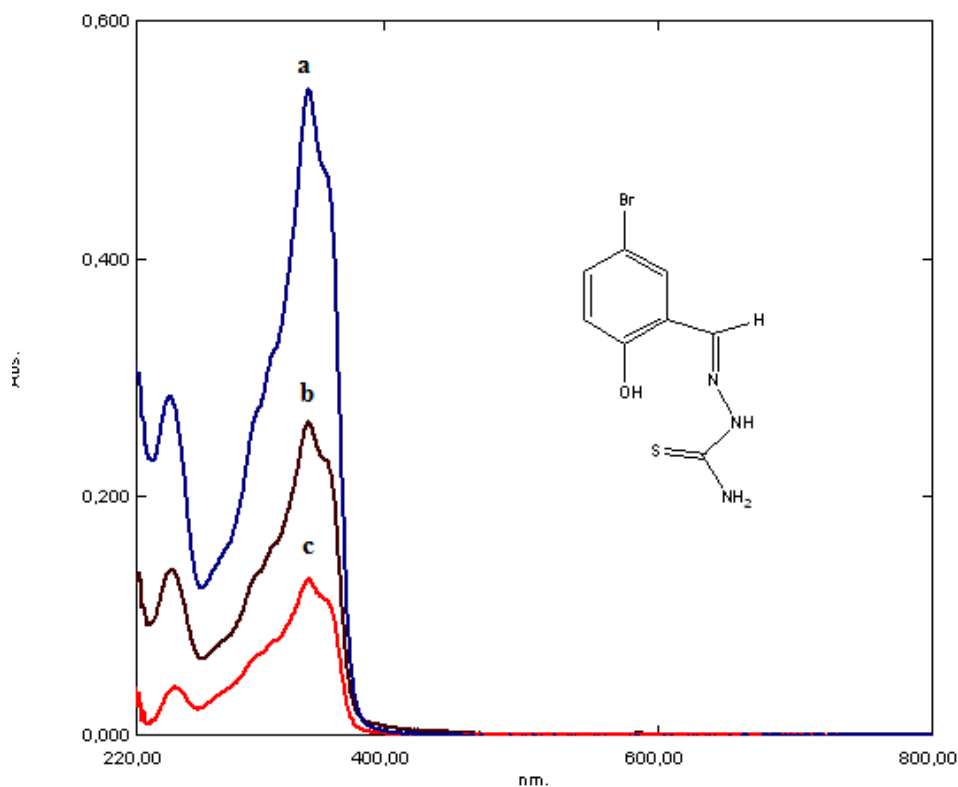


Figura 53- Espectro de composto 5-bromosalicilaldeídotossemicarbazona em tetraidrofurano (THF) na faixa de 800-220nm nas concentrações: (a) $1,75 \times 10^{-2}$ mmol/L, (b) $8,75 \times 10^{-3}$ mmol/L e (c) $4,38 \times 10^{-3}$ mmol/L.

Compostos que possuem em sua estrutura anéis aromáticos podem apresentar três bandas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo duas primárias entre 184-202nm e uma secundária em 255nm (PAVIA, et al., 2010). No entanto no composto 5-bromosalicilaldeídotossemicarbazona é observada apenas uma única banda em 246nm isto ocorre porque os substituintes bromo (Br) e hidroxila (OH) causaram um deslocamento hiperacrômico. O efeito hiperacrômico causado pelos substituintes bromo e hidroxila na banda secundária do composto 5-bromosalicilaldeídotossemicarbazona pelos substituintes é comprovada, pois esta banda segundo PAVIA et al, 2010 é uma banda pouco intensa ($\epsilon = 230$) devido ao fato desta banda ser resultante de interações de níveis eletrônicos com modos vibracionais e no composto foi observado um $\epsilon = 14456$ para banda 246nm.

No espectro de ultravioleta-visível do composto 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona deste trabalho é atribuída apenas uma banda de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático em 246nm ($\epsilon=14456$). No trabalho de ÜLKÜSEVEN, B. et al, 2009 atribuiu um comprimento de onda para o mesmo composto para transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático próximo ao deste trabalho de acordo com a **Tabela 6**.

Tabela 6- Comparação das Bandas do Espectro da espectroscopia de ultravioleta-visível do composto 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTSC) com as bandas do espectro da espectroscopia de ultravioleta-visível do composto na literatura (ÜLKÜSEVEN, B. et al, 2009).

5-Br-H ₂ SalTSC				5-Br-H ₂ SalTSC Dados da literatura		
Grupo Funcional	λ (nm)*	T.E*	ϵ^*	λ (nm)	T.E*	ϵ^*
Anel aromático	246	$\pi \rightarrow \pi^*$	14456	243	$\pi \rightarrow \pi^*$	10820
Azometina Tioamida	---	---	---	315	$n \rightarrow \pi^*$	11560
	346	$n \rightarrow \pi^*$	30251	346	$n \rightarrow \pi^*$	11330

(*) λ = comprimento de Onda; T.E.= Transição eletrônica; (ϵ)= constante de absorvidade ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$)
Obs: A análise de espectroscopia do composto 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona (5-bromo-2-hidroxi-benzaldeído-tiossemicarbazona) foi realizada em clorofórmio (CH_2Cl_2).

O trabalho realizado por ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009, com o mesmo composto, apresenta duas bandas de transições $n \rightarrow \pi^*$ atribuídas a azometina (C=N) 315nm ($\epsilon=11560$) e a tioamida (R-NH-CS-NH₂) que ocorre em 346nm ($\epsilon=11330$) (**Tabela 6**). Neste trabalho o mesmo composto não apresenta a banda próxima a 315nm, a ausência desta banda pode ser explicada pela capacidade dos solventes influenciarem no comprimento de onda absorvida (nm); isto ocorre porque solventes polares não formam ligações de hidrogênio facilmente com estado excitado das moléculas polares levando a um deslocamento nas transições $n \rightarrow \pi^*$ para comprimento de ondas mais curtos (PAVIA et al,2010). Neste trabalho foi usado tetraidrofurano, um solvente menos polar que o clorofórmio que pode formar mais facilmente ligações de hidrogênio com o estado excitado da molécula do composto 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona deslocando as transições $n \rightarrow \pi^*$ para um comprimento de onda maior, e causando assim a sobreposições das bandas das transições $n \rightarrow \pi^*$ da azometina e da tioamida em 346nm.

A banda 346nm encontrada neste trabalho é igual à atribuída a transições $n \rightarrow \pi^*$ da

tioamida no trabalho de ÜLKÜSEVEN, B. et al,2009. Para o composto salicilaldeído-4-aliltiossemicarbazona as transições $n \rightarrow \pi^*$ da tioamida foram atribuída ao comprimento de onda 346nm ($\epsilon = 14986$) (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2008). Para o composto 5-bromosalicilaldeidotiossemicarbazona a transição $n \rightarrow \pi^*$ foi observada em 346nm ($\epsilon = 30252$);

Tabela 6.

4.2.3 Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do complexo 5-bromosalicilaldeidotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível foram realizadas na faixa de 800-220nm utilizando soluções de diferentes concentrações (**Figura 54**). Também foi realizada a análise de uma solução de acetato de níquel com concentração de 7,36mmol/L para verificar uma possível interferência espectral do sal do metal no espectro do complexo (**Figura 55**). Todas as análises foram realizadas em triplicata, as bandas e constantes de absorvidades (ϵ) estão na **Tabela 7**.

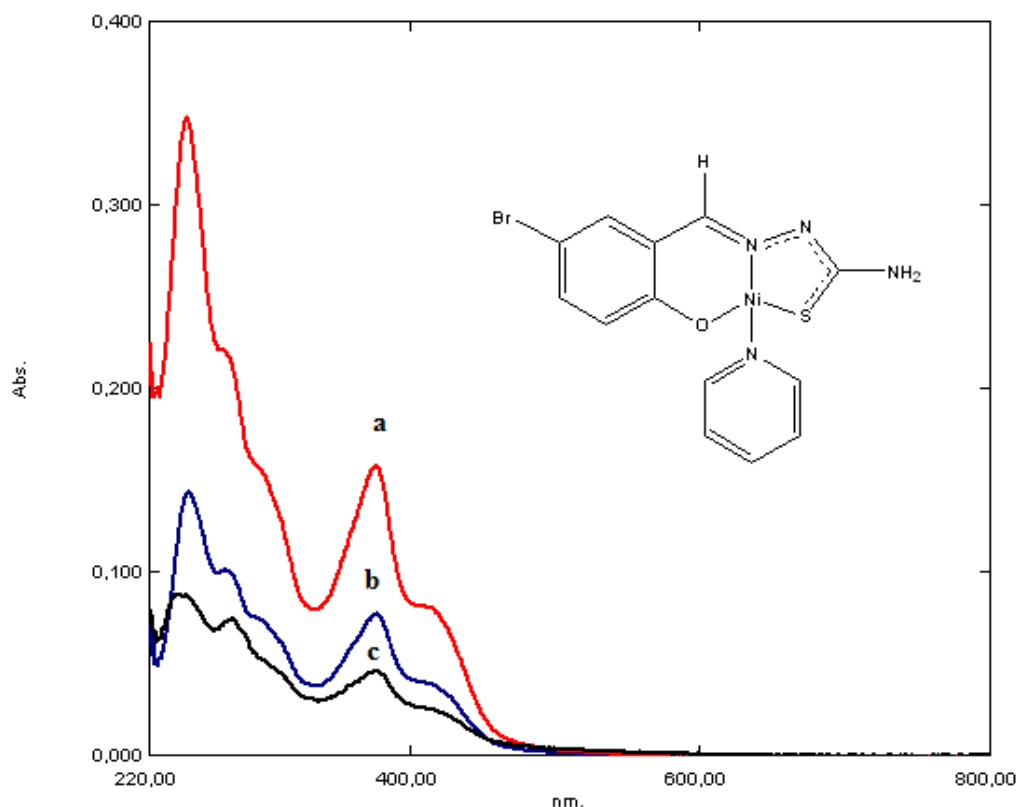


Figura 54- Espectro de ultravioleta-visível do complexo 5-bromosalicilaldeidotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py] em THF entre 800-220nm nas concentrações: (a) $1,85 \times 10^{-2}$ mmol/L, (b) $9,27 \times 10^{-3}$ mmol/L e (c) $4,63 \times 10^{-3}$ mmol/L.

Ao comparar as bandas do espectro de ultravioleta-visível do ligante 5-Br-H₂SalTSC e do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] observa-se que o complexo apresenta bandas entre 274-416nm (**Tabela 7 e Figura 55**) atribuídas a transferência de carga ligante metal (TCLM) e acordo com BARANDAS (2009 apud SCHOONHEYD, 1989, p.1515-1521) que atribuiu a faixa de 200-350nm para as TCLM (Transferência de Carga Ligante Metal).

Tabela 7- Comparação das bandas do espectro de ultravioleta-visível do ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona (5-Br-H₂SalTC) e do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5Br-SalTSC)py].

Grupos	5-Br-H ₂ SalTSC			[Ni(5-Br-SalTSC)py]		
	λ(nm)*	T.E*	ε*	λ(nm)*	T.E*	ε*
Anel aromático	246	π→π*	14456	247	π→π*	16000
TCLM	---	---	---	274 296 377 416	--- --- S→Ni	ombro Ombro 8432 4225
Tioamida	346	n→π*	30251	----	---	---

(*):λ= comprimento de Onda; T.E.= Transição eletrônica; (ε)= constante de absorvidade (L.cm⁻¹.mol⁻¹).

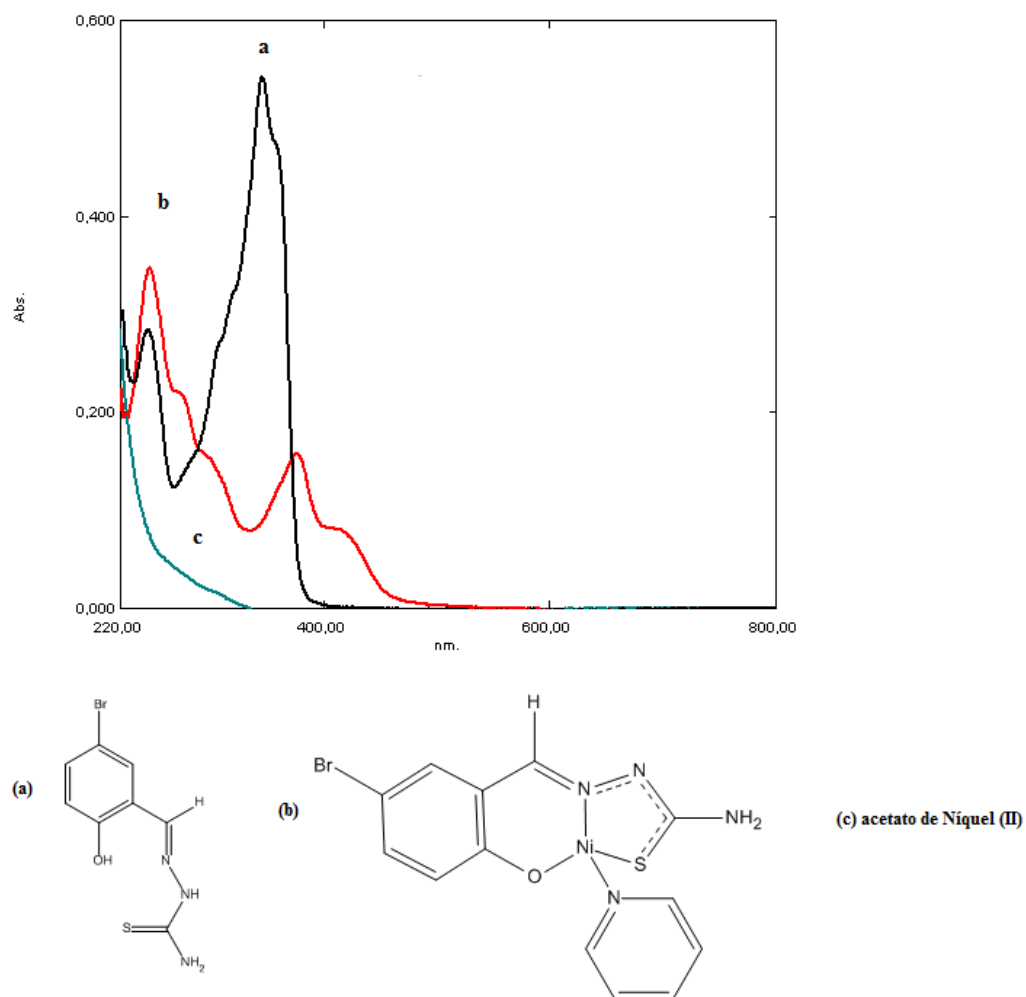


Figura 55- Espectro de ultravioleta-visível: (a) do 5-bromosalicilaldeídotosemicarbazona ($8,75 \times 10^{-3}$ mmol/L); (b) complexo 5-bromosalicilaldeídotosemicarbazonato(piridina) de níquel (II) ($9,27 \times 10^{-3}$ mmol/L); (c) acetato de níquel (II) (7,64 mmol/L), em THF entre 800-220nm.

As bandas de transferência ligante metal entre 296-416nm são próximas as determinadas para o complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{PPh}_3]$ (ÜLKÜSEVEN B. et al., 2009) (**Tabela 8**). O complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{py}]$ apresenta o mesmo padrão descrito por ÜLKÜSEVEN, et al., 2009 para o complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{PPh}_3]$, ou seja não apresenta transições d-d no espectro de ultravioleta-visível.

Tabela 8- Comparação das bandas de transição do espectro de ultravioleta-visível do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] (ÜLKÜSEVEN, et al., 2009).

Grupos	[Ni(5-Br-SalTSC)py]			[Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃]		
	λ (nm)	T.E*	ϵ^*	λ (nm)	T.E*	ϵ^*
Anel aromático	246	$\pi \rightarrow \pi^*$	16000	242	$\pi \rightarrow \pi^*$	13240
TCLM	274	---	---	---	---	---
	296	---	---	296		Ombro
	377	---	8432	372	S \rightarrow Ni	3840
	416	---	4225	410		1880

(*): λ = comprimento de Onda; T.E.= Transição eletrônica; (ϵ)= constante de absorvidade ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$).

Também pode se concluir observando a **Figura 55** que o acetato de níquel (II) não produz nenhuma interferência no espectro do complexo já que não apresenta nenhuma banda na região do espectro do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

O complexo em questão no seu espectro de absorção, registrado na **Figura 55**, só apresenta picos de absorção na região de 220 a 500nm, induz a sugerir uma geometria quadrado-planar. Essa geometria foi confirmada pela difração de raios X em monocristal.

4.3 Difração de raios X em monocristal

A difração de raios X em monocristal é uma técnica analítica não-destrutiva baseada na interferência construtiva de radiação monocromática incidida sobre uma amostra cristalina. A interação dos raios X incidentes sobre a amostra produz interferência construtiva, ou seja, produz um raio difratado, quando satisfazem as condições da lei de Bragg ($n\lambda=2\theta\sin$) que relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo difração e a estrutura do espaço da amostra cristalina.

A difração de raios X de monocristal fornece informações detalhadas sobre a estrutura interna da substância incluindo as dimensões de cela, comprimento de ligação, ângulos de ligação, interações e detalhes sobre a ordenação com alto índice de confiabilidade.

4.3.1 Análise de difração de raios X em monocristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC)

A análise de difração de raios X do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona teve seus dados coletados em um difratômetro Bruker APEX II com detector de área CCD e monocromatizador de grafite, radiação Mo-K α , usando o programa COSMO. No que se refere ao refinamento de cela, dados de redução e correção de absorção foram feitos usando os programas SAINT e SABABS, respectivamente. A estrutura do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona foi resolvida através de métodos diretos e refinamento F² com parâmetros de temperatura anisopróticos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios foram encontrados experimentalmente no mapa de densidade eletrônica, já os hidrogênios aromáticos foram determinados geometricamente.

Os dados coletados na análise de difração de raios X em monocristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona estão na **Tabela 9**. O composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona cristalizou em sistema monoclinico do tipo Bravais de grupo espacial C₂/c, apresentando índice de discordância para $I>2\sigma(I)$ $R_1=0,0392$ e $wR_2=0,1036$ e para todos os dados $R_1=0,0522$ $wR_2=0,1036$.

Tabela 9- Dados da coletas de intensidade e refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIIsaTSC).

Fórmula Empírica	$C_{11}H_{10}BrN_5OS$
Peso Molecular (g/mol)	340,20
Nome	5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos Raios-X	Mo (0,71073Å)
Sistema cristalino	Monoclínico
Sistema especial	C_2/c $n^\circ 15$
Cela elementar	$a=20,017\text{Å}(4)$
	$b=13,352\text{Å}(2)$
	$c=13,190\text{Å}(5)$
	$\beta=129,258(2)^\circ$
Volume da cela elementar	2729,6(12)
Z	8
Densidade (calculada)	1,656 mg/m ³
Coefficiente de absorção	3,164mm ⁻¹
F(000)	1360
Dimensões do crystal	0,50 x 0,40 x 0,20 mm ³
Intervalo de θ para a coleta de dados	$2,01 \leq 2\theta \leq 28,34^\circ$ $-26 \leq h \leq 14$
Limites de índices de Miller	$-16 \leq k \leq 17$
	$-7 \leq l \leq 17$
Reflexões coletadas	10884
Reflexões independentes	3377 [$R_{int} = 0,0300$]
Reflexões observadas $I > 2 \sigma(I)$	2754
Complemento para teta 28,34°	98,9%
Métodos de Refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa em F^2
Dados/Restrições/Parâmetros	3377/0/173
S, índice de confiança incluindo F^2	1,066

Índices R para os dados $I > 2 \sigma(I)$	$R_1 = 0,0392$
Índice R para todos os dados	$wR_2 = 0,1036$ $R_1 = 0,0522$
Densidade eletrônica Residual Máxima e Mínima	$wR_2 = 0,1086$ 1,035 e $-0,864 \text{ \AA}^{-3}$

A estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona mostra uma molécula de acetonitrila como solvato de cristalização, e está representada na **Figura 56**. O composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona apresenta ângulo diedro igual a $1,803(8)^\circ$ entre os fragmentos 5-bromoisatina e a função tiossemicarbazona confirmando assim a híbridização sp^2 dos átomos C(7) N(2) e C(9).

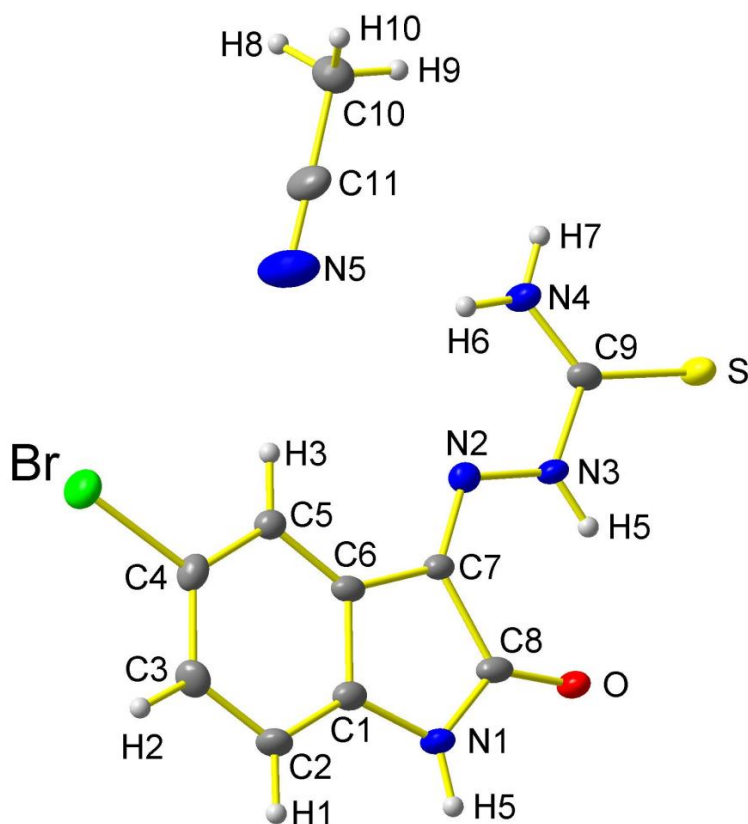


Figura 56- Representação estrutural do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaISC) com elipsóides térmicas de 50%.

A **Tabela 10** traz os principais comprimentos de ligação do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, sendo que o comprimento de ligação $1,285(4) \text{ \AA}$ para C(7)-N(2)

caracteriza ligação dupla de base de Schiff que é muito semelhante a distância encontrada para o composto isatina-3-tiossemicarbazona por CASAS, J.S. et al., 2000 de 1,286(5)Å.

Os principais ângulos de ligação do grupo tiossemicarbazona C(7)-N(2)-N(3) 117,8(3)°. N(2)-N(3)-C(9) 119,00(3)° e N(4)-C(9)-N(3) 116,6(3)°, apresentam valores próximos a 120° que caracterizam carbono de geometria trigonal plana (sp^2) que confirmam que a metade tiossemicarbazona tende a planaridade.

Tabela 10- Comparação dos principais comprimentos de ligação (Å) entre dos compostos 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) e isatina-3-tiossemicarbazona (HIsaTSC), (CASAS, J.S. et al, 2000), com seus respectivos desvios padrões.

Ligação	5-Br-HIsaTSC	Ligação	HIsaTSC
	Comprimento de ligação (Å)		Comprimento de ligação (Å)
C(7)-N(2)	1,285(4)	N(3)-C(2)	1,286(5)
N(2)-N(3)	1,352(4)	N(3)-N(2)	1,356(5)
C(8)-O	1,216(4)	O(1)-C(3)	1,235(6)
C(9)-S	1,681(3)	C(1)-S(1)	1,663(4)

Como pode ser observado na **Tabela 10** a maior diferença entre os comprimento de ligação (Å) entre os dois compostos está nas ligações C(8)-O (carbonila da função amida). No 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona é de 1,216(4)Å e no isatina-3-tiossemicarbazona 1,235(6)Å (O(1)-C(3)).

A deslocalização da densidade eletrônica da carbonila da função amida do grupo indol causa uma a deslocalização da densidade eletrônica da metade tiossemicarbazona aumentando assim o comprimento da ligação C(1)-S(1) de 1,663(4)Å do composto isatina-3-tiossemicarbazona para 1,681(3)Å na ligação (C(8)-S) para o 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona. Os demais comprimentos de ligações, ângulos e outros dados cristalográficos da estrutura molecular/cristalina do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona estão no **anexo B**.

A cela elementar da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona é formada por oito moléculas ($Z=8$) como encontra-se registrado na **Tabela 9**. Na **Figura 57** temos a cela elementar da estrutura cristalina/ molecular visualizada sobre o eixo c , a qual apresenta as moléculas organizadas de tal forma a observar a formação de canais que são preenchidos pelas moléculas de acetonitrila.

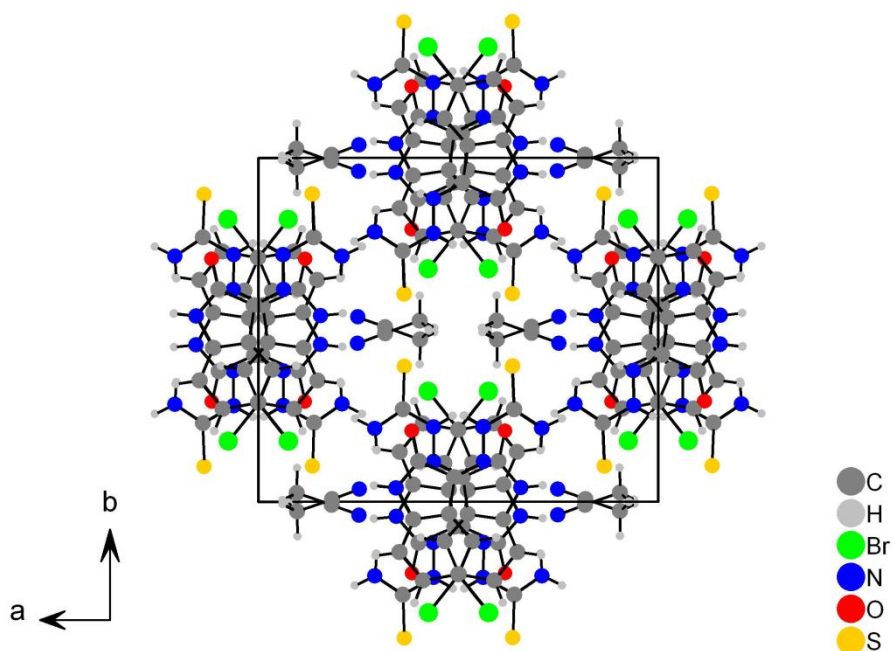


Figura57- Cella elementar da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) visualizada sobre o eixo *c*.

A estrutura cristalina/ molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona apresenta a formação de uma rede polimérica infinita planar estabilizada por interações intermoleculares entre as moléculas do composto. As interações intermoleculares que estabilizam a formação da rede polimérica planar infinita são: N-H(5)···S [H···A] 2,502(4)Å e ângulo de 168,529(22)°, e [H···A] N-H(7)···O 2,051(1)Å e ângulo de 172,77(21)°, estas distâncias são menores que a soma dos raios de Van der Waals 2,89Å e 2,61Å dos átomos de hidrogênio(1,09Å) e enxofre (1,80Å) e hidrogênio e oxigênio (1,52Å); estas interações são estabilizadas pelo formação de anéis de oito membros quando são incluídos os dois átomos de hidrogênio (**Figura 58**).

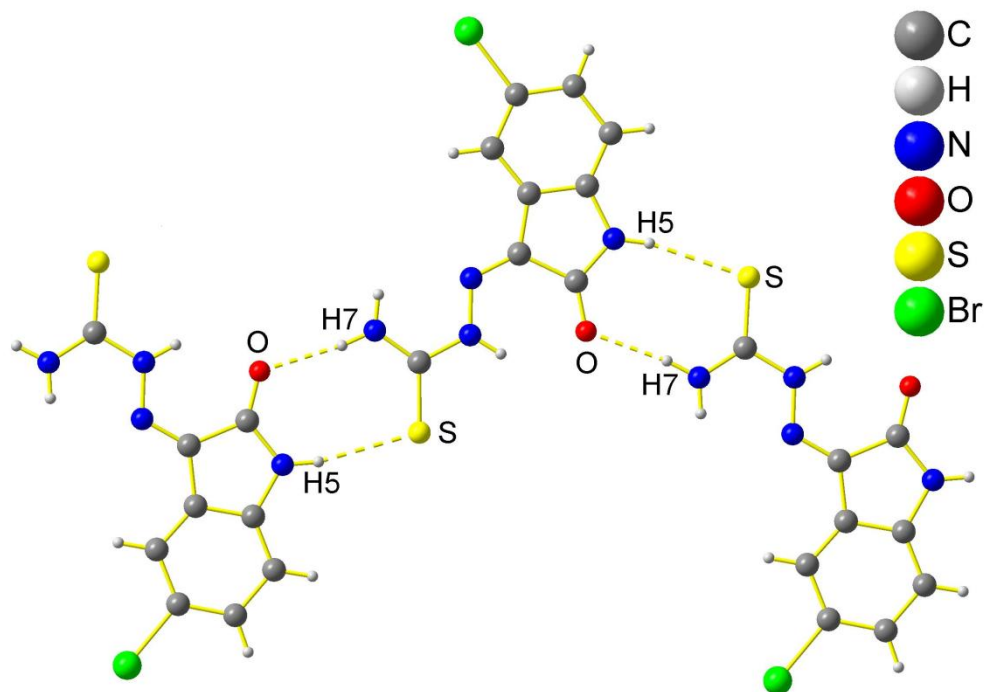


Figura 58- Representação das interações intermoleculares N-H(7)···O e N-H(5)···S do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5Br-HIsaTSC).

Outro aspecto relevante da estrutura cristalina/molecular do 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona é mostrado na **Figura 59**. Observa-se a ocorrência de interações intermoleculares entre uma molécula de acetonitrila e o composto em questão. O hidrogênio (H3) do anel aromático que ocupa a posição orto em relação ao substituinte bromo faz uma ligação de hidrogênio com o átomo de nitrogênio da acetonitrila [H···A] (H(3)···N(5)) com distância de 2,563(3) Å e ângulo de 166,948(21)⁰. O mesmo átomo de nitrogênio da acetonitrila também interage com o hidrogênio ligado ao nitrogênio da função tioamida do grupo tiossemicarbazona (N-H(6)···N(5)). Essa ligação possui um comprimento de [H···A] 2,613(0) Å e ângulo de 161,026(13)⁰. Ainda sobre essas duas ligações de hidrogênio, deve-se dizer que essas são menores que a soma dos raios de Van der Waals (2,64Å). Como o átomo de nitrogênio da acetonitrila faz duas ligações pode-se dizer que esse atua como um aceptor de hidrogênio bifurcado formando um macro anel de dez membros quando os dois átomos de hidrogênio são incluídos na contagem.

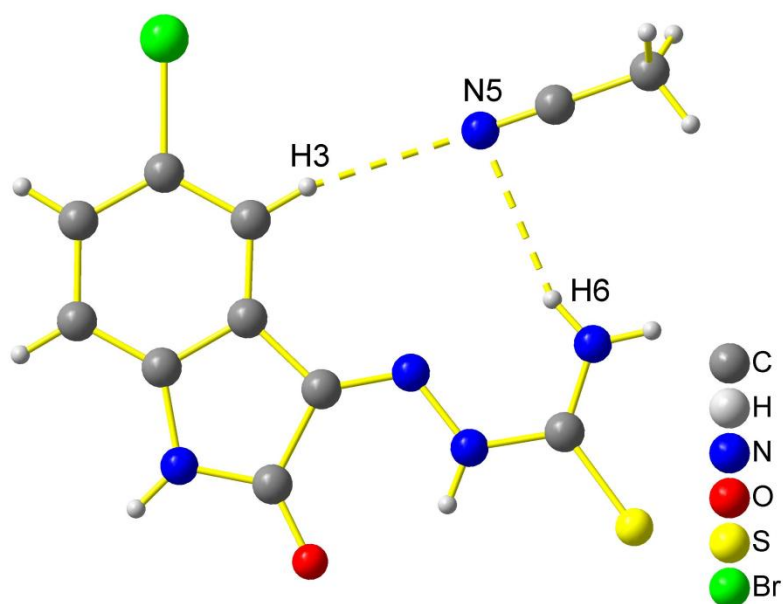


Figura 59- Representação das interações intermoleculares C-H(3)···N(5) e N-H(6)···N(5) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIaTSC).

Há interações intermoleculares do tipo C-H(10)···S e N-H(5)···S (**Figura 60**) com distâncias[H···A] de 2,941(1)Å e 2,502(4)Å, as distâncias encontradas são próximas ou menores que a soma dos raios de Van der Waals dos átomos de enxofre e hidrogênio que é 2,89Å. O átomo de enxofre atua como um aceptor do tipo bifurcado com uma molécula de acetonitrila e outra molécula de 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona via átomo hidrogênio da função amida do grupo indol, gerando assim um ângulo H(10)···S···H(5) igual a 98,091(9)°.

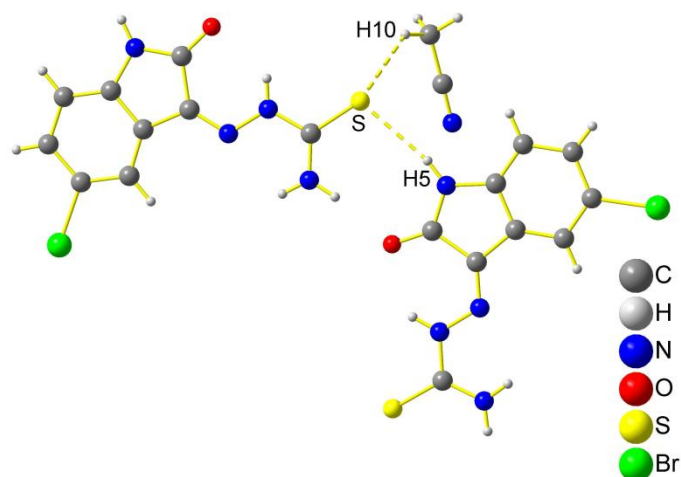


Figura 60- Representação das interações intermoleculares N-H(10)···S···(5) H-N do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIaTSC).

Ainda há interações do tipo C-H(9)···O e N-H(7)···O (**Figura 61**) com distâncias [H···A] 2,594Å e 2,051Å estes valores são menores que a soma dos raios de Van der Waals dos átomos de hidrogênio e oxigênio. O ângulo formado entre as duas interações H(9)···O···H(7) é igual a 78,225(7)°. Estas duas ligações mostram que a carbonila da função amida do grupo indol também atua como um acceptor bifurcado de modo semelhante a tiocarbonila da função tiossemicarbazona.

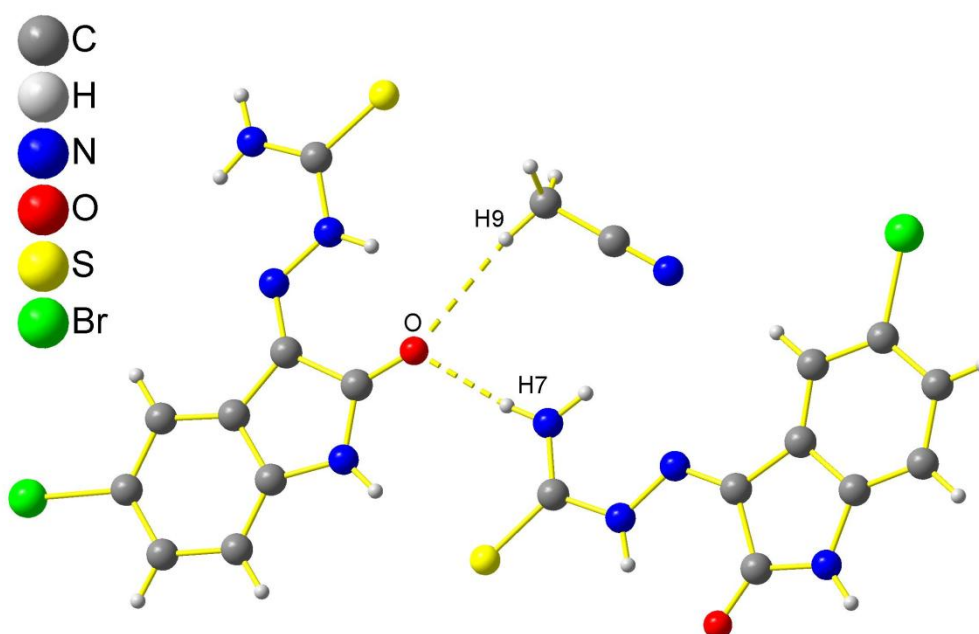


Figura 61- Representação das interações C-H(9)···O e N-H(7)···O do composto 5-bromoisatrina-3-tiossemicarbazona (5-Br-H-IsaTSC).

A vista da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatrina-3-tiossemicarbazona sobre eixo *b* mostrado na **Figura 62** apresenta o empilhamento das moléculas do composto de forma planar e paralelas entre si. Este empilhamento é estabilizado por interações π - π dos átomos de carbono do anel indol, encontrados na **Figura 63**. Estas interações são confirmadas, pois as distâncias encontradas entre os átomos de carbonos das moléculas de ligantes paralelos foram de [C···C] 3,20Å e 3,40Å valor inferior ou igual à soma dos raios de Van der Waals (3,40Å) dos átomos de carbono o que confirma a interação π - π .

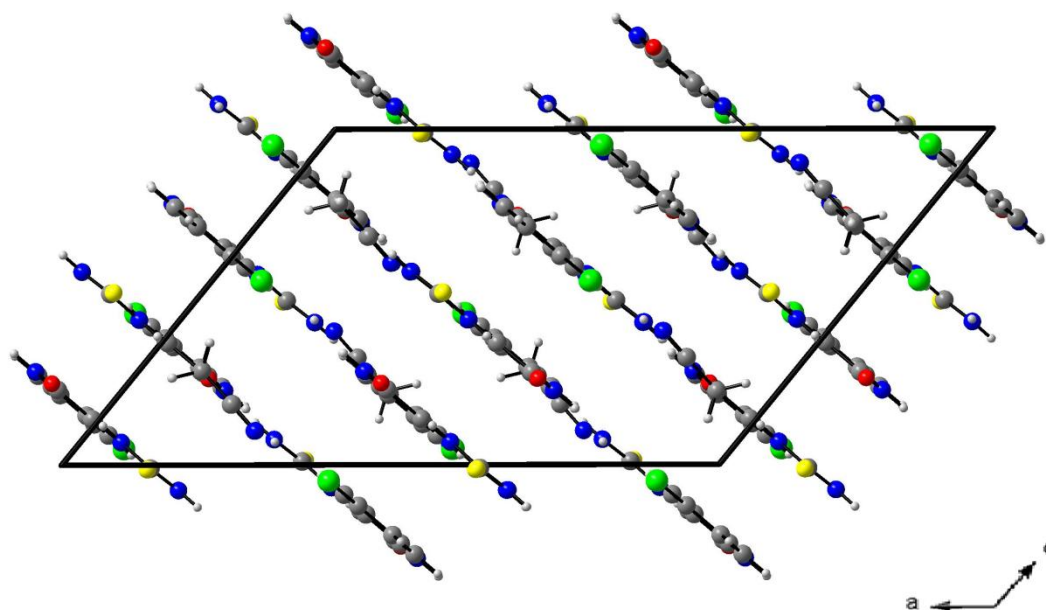


Figura 62-Cela elementar da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) vista pelo eixo *b*.

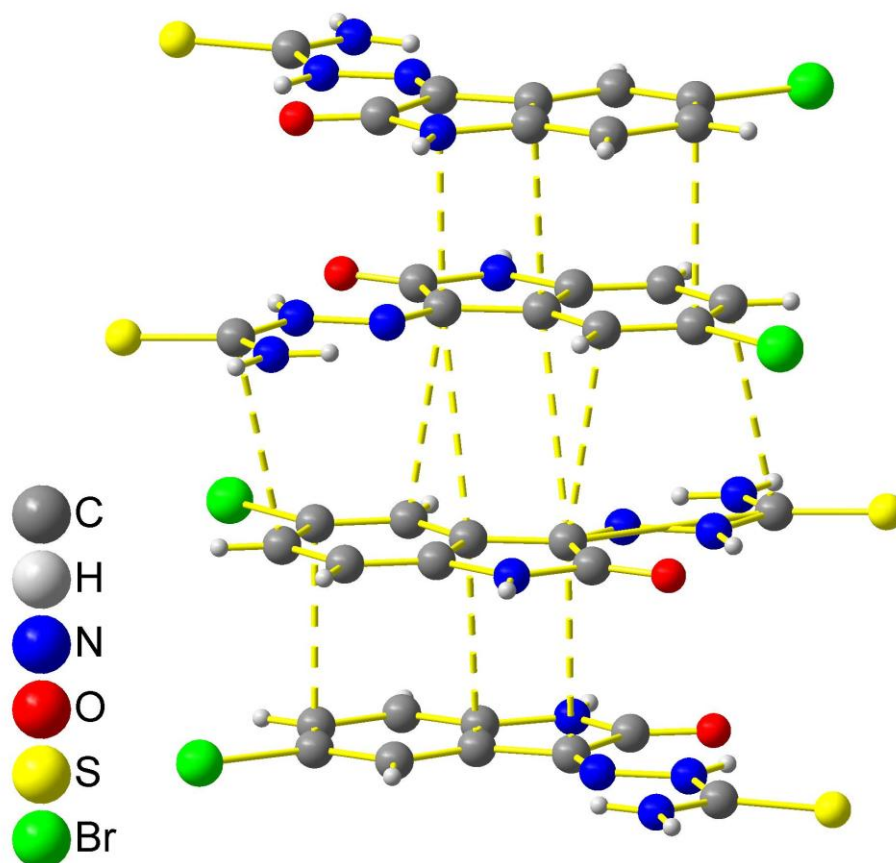


Figura 63- Representação das interações π - π da estrutura cristalina/molecular do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC).

4.3.2 Análise de difração de raios-X em monocristal do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-BrSalTSC)py]

A análise de difração de raios X do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py] teve seus dados coletados em um difratômetro Bruker APEX II com detector de área CCD e monocromatizador de grafite, radiação Mo-K α , usando o programa COSMO. No que se refere ao refinamento de cela, dados de redução e correção de absorção foram feitos usando os programas SAINT e SABABS, respectivamente. A estrutura do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] foi resolvida através de métodos diretos e refinamento F² com parâmetros de temperatura anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios foram encontrados experimentalmente no mapa de densidade eletrônica, já os hidrogênios aromáticos foram determinados geometricamente.

A **Tabela 11** traz dados cristalográficos do complexo 5-bromosalicilaldeído tiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py] .

Tabela 11- Dados da coleta de intensidade e refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py].

Fórmula Empírica	C ₁₃ H ₁₁ BrN ₄ NiOS
Peso Molecular (g/mol)	409,94
Nome	5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato (piridina) de níquel (II)
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda dos Raios-X	Mo (0,71073Å)
Sistema cristalino	Monoclínico
Sistema espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> n°14
Cela elementar	<i>a</i> =12,2448(4)Å <i>b</i> =4,11340 (10) Å <i>c</i> =31,1340 (11) Å β =112,6470(10)°
Volume da célula elementar	1447,24(8)Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,881 mg/m ³

Coefficiente de absorção	42,48mm ⁻¹
F(000)	816
Intervalo de θ para a coleta de dados	$3,33 \leq 2\theta \leq 27,50^\circ$
	$-15 \leq h \leq 15$
Limites de índices de Miller	$-5 \leq k \leq 5$
	$-40 \leq l \leq 39$
Reflexões coletadas	5655
Reflexões independentes	3228 [$R_{\text{int}} = 0,0169$]
Reflexões observadas $I > 2 \sigma(I)$	2692
Complemento para teta $27,50^\circ$	96,8%
Métodos de Refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa em F^2
Dados/Restrições/Parâmetros	3228/0/234
S, índice de confiança incluindo F^2	1,026
Índices R para os dados $I > 2 \sigma(I)$	$R_1 = 0,0232$
	$wR_2 = 0,0507$
Índice R para todos os dados	$R_1 = 0,0336$
	$wR_2 = 0,0555$
Densidade eletrônica Residual Máxima e Mínima	0,330 e $-0,348 \text{ \AA}^{-3}$

O complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py] apresentado na **Figura 64** cristalizou no sistema monoclínico e pertencente ao tipo de redes bravais primitiva com grupo espacial $P2_1/c$ dados estes encontrados na **Tabela 11**.

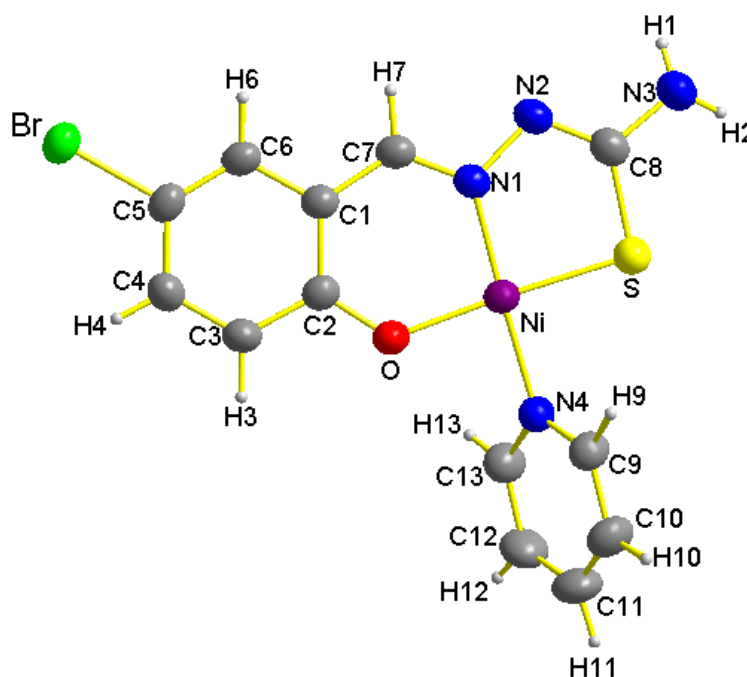


Figura 64- Representação da estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] com elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

A estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] é do tipo mononuclear pois possui só um átomo de níquel com número de coordenação igual a quatro. O complexo em questão apresenta geometria quadrado-planar levemente distorcida, pois os ângulos entre as ligações N(1)-Ni-S ($87,23(6)^\circ$), N(4)-Ni-S ($90,53(6)^\circ$), O-Ni-N(4) ($86,41(7)^\circ$) e O-Ni-N(1) ($95,76(7)^\circ$) apresentados na **Tabela 12** possuem soma igual $359,93^\circ$, valor este próximo ao ideal de 360° .

Os ângulos N(1)-Ni-N(4) igual a $177,05^\circ$ e O-Ni-S de $176,49^\circ$, no entanto confirmam sua geometria quadrado-planar levemente distorcida. O mesmo é observado para os complexos [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh₃]Cl.EtOH (P.X. GARCÍA-REYNALDOS, et al, 2007), [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] (ÜLKÜSEVEN, B. et al, 2009) e [Ni(stc-N-Me)] (LOBANA, T.S. et al., 2010) onde a soma dos ângulos internos é próximo a 360° , logo a distorção da geometria quadrado é confirmada pelo ângulo N(1)-Ni-P e O-Ni-S para os complexos [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh₃]Cl.EtOH ($175,21(9)^\circ$, $176,64(7)^\circ$) e [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] ($176,01(12)^\circ$, $(174,25(11)^\circ$) e [Ni(stc-N-Me)py] N(1)-Ni-N(2) $177,73(6)^\circ$ e S(1)-Ni-O(1) $175,71(4)^\circ$.

Os complexos [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh₃]Cl.EtOH e [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] apresentam maior distorção da geometria quadrado-planar que o complexo em questão e pode ser justificado porque o co-ligante trifenilfosfina é uma molécula mais volumosa que o co-ligante piridina causando assim maior efeito estérico e consequentemente maior distorção da

geometria. Como pode-se observar não houve uma grande variação dos ângulos internos do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] quando comparado com os da literatura apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12-Comparação dos ângulos internos do complexo com seus respectivos desvios padrão [Ni(5-Br-SalTSC)py] com os complexos da literatura [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009), [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃]Cl.EtOH (GARCÍA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007) e [Ni(stc-N-Me)py] (LOBANA, T.S. et al., 2010).

[Ni(5-Br-SalTSC)py] (Neste trabalho)		[Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃] Dados da literatura		[Ni(5-Br-HSalTSC)PPh ₃]Cl.Et OH Dados da literatura		[Ni(stsc-N-Me)(py)] Dados da literatura	
Ligações	(°)*	Ligações	(°)*	Ligações	(°)*	Ligações	(°)*
N(1)-Ni-S	87,23 (6)	N(1)-Ni-S(1)	87,23 (12)	S-Ni-N(1)	88,65 (8)	N2-Ni1-S1	87,64(4)
N(4)-Ni-S	90,53 (6)	P(1)-Ni(1)-S(1)	90,50 (5)	S-Ni-P	92,23 (4)	N1-Ni1-S1	90,10(4)
O-Ni-N(4)	86,41 (7)	O(1)-N(1)-P(1)	88,27 (9)	P-Ni-O(1)	84,90 (7)	O1-Ni1-N1	85,62(5)
O-Ni-N(1)	95,76 (7)	O(1)-Ni(1)-N1	94,32 (14)	O(1)-Ni-O(1)	94,40 (1)	N2-Ni1-O1	96,64 (6)
N(1)-Ni-N(4)	177,05 (8)	P(1)-Ni(1)-N(1)	176,01 (12)	P-Ni-N(1)	175,21 (9)	N(1)-Ni-N(2)	177,73 (6)
O-Ni-S	176,49 (5)	O(1)-Ni(1)-S(1)	174,25 (11)	S-Ni-O(1)	176,64 (7)	S(1)-Ni-O(1)	175,71 (4)

*(°): ângulo entre as ligações.

No complexo o átomo de níquel apresenta estado de oxidação igual a +2 balanceada pela carga da forma diâniônica do ligante 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazona, pois tanto a função fenólica quanto a cadeia tiossemicarbazona (N2) encontram-se desprotonados. O ligante atua de forma quelante tridentada “N,S,O-doador”. Devido ao modo quelante tridentado do ligante observa-se a formação de dois anéis condensados sendo um hexagonal e o outro pentagonal (**Figura 64**). Com base no efeito quelato pode-se dizer que esses dois anéis contribuem para a estabilidade do complexo.

Os comprimentos das ligações dos átomos doadores “N,S,O” com carbono são mostrados na **Tabela 13**.

Tabela 13- Comparação dos principais comprimentos de ligação com seus respectivos desvios padrões dos átomos doadores envolvidos no complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] e o complexo [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh₃] (GARCÍA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007).

[Ni(5-Br-SalTSC)py]		Ni(5-Br-H-SalTSC)PPh ₃]Cl.EtOH Dados da literatura	
Ligação	(Å)*	Ligação	(Å)*
S-C(8)	1,733(2)	S-C(8)	1,712(2)
O-C(2)	1,308(3)	O-C(2)	1,317(3)
N(1)-C(7)	1,292(3)	N(1)-C(7)	1,290(3)

Como pode ser observado na **Tabela 12** os comprimentos de ligação encontrados para o complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] para as ligações S-C(8) 1,733(2)Å, O-C(2) 1,308(3)Å, N(1)-N(2) 1,405(2)Å são próximas ao encontrados para a estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh₃]Cl.EtOH (GARCÍA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007) a ligação S-C(8) tem distância próxima a do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] 1,731(5) (ÜLKÜSEVEN, B. et al, 2009).

Os comprimentos de ligação encontrados para a esfera de coordenação do íon níquel são: Ni-S 2,1519(6)Å, Ni-N(1) 1,8574(15)Å e Ni-O 1,8568(15)Å, e são próximos a de outros complexos semelhantes conforme mostra a **Tabela 14**.

As tabelas com os demais comprimentos de ligações e ângulos do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] são encontrados no **Anexo C**.

Tabela 14- Comparação dos comprimentos de ligação do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py], [Ni(5-Br-SalTSC)PPh₃] (ÜLKÜSEVEN, B. et al., 2009) e [Ni(5-Br-HSalTSC)PPh₃]Cl.EtOH (GARCÍA-REYNALDOS, P.X. et al., 2007).

[Ni(5-Br-SalTSC)py]		Ni(5-Br-SalTSC)PPh ₃] Dados da literatura		Ni(5-Br- HSalTSC)PPh ₃]Cl.EtOH Dados da literatura	
Ligação	(Å)	Ligação	(Å)	Ligação	(Å)
Ni-S	2,133(1)	Ni(1)-S(1)	2,1345(13)	Ni-S	2,133(1)
Ni-N(1)	1,8574(15)	Ni-N(1)	1,883(3)	Ni-N(1)	1,879(2)
Ni-O	1,8568(15)	Ni-O(1)	1,853(3)	Ni-O(1)	1,845(2)

Depois da discussão da composição da esfera de coordenação do íon níquel (II) e da geometria molecular com os seus respectivos comprimentos de ligação e os ângulos do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] é necessário apresentar as interações intramoleculares existentes na estrutura.

A **Figura 65** mostra o átomo de oxigênio do fenolato atuando como um aceptor bifurcado, pois realiza duas ligações de hidrogênio intramoleculares. A primeira ocorre com o hidrogênio (H3) do anel aromático e o oxigênio do fenolato (C-H(3)⋯O). Essa ligação de

hidrogênio apresenta um comprimento de $2,529(1)\text{\AA}$ $[\text{H}\cdots\text{A}]$. A segunda ligação de hidrogênio também tem a presença do oxigênio do fenolato, porém com o hidrogênio da posição orto do co-ligante piridina ($\text{C-H}(13)\cdots\text{O}$) e essa ligação possui um comprimento de $2,669(2)\text{\AA}$ $[\text{H}\cdots\text{A}]$.

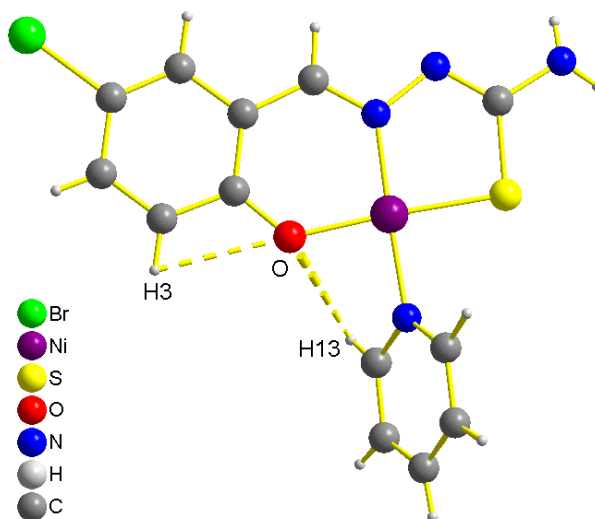


Figura 65- Representação das interações intramoleculares $\text{C-H}(3)\cdots\text{O}$ e $\text{C-H}(13)\cdots\text{O}$ do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{py}]$.

A estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Ni}(5\text{-Br-SalTSC})\text{py}]$ apresenta interações intermoleculares do tipo $\text{N-H}(1)\cdots\text{N}(2)$ apresentadas na **Figura 66** que possui a distância $2,298(1)\text{\AA}$ $[\text{H}\cdots\text{A}]$ valor que é inferior a soma dos raios de Van der Waals dos átomos de hidrogênio ($1,09\text{\AA}$) e nitrogênio ($1,55\text{\AA}$). Esta interação é estabilizada pela formação de anel de oito membros.

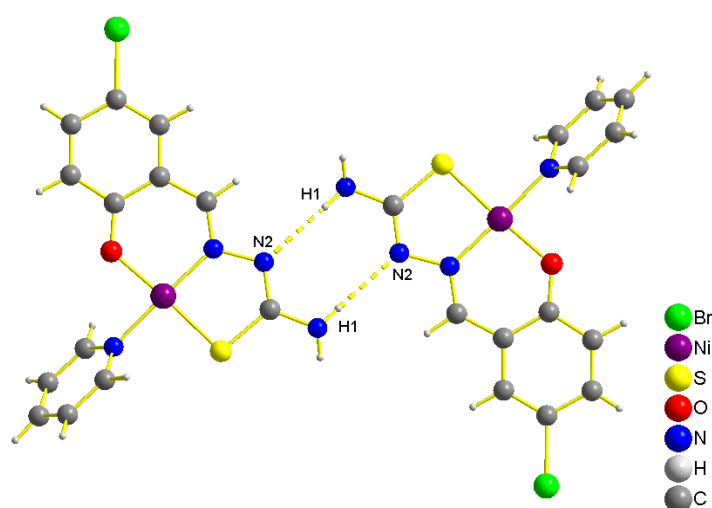


Figura 66- Representação das interações intermoleculares do tipo N-H(1)···N(2) do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

Existem também interações intermoleculares do tipo C-H(10)···S representadas na **Figura 67**, a distância entre o átomo de hidrogênio e o átomo de enxofre é respectivamente $2,954(1)\text{\AA}$ [H···A] que é ligeiramente maior que a soma dos seus respectivos raios de Van der Waals que é igual a $2,89\text{\AA}$ [H···A]. Na estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] cada molécula do complexo está ligada a outras duas moléculas através das interações N-H(1)···N(2) e C-H(10)···S como mostra a **Figura 68** formando assim um polímero de ligações de hidrogênio, O polímero forma-se em uma única dimensão (1D) formando uma cadeia em zig-zag, representado na **Figura 69**. Cabe ressaltar que as interações C-H(10)···S é ligações de hidrogênio não clássicas.

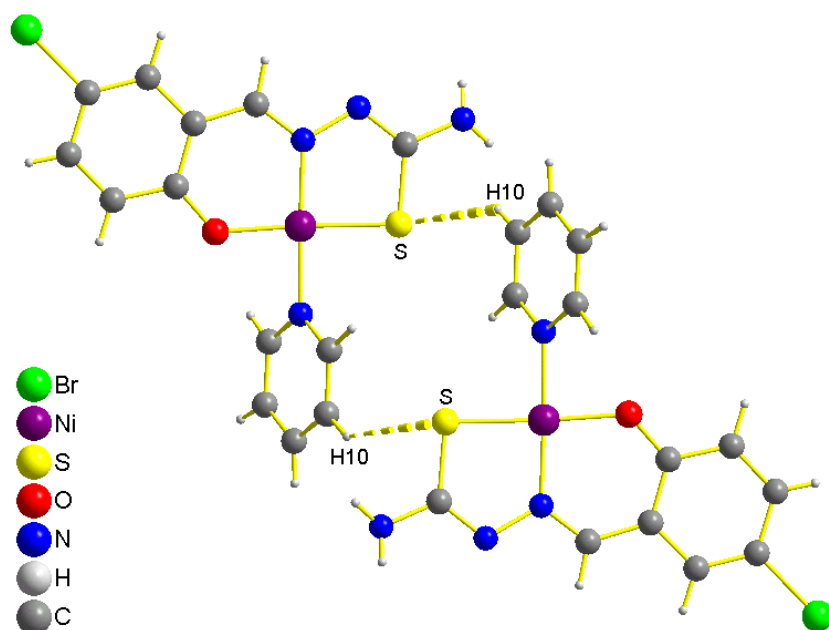


Figura 67- Representação das interações C-H(10)⋯S do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

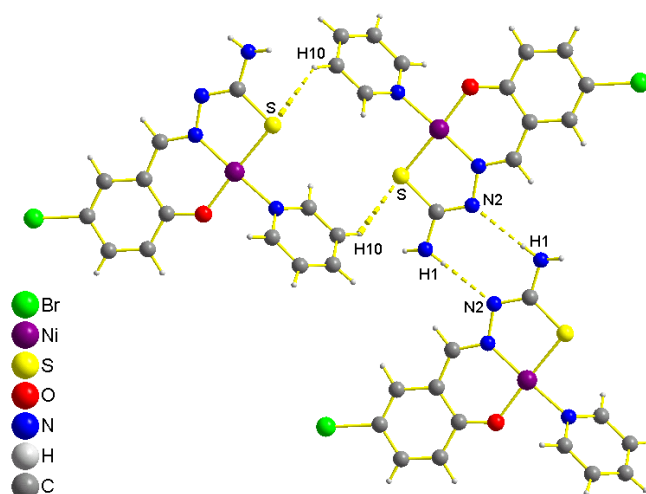


Figura 68- Representação das interações N-H(1)⋯N(2) e C-H(10)⋯S do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

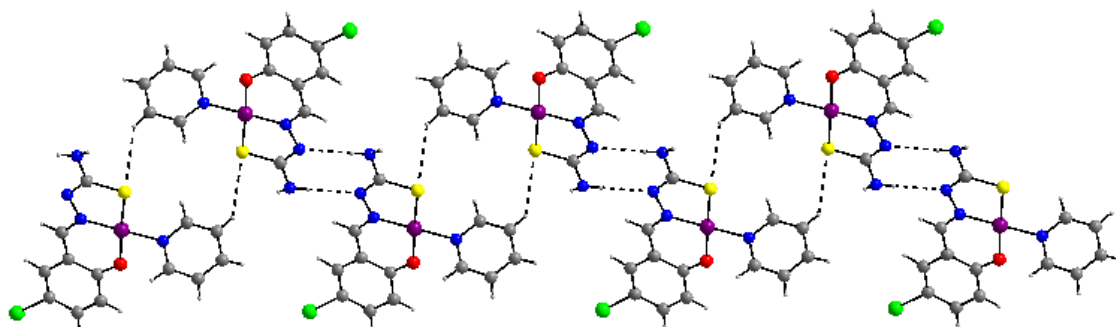


Figura 69- Representação do polímero de coordenação do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

A estrutura cristalina/ molecular vista sobre eixo *b* mostra as moléculas do complexo de [Ni(5-Br-SalTSC)py] organizadas de forma diagonal e paralelas entre si, no entanto a direção da orientação diagonal muda tornando-as perpendiculares ou próximas da perpendicularidade como mostra a **Figura 70**.

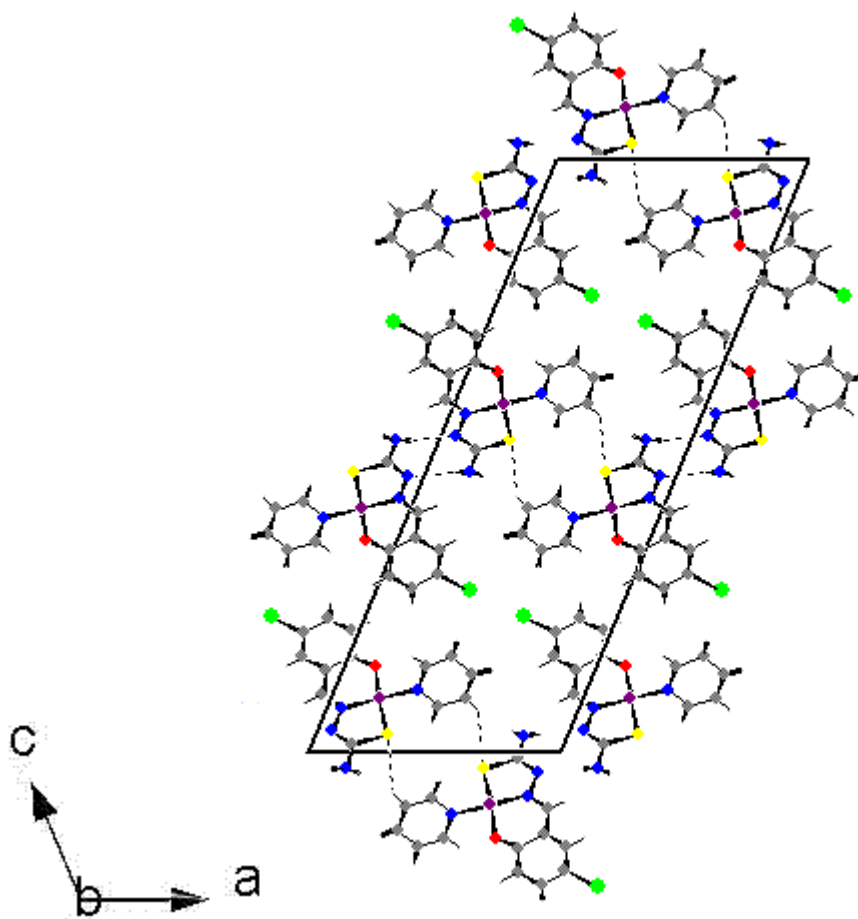


Figura 70- Vista do eixo *b* da estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

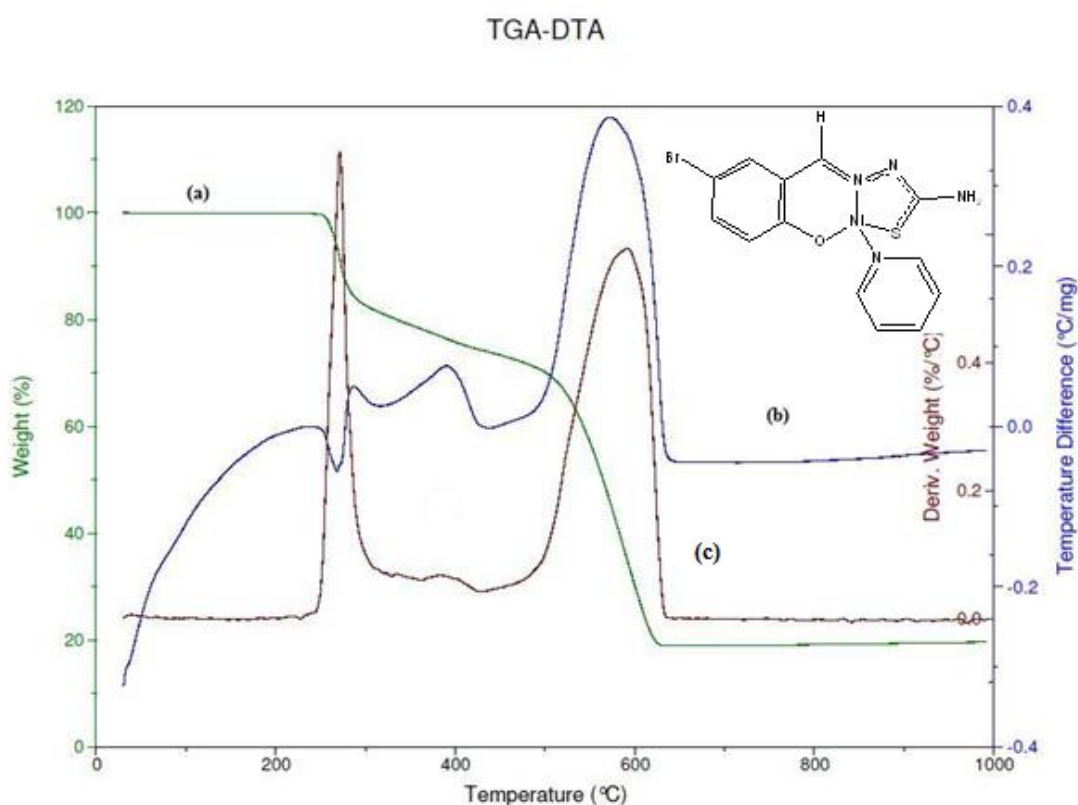
4.4 Análise Térmica

Análise térmica pertence a um grupo de técnicas nas quais propriedades físicas ou químicas de substâncias ou produto de reação que são monitoradas com base na temperatura ou tempo, sob uma atmosfera específica, sendo submetida a uma programação controlada.

Existem várias técnicas de análise térmicas, mas neste trabalho serão encontradas apenas a Termogravimetria (TGA) que determina a mudança de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. Análise térmica diferencial (DTA) que determina a variação de temperatura da amostra em relação a um referencial inerte.

4.4.1 Análise térmica do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel(II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]

A análise térmica do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] apresentada na **Figura 71** foi realizada utilizando-se 10,3436mg de amostra analisada sob o método de rampa onde a amostra foi submetida a um aumento de temperatura de 0-1000°C sendo este aumento de



10°C/min.

Figura 71- Análise Térmica do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py], com as curvas (a) TGA, (b) DTA e (c) derivada de peso (%/°C).

Na análise térmogravimétrica (TGA) mostrada na **Figura 71 (a)** observa-se o processo de desaminação em 260°C, ou seja, observa-se a perda de massa de 19,30% que corresponde a molécula de piridina contida na esfera de coordenação que é comprovada pela análise de difração de raios X em monocristal encontrada na **página 99**. A saída da molécula de piridina também é confirmada pela DTA (**Figura 71b**) que em 260°C possui um vale que pode ser explicado pelo fato de que para que a molécula de piridina desloca-se da esfera de coordenação do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] através de um processo endotérmico. A decomposição termooxidativa do ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona observada na faixa de 275-640°C na análise de TGA (**Figura 71a**) são processos exotérmicos como pode observado na curva de DTA (**Figura 71 b**). Na faixa entre 640-1000°C não foi registrado perda de massa, sendo que a massa residual de 18,23% corresponde ao óxido de níquel (II) NiO.

4 CONCLUSÃO

A análise de difração de raios X em monocristal permitiu a elucidação das duas principais estruturas deste trabalho: a estrutura cristalina/ molecular do 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (5-Br-HIsaTSC) e do complexo [Ni(5-Br-SaITSC)py].

A estrutura cristalina molecular do 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona apresenta um arranjo bastante interessante e com vários aspectos estruturais relevantes. A molécula de 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona foi cristalizada com uma molécula de acetonitrila como solvato de cristalização e esta contribui de maneira significativa para o arranjo molecular, pois realizam várias ligações de hidrogênio, entre as quais, pode-se citar as que o nitrogênio da acetonitrila atua como um aceptor bifurcado devido as ligações de hidrogênio com a função tioamida do 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, e com o hidrogênio do anel aromático localizado na posição orto do anel, em relação ao substituinte bromo. Os hidrogênios da metila do solvato acetonitrila, também realizam ligações de hidrogênio tanto com a carbonila da função amida quanto com a tiocarbonila da 5-bromoisatina -3-tiossemicarbazona. Ainda existe na estrutura deste composto a presença de intrações do tipo π - π que contribuem para a organização polimérica lamelar.

Com base na técnica de difração de raios X em monocristal concluiu-se que o complexo obtido é do tipo mononuclear onde o íon níquel (II) possui um ambiente de coordenação quadrado-planar e o ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona atua como um quelante tridentado “N,S,O-doador”. A esfera de coordenação do íon níquel (II) no complexo é completada através da presença de uma molécula do co-ligante piridina. A técnica da difração de raios X também confirmou uma indicação conseguida através da espectroscopia na região do infravermelho, que o ligante 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazona atuava na sua forma dianiônica onde a função fenólica e hidrazinica estavam desprotonadas. A difração de raios X em monocristal forneceu informações valiosas sobre as interações intermoleculares que o complexo apresenta. Entre as quais destacam-se o fato de que o oxigênio fenólico além de complexar o íon níquel também atua com um aceptor bifurcado, através do estabelecimento de ligações de hidrogênio. As funções tioamidas também formam ligações de hidrogênio gerando anéis de oito membros contribuindo para o arranjo estrutural deste complexo.

A técnica espectroscópica na região do infravermelho foi de grande importância para confirmar a obtenção dos dois ligantes, pois a ausência da banda de carbonila, devido o

ataque que essa sofre do nitrogênio da tiossemicarbazida, passamos a ter então uma função azometina (C=N) com banda característica. No que refere-se as reações de complexação, a espectroscopia de infravermelho indica se o ligante encontra-se ou não desprotonados através da ausência de bandas NH ou OH da função fenol como para o caso do ligante 5-bromosalicilaldeitiossemicarbazona.

A espectroscopia de ultravioleta-visível também contribui para a execução deste trabalho. A obtenção dos coeficientes de absorvidade molar e a sobreposição de espectros dos ligantes, sais e possíveis produtos isolados de reações confirmavam ou não a obtenção dos compostos desejados levando a uma proposta de geometria destes.

Na análise termogravimétrica do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py] observou-se em 260⁰C uma perda de 19,30% de massa da amostra analisada, que indica a saída da molécula de piridina da estrutura do complexo. Com isso pode-se dizer que a termogravimetria e a análise cristalina/ molecular de difração de raios X confirmam a presença do co-ligante piridina na esfera de coordenação do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py].

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKINCHAN N.T. et al. Synthesis and spectroscopic studies on Zinc (II) and Mercury (II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone. **Journal of Molecular Structure**, V. 641, p. 17-22, 2002.

ALHADI et al. 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehydethiosemicarbazone. **Acta Crystallographica Section E**, E64, p.01606, 2008.

BAIN, G.A. et al. Synthetic and spectroscopic investigations of N(4)-substituted isatin thiosemicarbazones and their copper (II) complexes. **Polyhedron**, V. 16, p. 855-862, 1996.

BARANDAS, A.P.M.G. **Produção de hidrogênio a partir do acetol em catalisadores de níquel suportados .Tese de Doutorado**. IQ-UFF, 2009.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho, na caracterização de compostos orgânicos**. UFV, Viçosa, 2007.

BERALDO, H. et al. Semicarbazona e tiossemicarbazona: O amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, Vol. 27 No. 03, p. 461-471, 2004.

BRESOLIN, L. Síntese, estrutura e propriedades de complexos de Cu(II) e Tl(I) com ligantes triazenos monocatenados. **Tese de Doutorado**. DQ-UFSM, 2003

BON, V.V. et al. Square-planar 1:2 Ni (II) and Pd (II) complexes with different coordination mode of salicylaldehyde (4)phenylthiosemicarbazone: Synthesis, structure and spectral properties. **Journal of Molecular Structure** , v. 984, p.15-22, 2010.

CAMPAIGNE E., ARCHER W.L. 5-bromoisatin thiosemicarbazone. **New Compounds**, Thiosemicarbazones of 5-substituted isatins.p. 5801,1952.

CASAS, J.S., et, al. Reactions of diorganotin (IV) oxides with isatin-3 and 2-thiosemicarbazone) influence of diphenyldithiophosphinic acid (isatin-1H-indole-2,3-dione) . **Journal of the Chemical Society,Dalton Transactions**, p. 4056-4063, 2000.

FONSECA, A.S. Síntese e caracterização de ligantes nitrogenados derivados de isatina, 4-benziltiossemicarbazida e seus complexos com metais d¹⁰.**Dissertação de Mestrado**. EQA-FURG, 2009.

FONSECA, et al. Síntese e caracterização estrutural do ligante isatina-3(N⁴-benziltiossemicarbazona) e do seu complexo de mercúrio (II). **Química Nova**. Vol. 33 no. 7, p.1453-1456, 2010.

GARCÍA-REYNALDOS, P.X. et al. Chloride complexation with thiosemicarbazone metal complexes. A solid state study. **Supramolecular Chemistry**, vol 19, p.613-619, 2007.

KANDERMIRLI, F. et al. Synthesis and theoretical study of 5-methoxyisatin-3-(N-Cyclohexyl)thiosemicarbazone and its Ni(II) and Zn(II) complexes. **Journal of Molecular Structure**, V.938, p.89-96.

KARAH, N. et al. Synthesis and structure-antituberculois activity relationship of 1H-indole-2,3-dione derivates. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, V. 15, p.5888-5904, 2007.

KOLOTILOV, S.V. et al. Synthesis, structure, sorption and magnetic properties of Ni(II) and Cu(II) complexes with thiosemicarbazones of 2-hydroxybenzaldehyde, bridged by 4,4' bipyridine. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 360, p.1883-1889, 2007.

KONSTANTINOVIĆ, S.S. et al. Spectrophotometric study of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) and Hg(II) complexes with isatin-β-thiosemicarbazone. **Journal Serbian Chemical Society**, V.72, p.975-981, 2007.

LASBISLAL, E et al.. Spectral and structural studies of metal complexes of isatin-3-hexamethyleneiminylthiosemicarbazone prepared electrochemically. **Polyhedron**. V. 10, p. 1255-1262, 2000.

LATHEEF L., PRATHAPACHANDRA KURUP M. R. et al. Spectral studies of nickel (II) complexes of salicylaldehyde-3-azacyclothiosemicarbazones. **Polyhedron**, V.27, p.35-43, 2008.

LATHEEF L. et al. Synthesis, spectral and structural studies of novel binuclear Ni(II) complexes of salicylaldehyde-3-azacyclothiosemicarbazone. **Inorganica Chimica Acta**, V. 362, p. 2515-2518, 2009.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. Trad. Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha, 5ª edição, Edgard Blücher, São Paulo, 1999.

LOBANA, T.S., et al. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivates of metals-

An overview. **Coordination Chemistry Reviews**, 253, p.977-1055, 2009.

LOBANA, T.S. et al. Metal derivatives of N1-substituted thiosemicarbazones with divalent metal ions (Ni, Cu): Synthesis and structures. **Polyhedron**, V. 29, p. 1130-1136, 2010.

MAHAJAN, R.K. et al. The versatility of salicylaldehyde thiosemicarbazone in the determination of copper in blood using adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, 67, p.755-759, 2005.

MALIK, A.K., et al. A new approach for simultaneous determination of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) using 2-thiofenaldehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction-high performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, 603, p.44-50, 2007.

PAVIA, D.L., et al. **Introdução a espectroscopia**. Trad. Pedro Barros, 4ª edição Cengage Learning, São Paulo, 2010.

PERES, L. **Síntese e caracterização de ligantes oximas e de tiossemicarbazonas e seus complexos**. Dissertação de mestrado: DQ-FURG, 2009.

PERVEZ et al. 1-(5-Nitro-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-o-tolythiosemicarzide methanol monosolvate. **Acta Crystallographica Section E**, E65, p.o2858, 2009.

PERVEZ et al. (Z)-4-Hexil-1-(5-nitro-2-oxo-2,3-dihidro-1H-indol-3-ylidene)thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E65, p. o2698-o2699, 2009.

PERVEZ et al. 4-(2-fluorphenyl)-1-(2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide, **Acta Crystallographica Section E**, E66, p.o1018, 2010.

PERVEZ, et al. 4-(5-Cloro-2-methylphenyl)-1-[2-oxo-5-(trifluormethoxy)indolin-3-ylidene]thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, o1169, 2010.

PERVEZ, et al. 4(3-Methoxyphenyl)-1-(2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, p.o1404, 2010.

PERVEZ, et al. 4-(3-Iodophenyl)-1-(2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, p.o1629, 2010.

PRABHAKARAN, R. et al. Formation of structurally different solvated and non solvated [Ni(PSTC)(PPh₃)] (PTSC-salicylaldehyde-N-phenylthiosemicarbazide anion) Crystals from single pot. **Inorganica Chimica Acta**, vol. 358, p.2093-2096, 2005.

RAMZAN et al. -1-(2-oxoindolin-3-ylidene) -4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, p-o2387, 2010.

RAMZAN et al. -1-(2-oxoindolin-3-ylidene) -4-[2-(trifluoromethoxy)phenyl]-thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, p-o2447, 2010.

RAMZAN et al. 4-(3-fluorophenyl)-1-(2-oxoindolin-3-yl-idene) thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, p-o2494-o2495, 2010.

RIZAL, M.R. et al. 5-Bromo-1-H-indole-3-carbaldehydethiosemicarbazone. **Acta Crystallographica Section E**, E64, p-o918, 2008.

SAGDNIC, S., et al. Theoretical and spectroscopic studies of 5-fluoro-isatin-3-(N-benzylthiosemicarbazone) and its Zinc (II) complex, **Journal of Molecular Structure**, V. 917, p. 63-70, 2009.

SEENA, E.B., et al. Crystal study of salicylaldehyde N(4)-phenylthiosemicarbazone. **Journal of Crystallography**, V.38,p.93-96, 2008.

SILVERSTEIN, R.M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Trad. Ricardo Bicca de Alencastro. 7^a edição, LTC, Rio de Janeiro,2007.

TENÓRIO, R.P., et al. Tiosemicarbazonas: Método de obtenção, aplicações sintéticas e Importância biológica. **Química Nova**, Vol. 28 No. 6, p.1030-1037, 2005.

ÜLKÜSEVEN, B. et al. Chelate structure of 5-(H/Br)-2-hydroxybenzaldehyde-4-allyl-thiosemicarbazones (H₂L): Synthesis and structural characterizations of [Ni(L)PPh₃] and [Ru(HL)₂(PPh₃)₂]. **Polyhedron**, V. 27, p. 3646-3652, 2008.

ÜLKÜSEVEN, B. et al. Nickel (II) complexes of ONS and NNS chelating thiosemicarbazones with triphenylphosphine co-ligands. **Transitions Metal Chemistry**, V. 34, p. 383-388, 2009.

VALDÉS-MARTÍNEZ et al. Intra-vs intermolecular hydrogen bonding the crystal structure of 5-methyl-2-hydroxyacetophenone thiosemicarbazone monohydrate and salicylaldehyde-2-methylthiosemicarbazone monohydrate. **Journal of Chemical Crystallography**, vol.27 no.

11, p.627-634, 1997.

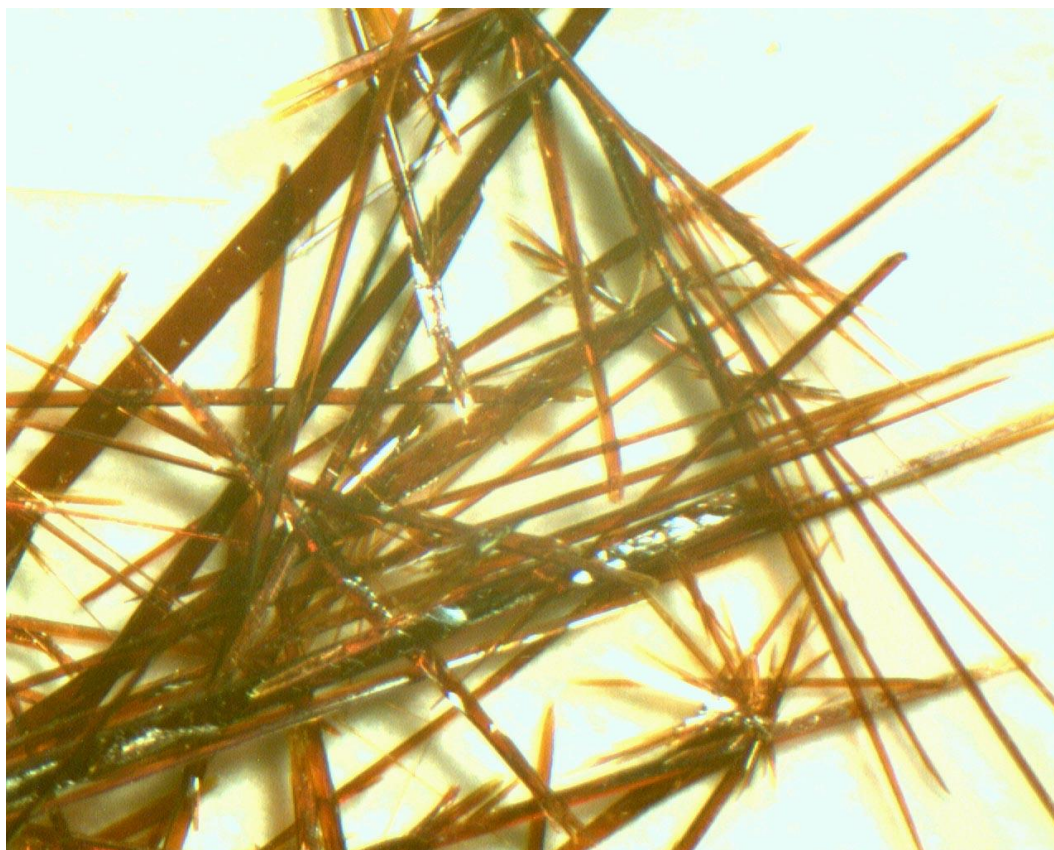
VRDOLJAK, V. et al. Synthesis of five new molybdenum (VI) thiosemicarbazonato complexes. Crystal structures of salicylaldehyde and 3-methoxysalicylaldehyde 4-methylthiosemicarbazones and their molybdenum (VI) complexes. **Polyhedron**, vol. 24, p.1717-1726, 2005.

YU-MEIO HAO, et al. 2-Hidroxy-4-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone. **Acta Crystallographica Section E**, E66,p.o2211, 2010.

ZHAO, Y., et al. Liquid chromatographic determination of chelates of cobalt (II), copper (II), iron(II) with 2-thiophonoaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone. **Chromatographia**, v. 51, p. 231-234, 2000.

7 ANEXO

Anexo A- Fotos dos monocristais do complexo [Ni(5-Br-SalTSC)py]





Anexo B- Tabelas com os dados de difração de raios X em monocristal do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.

Tabela 1- Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, (Ueq)(Å²x10⁻³) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona. Desvio Padrão entre parênteses.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(9)	3611(2)	2694(2)	4897(3)	18(1)
C(10)	960(2)	-277(3)	2196(4)	30(1)
C(11)	1832(2)	88(3)	3192(4)	30(1)
C(6)	5235(2)	354(2)	6478(3)	17(1)
C(5)	4655(2)	1144(2)	5889(3)	17(1)
C(4)	5007(2)	2109(2)	6225(3)	21(1)
C(3)	5890(2)	2283(3)	7097(3)	22(1)
C(2)	6469(2)	1458(3)	7675(3)	23(1)
C(1)	6126(2)	514(2)	7353(3)	18(1)
C(8)	5995(2)	-1188(3)	7243(3)	19(1)
C(7)	5104(2)	-725(2)	6367(3)	15(1)
N(2)	4375(2)	-1178(2)	5872(2)	17(1)
N(3)	4381(2)	-2191(2)	5678(3)	17(1)
N(4)	2913(2)	-2148(2)	4244(3)	22(1)
N(5)	2515(2)	382(3)	3982(4)	49(1)
N(1)	6556(2)	-418(2)	7786(3)	20(1)
O	6164(1)	-2077(2)	7434(2)	20(1)
S	3647(1)	-3952(1)	4866(1)	23(1)
Br	4247(1)	3220(1)	5484(1)	27(1)

Tabela 2- Comprimento de ligação em Å e Ângulo de ligação (°) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona. Desvio Padrão entre parênteses.

Ligação	(Å)
C(9)-N(4)	1,305(4)
C(9)-N(3)	1,370(4)
C(9)-S	1,681(3)
C(10)-C(11)	1,451(5)
C(11)-N(5)	1,143(5)
C(6)-C(5)	1,387(4)
C(6)-C(7)	1,398(4)
C(5)-C(4)	1,399(5)
C(4)-C(3)	1,389(5)
C(4)-Br	1,894(3)
C(3)-C(2)	1,421(5)
C(2)-C(1)	1,369(5)
C(1)-N(1)	1,412(4)
C(8)-O	1,216(4)
C(8)-C(7)	1,346(4)
C(7)-N(2)	1,285(4)
N(2)-N(3)	1,352(4)
	(°)
N(4)-C(9)-N(3)	116,6(3)
N(4)-C(9)-S	125,9(2)
N(3)-C(9)-S	117,6(2)
N(5)-C(11)-C(10)	179,2(5)
C(5)-C(6)-C(1)	121,7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	131,7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	106,6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	116,6(3)
C(3)-C(4)-C(5)	122,6(3)
C(3)-C(4)-Br	118,8(3)
C(5)-C(4)-Br	118,6(3)

C(4)-C(3)-C(2)	119,6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118,0(3)
C(2)-C(1)-C(6)	121,6(3)
C(2)-C(1)-N(1)	128,9(3)
C(6)-C(1)-N(1)	109,4(3)
O-C(8)-N(1)	127,3(3)
O-C(8)-C(7)	126,6(3)
N(1)-C(8)-C(7)	106,1(3)
N(2)-C(7)-C(6)	126,0(3)

**Tabela 3- Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão-
 $2\pi^2[(h^2(a^*)^2)U_{11} + \dots]$. Desvio padrão entre parênteses.**

Átomo	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(9)	14(1)	22(2)	17(1)	-1(1)	10(1)	-3(1)
C(10)	27(2)	27(2)	26(2)	-1(2)	13(2)	-2(2)
C(11)	21(2)	23(2)	35(2)	9(2)	13(2)	4(1)
C(6)	13(1)	22(2)	14(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
C(5)	16(2)	19(2)	16(1)	1(1)	10(1)	1(1)
C(4)	24(2)	18(2)	23(2)	4(1)	16(2)	5(1)
C(3)	25(2)	16(2)	26(2)	-1(1)	17(2)	-5(1)
C(2)	14(2)	24(2)	24(2)	-3(1)	10(1)	-4(1)
C(1)	15(2)	23(2)	17(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
C(8)	12(2)	27(2)	15(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(7)	12(1)	19(2)	13(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
N(2)	16(1)	18(1)	17(1)	1(1)	11(1)	0(1)
N(3)	10(1)	18(1)	19(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N(4)	13(1)	17(1)	28(2)	2(1)	10(1)	0(1)
N(5)	25(2)	46(2)	52(2)	10(2)	13(2)	-3(2)
N(1)	11(1)	19(1)	22(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
O	13(1)	18(1)	21(1)	1(1)	7(1)	1(1)
S	14(1)	18(1)	27(1)	0(1)	8(1)	0(1)
Br	27(1)	20(1)	32(1)	5(1)	17(1)	4(1)

Tabela 4- Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, $U(\text{eq})$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona. Desvio padrão entre parênteses.

Átomo	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(8)	601	-71	2406	45
H(9)	967	-995	2163	45
H(10)	736	-7	1360	45
H(3)	4062	1039	5301	20
H(2)	6101	2935	7300	26
H(1)	7063	1557	8254	27
H(5)	4860	-2514	6165	21
H(6)	2951	-1507	4317	26
H(7)	2414	-2430	3741	26
H(5)	7108	-486	8329	24

Anexo C- Tabela com os dados de difração de raios X em monocristal do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py].

Tabela 1- Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmico isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, (Ueq)(Å²x10⁻³) do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]. Desvio Padrão entre parênteses.

Átomo	x	Y	z	U(eq)
Br	-3725(1)	-7202(1)	-2281(1)	45(1)
Ni	1919(1)	634(1)	-897(1)	34(1)
S	2812(1)	3527(2)	-286(1)	43(1)
O	1205(1)	-1736(4)	-1442(1)	41(1)
N(1)	599(2)	753(1)	-742(1)	33(1)
N(2)	597(2)	2504(5)	-354(1)	39(1)
N(3)	1754(2)	5551(6)	273(1)	51(1)
N(4)	3295(2)	743(5)	-1049(1)	37(1)
C(1)	-684(2)	-2490(5)	-1389(1)	34(1)
C(2)	125(2)	-2883(5)	-1611(1)	35(1)
C(3)	-270(2)	-4578(6)	-2037(1)	41(1)
C(4)	-1395(2)	5825(6)	-2235(1)	42(1)
C(5)	-2172(2)	-5431(5)	-2008(1)	37(1)
C(6)	-1830(2)	-3829(5)	-1596(1)	37(1)
C(7)	-393(2)	-706(5)	-966(1)	37(1)
C(8)	1609(2)	3867(5)	-126(1)	38(1)
C(9)	4339(2)	-530(6)	777(1)	43(1)
C(10)	5303(2)	548(7)	-903(1)	54(1)
C(11)	5191(2)	831(8)	-1318(1)	57(1)
C(12)	4129(2)	2171(7)	-1597(1)	55(1)
C(13)	3197(2)	2088(7)	-1455(1)	46(1)

Tabela 2- Comprimento de ligação em Å e Ângulo de ligação (°) do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]. Desvio Padrão entre parênteses.

Ligação	(Å)
Br-C(5)	1,904(2)
Ni-O(1)	1,8568(15)
Ni-N(1)	1,8574(16)
Ni-N(4)	1,9177(17)
Ni-S	2,1519(6)
S-C(8)	1,733(2)
O-C(2)	1,308(3)
N(1)-C(7)	1,292(3)
N(1)-N(2)	1,405(2)
N(2)-C(8)	1,295(3)
N(3)-C(8)	1,373(3)
N(3)-H(1)	0,79(3)
N(3)-H(2)	0,84(4)
N(4)-C(9)	1,338(3)
N(4)-C(13)	1,344(3)
C(1)-C(6)	1,411(3)
C(1)-C(2)	1,420(3)
C(1)-C(7)	1,427(3)
C(2)-C(3)	1,407(3)
C(3)-C(4)	1,374(3)
C(3)-H(3)	0,95(2)
C(4)-C(5)	1,397(3)
C(4)-H(4)	0,88(3)
C(5)-C(6)	1,357(3)
C(6)-H(6)	0,95(2)
C(7)-H(7)	0,96(2)
C(9)-C(10)	1,380(3)
C(9)-H(9)	0,96(2)
C(10)-C(11)	1,369(4)

C(10)-H(10)	0,95(3)
C(11)-C(12)	1,371(4)
C(11)-H(11)	0,91(3)
C(12)-C(13)	1,373(3)
C(12)-H(12)	0,91(3)
C(13)-H(13)	0,90(3)
	(°)
O-Ni-N(1)	95,76(7)
O-Ni-N(4)	86,41(7)
N(1)-Ni-N(4)	177,05(8)
O-Ni-S	176,49(5)
N(1)-Ni-S	87,23(6)
N(4)-Ni-S	90,53(6)
C(8)-S-Ni	95,74(8)
C(2)-O-Ni	127,30(13)
C(7)-N(1)-N(2)	113,00(16)
C(7)-N(1)-Ni	125,24(15)
N(2)-N(1)-Ni	121,76(13)
C(8)-N(2)-N(1)	112,06(17)
C(8)-N(3)-H(1)	113,00(2)
C(8)-N(3)-H(2)	114,00(2)
H(1)-N(3)-H(2)	120,00(3)
C(9)-N(4)-C(13)	118,24(19)
C(9)-N(4)-Ni	123,52(15)
C(13)-N(4)-Ni	118,21(15)
C(6)-C(1)-C(2)	119,4(2)
C(6)-C(1)-C(7)	118,25(18)
C(2)-C(1)-C(7)	122,32(19)
O-C(2)-C(3)	119,15(18)
O-C(2)-C(1)	123,2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117,62(19)
C(4)-C(3)-C(2)	120,0(2)

C(4)-C(3)-H(3)	118,8(15)
C(2)-C(3)-H(3)	119,2(15)
C(3)-C(4)-C(5)	119,3(2)
C(3)-C(4)-H(4)	122,2(17)
C(5)-C(4)-H(4)	118,5(17)
C(6)-C(5)-C(4)	120,9(2)
C(6)-C(5)-Br	120,02(16)
C(4)-C(5)-Br	119,12(17)
C(5)-C(6)-C(1)	120,79(19)
C(5)-C(6)-H(6)	121,3(15)
C(1)-C(6)-H(6)	117,9(15)
N(1)-C(7)-C(1)	125,98(19)
N(1)-C(7)-H(7)	116,1(14)
C(1)-C(7)-H(7)	118,9(14)
N(2)-C(8)-N(3)	118,6(2)
N(2)-C(8)-S	123,16(17)
N(3)-C(8)-S	118,16(18)

Tabela 3- Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides do complexo 5-bromosalicilaldeídotiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py]. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2[(h^2(a^*)^2 U_{11} + \dots)]$. Desvio padrão entre parênteses.

Átomo	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Br	34(1)	50(1)	49(1)	-3(1)	12(1)	-4(1)
Ni	32(1)	40(1)	33(1)	1(1)	14(1)	0(1)
S	39(1)	49(1)	41(1)	-5(1)	17(1)	-5(1)
O	34(1)	53(1)	39(1)	-5(1)	17(1)	-3(1)
N(1)	37(1)	32(1)	33(1)	1(1)	15(1)	3(1)
N(2)	44(1)	40(1)	39(1)	-4(1)	21(1)	1(1)
N(3)	50(1)	59(2)	48(1)	-15(1)	22(1)	-4(1)
N(4)	36(1)	43(1)	34(1)	0(1)	14(1)	-3(1)
C(1)	34(1)	34(1)	35(1)	2(1)	16(1)	3(1)
C(2)	31(1)	37(1)	37(1)	4(1)	14(1)	3(1)
C(3)	38(1)	50(1)	39(1)	-2(1)	20(1)	2(1)
C(4)	41(1)	47(1)	37(1)	-5(1)	14(1)	2(1)
C(5)	30(1)	34(1)	43(1)	3(1)	11(1)	1(1)
C(6)	33(1)	38(1)	40(1)	1(1)	20(1)	3(1)
C(7)	37(1)	38(1)	40(1)	1(1)	20(1)	3(1)
C(8)	44(1)	34(1)	36(1)	2(1)	16(1)	4(1)
C(9)	38(1)	53(1)	38(1)	7(1)	14(1)	0(1)
C(10)	37(1)	69(2)	57(2)	8(1)	19(1)	4(1)
C(11)	49(1)	74(2)	62(2)	3(1)	35(1)	-1(1)
C(12)	62(1)	69(2)	43(1)	7(1)	30(1)	-2(1)
C(13)	44(1)	58(2)	37(1)	8(1)	15(1)	3(1)

Tabela 4- Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, $U(eq)$ ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do complexo 5-bromosalicilaldeído-tiossemicarbazonato(piridina) de níquel (II) [Ni(5-Br-SalTSC)py].

Átomo	x	y	z	$U(eq)$
H(1)	1150(30)	6020(70)	292(10)	55(8)
H(2)	2320(30)	6880(80)	354(13)	82(12)
H(3)	260(20)	-4900(60)	-2190(9)	49(7)
H(4)	-1650(20)	-6840(60)	-2505(10)	49(7)
H(6)	-2340(20)	-3639(60)	-1432(9)	44(6)
H(7)	-990(20)	-500(60)	-838(8)	41(6)
H(9)	4370(20)	-1450(60)	-490(9)	40(6)
H(10)	6010(30)	-1560(70)	-699(11)	66(8)
H(11)	5860(30)	850(70)	-1383(11)	75(9)
H(12)	3980(3)	3040(70)	-1884(12)	70(9)
H(13)	2480(20)	2930(60)	-1625(9)	48(7)

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate

Fernanda Rosi Soares Pederzoli,^a Leandro Bresolin,^{a*} Vanessa Santana Carratu,^a Aline Locatelli^b and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96201-900 Rio Grande, RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, Campus, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil, and ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon s/n, Campus, 49100-000 São Cristóvão-SE, Brazil
Correspondence e-mail: leandro_bresolin@yahoo.com.br

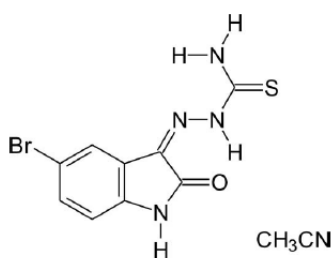
Received 9 June 2011; accepted 17 June 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005$ Å; R factor = 0.039; wR factor = 0.105; data-to-parameter ratio = 19.5.

In the crystal structure of the title compound, $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_4\text{OS}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, the molecules are connected *via* $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ interactions into zigzag chains perpendicular to [001]. The molecules in these chains are additionally linked to acetonitrile solvent molecules through $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonding. The molecules are arranged in layers and are stacked in the direction of the c axis indicative of $\pi-\pi$ interactions, with distance = 3.381 (7) Å for the $\text{C}\cdots\text{C}$ interaction parallel to [001]. An intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond is also observed in the main molecule.

Related literature

For the pharmacological properties of isatin-thiosemicarbazone derivatives against cruzain, falcipain-2 and rhodesain, see: Chiyanzu *et al.* (2003). For the synthesis of 5-bromoisatin-3-thiosemicarbazone, see: Campaigne & Archer (1952).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_4\text{OS}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$
 $M_r = 340.21$
 Monoclinic, $C2/c$
 $a = 20.017$ (4) Å
 $b = 13.352$ (2) Å
 $c = 13.190$ (5) Å
 $\beta = 129.258$ (2)°
 $V = 2729.6$ (12) Å³
 $Z = 8$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 3.16$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.22 \times 0.20 \times 0.16$ mm

Data collection

Bruker CCD X8 APEXII diffractometer
 10884 measured reflections
 3377 independent reflections
 2754 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.030$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.039$
 $wR(F^2) = 0.105$
 $S = 1.09$
 3377 reflections
 173 parameters
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.03$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.86$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N3}-\text{H5}\cdots\text{O}$	0.86	2.10	2.769 (3)	134
$\text{N4}-\text{H6}\cdots\text{N5}$	0.86	2.61	3.438 (5)	161
$\text{N4}-\text{H7}\cdots\text{O}^i$	0.86	2.05	2.906 (4)	173
$\text{N1}-\text{H4}\cdots\text{S}^i$	0.86	2.50	3.350 (3)	169

Symmetry codes: (i) $x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ (ii) $x + \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2003); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

We gratefully acknowledge Professor Dr Manfredo Hörner (Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria, Brazil) for his help and support with the X-ray measurements, and CNPq/FAPERGS for financial support.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: NC2233).

References

- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
 Bruker (2003). *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Bruker (2006). *APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Campaigne, E. & Archer, W. L. (1952). *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5801.
 Chiyanzu, I., Hansell, E., Gut, J., Rosenthal, P. J., McKerrow, J. H. & Chibale, K. (2003). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **13**, 3527–3530.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
 Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supplementary materials

Acta Cryst. (2011). E67, o1804 [doi:10.1107/S1600536811023786]

1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate

F. R. S. Pederzoli, L. Bresolin, V. S. Carratu, A. Locatelli and A. B. de Oliveira

Comment

Thiosemicarbazone derivatives have a wide range of biological properties. For example, isatin-based synthetic thiosemicarbazones show pharmacological activity against cruzain, falcipain-2 and rhodesain (Chiyanzu *et al.*, 2003). As part of our study of thiosemicarbazone derivatives, we report herein the crystal structure of 5-Bromoisatin-3-thiosemicarbazone acetonitrile solvate.

The crystal structure of the title compound is build of one-dimensional zigzag chain in which the molecules are linked by pairs of N—H...O and N—H...S hydrogen bonding. Each two molecules within these chains are additionally linked by acetonitrile molecules via N—H...N hydrogen bonding and weak C—H...S interactions. The molecules are arranged in layers and are stacked into the direction of the *c*-axis indicative for π - π -interactions.

Experimental

Starting materials were commercially available and were used without further purification. The synthesis was adapted from a procedure reported previously (Campaigne & Archer, 1952). The hydrochloric acid catalyzed reaction of 5-bromoisatin (8,83 mmol) and thiosemicarbazide (8,83 mmol) in ethanol (50 ml) was refluxed for 6 h. After cooling and filtering, crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from an acetonitrile solution.

Refinement

The C—H and N—H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with $U_{eq}(H)$ set to 1.2 times of the U_{eq} of the parent atom (1.5 for methyl H atoms) using a riding model with C—H = 0.93 Å for aromatic), C—H = 0.96 Å for methyl and N—H = 0.86 Å for N—H H atoms.

Figures

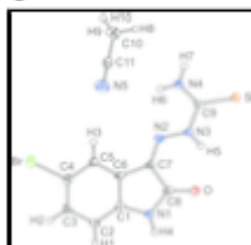


Fig. 1. : The molecular structure of the title compound with labelling and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

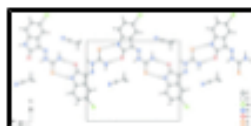


Fig. 2. : Crystal structure of the title compound viewed in the direction of the crystallographic *c* axis. Hydrogen bonding is indicated as dashed lines.

supplementary materials

1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate

Crystal data

C₉H₇BrN₄OS·C₂H₃N

M_r = 340.21

Monoclinic, *C*2/*c*

Hall symbol: -C 2yc

a = 20.017 (4) Å

b = 13.352 (2) Å

c = 13.190 (5) Å

β = 129.258 (2)°

V = 2729.6 (12) Å³

Z = 8

F(000) = 1360

D_x = 1.656 Mg m⁻³

Melting point: 544.15 K

Mo *K*α radiation, λ = 0.71073 Å

Cell parameters from 3718 reflections

θ = 2.6–27.6°

μ = 3.16 mm⁻¹

T = 293 K

Block, yellow

0.22 × 0.20 × 0.16 mm

Data collection

Bruker CCD X8 APEXII
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube, Bruker
CCD X8 APEXII

graphite

φ and ω scans

10884 measured reflections

3377 independent reflections

2754 reflections with *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = 0.030

θ_{max} = 28.3°, θ_{min} = 2.0°

h = -26→14

k = -16→17

l = -7→17

Refinement

Refinement on *F*²

Least-squares matrix: full

R [*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.039

wR(*F*²) = 0.105

S = 1.09

3377 reflections

173 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant direct
methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring
sites

H-atom parameters constrained

w = 1/[σ²(*F_o*²) + (0.0396*P*)² + 12.0809*P*]

where *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3

(Δ/σ)_{max} < 0.001

Δρ_{max} = 1.03 e Å⁻³

Δρ_{min} = -0.86 e Å⁻³

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

supplementary materials

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C9	0.3611 (2)	-0.2695 (2)	0.4897 (3)	0.0175 (6)
C10	0.0960 (2)	-0.0277 (3)	0.2196 (3)	0.0297 (8)
H8	0.0967	-0.0995	0.2159	0.045*
H9	0.0735	-0.0003	0.1361	0.045*
H10	0.0602	-0.0075	0.2410	0.045*
C11	0.1832 (2)	0.0088 (3)	0.3192 (4)	0.0296 (8)
C6	0.52345 (19)	0.0354 (2)	0.6478 (3)	0.0166 (6)
C5	0.4655 (2)	0.1144 (2)	0.5889 (3)	0.0169 (6)
H3	0.4062	0.1038	0.5301	0.020*
C4	0.5007 (2)	0.2109 (2)	0.6225 (3)	0.0205 (6)
C3	0.5890 (2)	0.2282 (2)	0.7097 (3)	0.0214 (7)
H2	0.6101	0.2934	0.7300	0.026*
C2	0.6469 (2)	0.1459 (3)	0.7675 (3)	0.0224 (7)
H1	0.7063	0.1558	0.8254	0.027*
C1	0.6126 (2)	0.0514 (2)	0.7353 (3)	0.0181 (6)
C8	0.5995 (2)	-0.1188 (3)	0.7243 (3)	0.0191 (6)
C7	0.51065 (19)	-0.0725 (2)	0.6367 (3)	0.0152 (6)
Br	0.42473 (2)	0.32205 (3)	0.54837 (4)	0.02739 (12)
N2	0.43754 (17)	-0.1178 (2)	0.5672 (2)	0.0171 (5)
N3	0.43806 (16)	-0.2191 (2)	0.5678 (2)	0.0174 (5)
H5	0.4860	-0.2515	0.6165	0.021*
N4	0.29129 (18)	-0.2149 (2)	0.4244 (3)	0.0217 (6)
H6	0.2951	-0.1507	0.4317	0.026*
H7	0.2414	-0.2430	0.3741	0.026*
N5	0.2515 (2)	0.0381 (3)	0.3981 (4)	0.0491 (10)
N1	0.65560 (17)	-0.0418 (2)	0.7786 (3)	0.0197 (5)
H4	0.7108	-0.0486	0.8329	0.024*
O	0.61642 (14)	-0.20772 (17)	0.7432 (2)	0.0200 (5)
S	0.36470 (5)	-0.39515 (6)	0.48661 (8)	0.02291 (19)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C9	0.0139 (15)	0.0224 (17)	0.0165 (14)	-0.0033 (12)	0.0098 (13)	-0.0014 (12)
C10	0.0273 (19)	0.0265 (19)	0.0264 (18)	-0.0018 (15)	0.0126 (16)	-0.0003 (15)
C11	0.0214 (18)	0.0231 (18)	0.035 (2)	0.0042 (14)	0.0134 (17)	0.0086 (15)
C6	0.0129 (14)	0.0219 (16)	0.0136 (14)	-0.0017 (12)	0.0077 (12)	-0.0009 (12)
C5	0.0157 (15)	0.0187 (15)	0.0156 (14)	0.0004 (12)	0.0097 (13)	0.0004 (12)
C4	0.0239 (17)	0.0175 (16)	0.0227 (16)	0.0048 (13)	0.0160 (15)	0.0041 (13)

supplementary materials

C3	0.0248 (17)	0.0163 (16)	0.0259 (17)	-0.0049 (13)	0.0173 (15)	-0.0006 (13)
C2	0.0138 (15)	0.0238 (17)	0.0244 (17)	-0.0037 (13)	0.0096 (14)	-0.0032 (13)
C1	0.0149 (15)	0.0230 (16)	0.0164 (14)	-0.0006 (12)	0.0099 (13)	-0.0005 (12)
C8	0.0124 (15)	0.0271 (18)	0.0147 (14)	-0.0001 (13)	0.0072 (13)	0.0000 (12)
C7	0.0119 (14)	0.0188 (15)	0.0128 (13)	0.0001 (11)	0.0068 (12)	-0.0005 (11)
Br	0.0271 (2)	0.01948 (18)	0.0320 (2)	0.00440 (14)	0.01693 (16)	0.00453 (14)
N2	0.0164 (13)	0.0179 (13)	0.0172 (13)	0.0003 (10)	0.0107 (12)	0.0007 (10)
N3	0.0101 (12)	0.0179 (13)	0.0187 (13)	0.0011 (10)	0.0066 (11)	0.0003 (10)
N4	0.0130 (13)	0.0167 (13)	0.0283 (15)	-0.0002 (11)	0.0097 (12)	0.0017 (11)
N5	0.0247 (19)	0.046 (2)	0.052 (2)	-0.0026 (16)	0.0130 (18)	0.0101 (19)
N1	0.0110 (12)	0.0191 (14)	0.0223 (13)	-0.0005 (10)	0.0073 (11)	-0.0002 (11)
O	0.0133 (11)	0.0176 (11)	0.0212 (11)	0.0014 (9)	0.0072 (10)	0.0005 (9)
S	0.0140 (4)	0.0176 (4)	0.0273 (4)	0.0001 (3)	0.0084 (3)	0.0001 (3)

Geometric parameters (Å, °)

C9—N4	1.305 (4)	C3—C2	1.419 (5)
C9—N3	1.370 (4)	C3—H2	0.9300
C9—S	1.681 (3)	C2—C1	1.369 (5)
C10—C11	1.451 (5)	C2—H1	0.9300
C10—H8	0.9600	C1—N1	1.412 (4)
C10—H9	0.9600	C8—O	1.217 (4)
C10—H10	0.9600	C8—O	1.217 (4)
C11—N5	1.142 (5)	C8—N1	1.346 (4)
C11—N5	1.142 (5)	C8—C7	1.510 (4)
C6—C5	1.386 (4)	C7—N2	1.285 (4)
C6—C1	1.398 (4)	N2—N3	1.352 (4)
C6—C7	1.455 (4)	N3—H5	0.8600
C5—C4	1.399 (5)	N4—H6	0.8600
C5—H3	0.9300	N4—H7	0.8600
C4—C3	1.389 (5)	N1—H4	0.8600
C4—Br	1.894 (3)		
N4—C9—N3	116.5 (3)	C1—C2—H1	121.0
N4—C9—S	125.9 (2)	C3—C2—H1	121.0
N3—C9—S	117.6 (2)	C2—C1—C6	121.6 (3)
C11—C10—H8	109.5	C2—C1—N1	129.0 (3)
C11—C10—H9	109.5	C6—C1—N1	109.4 (3)
H8—C10—H9	109.5	O—C8—O	0.00 (5)
C11—C10—H10	109.5	O—C8—N1	127.3 (3)
H8—C10—H10	109.5	O—C8—N1	127.3 (3)
H9—C10—H10	109.5	O—C8—C7	126.6 (3)
N5—C11—N5	0.0 (8)	O—C8—C7	126.6 (3)
N5—C11—C10	179.2 (5)	N1—C8—C7	106.1 (3)
N5—C11—C10	179.2 (5)	N2—C7—C6	125.9 (3)
C5—C6—C1	121.7 (3)	N2—C7—C8	127.7 (3)
C5—C6—C7	131.7 (3)	C6—C7—C8	106.3 (3)
C1—C6—C7	106.6 (3)	C7—N2—N3	117.8 (3)
C6—C5—C4	116.6 (3)	N2—N3—C9	119.0 (3)
C6—C5—H3	121.7	N2—N3—H5	120.5

supplementary materials

C4—C5—H3	121.7	C9—N3—H5	120.5
C3—C4—C5	122.5 (3)	C9—N4—H6	120.0
C3—C4—Br	118.8 (3)	C9—N4—H7	120.0
C5—C4—Br	118.6 (2)	H6—N4—H7	120.0
C4—C3—C2	119.6 (3)	C8—N1—C1	111.6 (3)
C4—C3—H2	120.2	C8—N1—H4	124.2
C2—C3—H2	120.2	C1—N1—H4	124.2
C1—C2—C3	117.9 (3)		
C1—C6—C5—C4	-0.6 (4)	O—C8—C7—N2	0.2 (5)
C7—C6—C5—C4	-180.0 (3)	N1—C8—C7—N2	-178.7 (3)
C6—C5—C4—C3	0.3 (4)	O—C8—C7—C6	179.1 (3)
C6—C5—C4—Br	-178.6 (2)	O—C8—C7—C6	179.1 (3)
C5—C4—C3—C2	0.3 (5)	N1—C8—C7—C6	0.2 (3)
Br—C4—C3—C2	179.2 (2)	C6—C7—N2—N3	179.4 (3)
C4—C3—C2—C1	-0.7 (5)	C8—C7—N2—N3	-1.9 (4)
C3—C2—C1—C6	0.4 (5)	C7—N2—N3—C9	-176.9 (3)
C3—C2—C1—N1	179.9 (3)	N4—C9—N3—N2	-3.6 (4)
C5—C6—C1—C2	0.3 (5)	S—C9—N3—N2	176.5 (2)
C7—C6—C1—C2	179.8 (3)	C10—C11—N5—N5	0(12)
C5—C6—C1—N1	-179.3 (3)	O—C8—N1—C1	-179.0 (3)
C7—C6—C1—N1	0.2 (3)	O—C8—N1—C1	-179.0 (3)
C5—C6—C7—N2	-1.8 (5)	C7—C8—N1—C1	-0.1 (3)
C1—C6—C7—N2	178.7 (3)	C2—C1—N1—C8	-179.6 (3)
C5—C6—C7—C8	179.2 (3)	C6—C1—N1—C8	0.0 (3)
C1—C6—C7—C8	-0.2 (3)	N1—C8—O—O	0.0 (2)
O—C8—C7—N2	0.2 (5)	C7—C8—O—O	0.00 (11)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>
N3—H5...O	0.86	2.10	2.769 (3)	134
N4—H6...N5	0.86	2.61	3.438 (5)	161
N4—H7...O ⁱ	0.86	2.05	2.906 (4)	173
N1—H4...S ⁱⁱ	0.86	2.50	3.350 (3)	169

Symmetry codes: (i) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$; (ii) $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$.

supplementary materials

Fig. 1

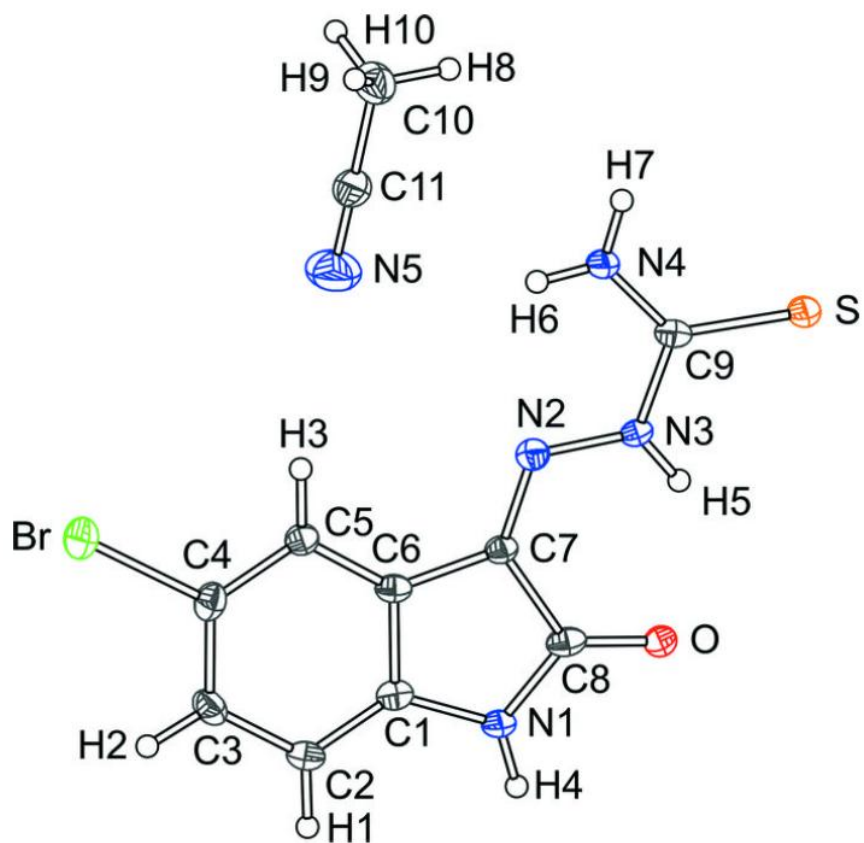


Fig. 2

