

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO LIGANTE ISATINA-3-(N⁴-BENZILTIOSEMICARBAZONA) E DO SEU COMPLEXO DE MERCÚRIO(II)

Alexandra de Souza Fonseca, Gisele Louro Peres, Tomás Garcia Storino, Leandro Bresolin e Vanessa Santana Carratu*

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal de Rio Grande, Av. Itália, km 08, 96201-900 Rio Grande - RS, Brasil

Vinícius F. Giglio, Estela dos Reis Crespan e Manfredo Hörner

Departamento de Química, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, s/n, Campus, 97105-900 Santa Maria - RS, Brasil

Recebido em 21/8/09; aceito em 18/3/10; publicado na web em 29/6/10

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE LIGAND ISATIN-3-(N⁴-BENZYLTHIOSEMICARBAZONE) AND ITS MERCURY(II) COMPLEX. The reaction of 4-(phenyl)thiosemicarbazide with isatin yielded a new ligand, isatin-3-(N⁴-benzylthiosemicarbazone). Isatin-3-(N⁴-benzylthiosemicarbazone) deprotonated in ethanol/KOH reacts with an ethanolic solution of Hg(NO₃)₂ to give a mercury complex. The compounds were characterized by IR and X-ray single crystal structure determination. The X-ray studies revealed that the complex possesses a tetrahedral geometry with two deprotonated thiosemicarbazone ligands coordinated. The ligand and its mercury complex crystallize in the monoclinic (*P*2₁/*c*) and triclinic (*P*-1) crystal system, respectively.

Keywords: mercury complex; thiosemicarbazone; hydrogen bonds.

INTRODUÇÃO

Compostos derivados de tiossemicarbazonas têm despertado especial interesse na investigação científica devido a suas propriedades químicas, biológicas e farmacológica.¹⁻³ Estudos demonstram que tiossemicarbazonas derivadas de isatina possuem aplicações no tratamento contra varíola⁴ e derivados da isatina-β-tiossemicarbazona apresentam atividades anti-HIV e inibidora do vírus *Encephalitis Japonese* entre outros.^{5,6} Tiossemicarbazonas provenientes de vários aldeídos e cetonas ocupam lugar especial entre os ligantes orgânicos, uma vez que apresentam vários átomos doadores e diferentes modos de coordenação, dependendo dos reagentes de partida e das condições de reação para sua obtenção.⁷ Os derivados de tiossemicarbazonas são ótimos ligantes frente a metais de transição devido ao comportamento ácido do grupo NH imínico, que uma vez desprotonado provoca a deslocalização de carga ao longo da cadeia originando um ligante aniônico.⁸ Do ponto de vista puramente químico, estes ligantes se apresentam versáteis com ampla capacidade quelante, além da possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio formando estruturas poliméricas. O estudo de cadeias supramoleculares é importante no contexto de suas aplicações como carreadores no transporte de drogas em sistemas biológicos, bem como na detecção de traços de metais.^{9,10}

São descritas na literatura⁷ a preparação, caracterização espectroscópica e termogravimétrica de complexos do ligante isatina-β-tiossemicarbazona com vários metais, entre eles o mercúrio (II). Desta forma, a elucidação estrutural das moléculas aqui apresentadas é uma contribuição relevante ao estudo da química das tiossemicarbazonas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e equipamentos

Todos os reagentes utilizados são disponíveis comercialmente e foram usados sem tratamentos prévios (Sigma Aldrich, Vetec). O aparelho de ponto de fusão utilizado foi o modelo 430D Fisatom. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos

por refletância difusa no espectrofotômetro Shimadzu - IR Prestige-21. Todos os dados de difração de raios-x foram coletados no difratômetro Bruker CCD X8 Kappa Apex II com detector de área, sob temperatura ambiente. Os refinamentos das estruturas foram realizados com o programa SHELXL97¹¹ e a redução dos dados e correção de absorção envolveram os programas SAINT¹² e SADA-BS,¹² respectivamente.

Síntese do ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona)

O ligante foi preparado mediante reação entre quantidades equimolares de isatina (1 mmol) e 4-feniltiossemicarbazida (1 mmol) dissolvidas em metanol e mantidas sob refluxo, em meio ácido, por 6 h. Após resfriamento, um produto sólido amarelo foi isolado mediante filtração simples, lavado com água destilada e seco. Os cristais foram isolados após recristalização e evaporação lenta do solvente (metanol). Rendimento 80% (238 mg) ponto de fusão 237 °C.

Síntese do complexo bis[isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazonato)] mercúrio (II)

O complexo foi preparado através da reação entre 2 mmols do ligante previamente desprotonado com hidróxido de potássio e 1 mmol de nitrato de mercúrio dissolvidos em etanol e mantidos sob agitação em temperatura ambiente por 3 h. Os cristais laranja aptos à difração de raios-x foram isolados após lenta evaporação dos solventes em um ensaio de cristalização com a mistura 2:1 de tolueno/acetona. Ponto de fusão dos cristais 205 °C. O rendimento do complexo não foi estimado, por serem obtidos poucos cristais utilizados para as análises aqui apresentadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O composto isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) (Figura 1) poderia atuar como ligante monodentado coordenando-se através do nitrogênio aminíco, como observado para um ligante semelhante na literatura,¹³ ou ainda como quelante tridentado coordenando-se através do nitrogênio imínico, oxigênio carbonílico e enxofre do

*e-mail: vanessa_carratu@yahoo.com.br

grupo tiolato.⁷ Porém, a estrutura do complexo de mercúrio (Figura 2) apresentada neste trabalho traz o ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) atuando como quelante bidentado, ou seja, a ocorrência da coordenação através do átomo de oxigênio doador é dependente da natureza do metal⁴ e neste caso não é observada.

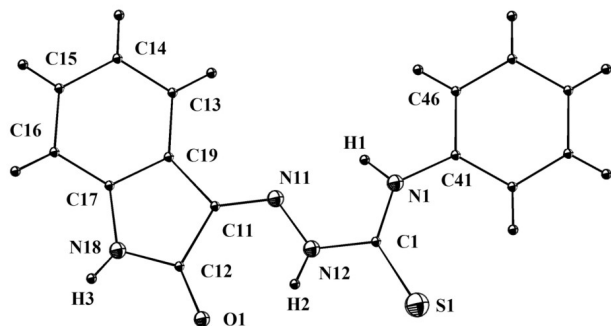


Figura 1. Estrutura de isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona)

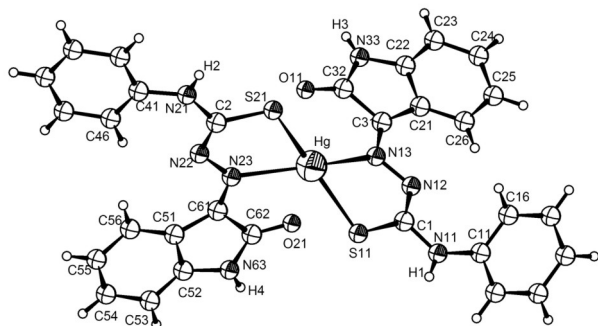


Figura 2. Estrutura do complexo bis[isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazonato)] mercúrio (II)

Espectroscopia de infravermelho

O espectro na região do infravermelho para o ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) apresenta bandas intensas na região 3298-3178 cm⁻¹ atribuídas às vibrações de estiramento ν(N-H) do composto neutro. Bandas em 3364-3181 cm⁻¹ foram atribuídas às vibrações de estiramento ν(N-H) para 5-fluor-isatina-3-(N-benziltiossemicarbazona).⁴ As bandas referentes a ν(C=O) de cetonas aromáticas ocorrem na região entre 1700-1640 cm⁻¹.¹⁴⁻¹⁶ No espectro do ligante, a forte absorção em 1693 cm⁻¹ é atribuída a ν(C=O) e para a ν(C=N) 1593 cm⁻¹. A identificação da ν(C=S) é bastante difícil, pois o espectro no infravermelho apresenta várias bandas na região entre 1420-700 cm⁻¹.¹⁷ no presente trabalho as bandas em 1147 e 744 cm⁻¹ são atribuídas as ν(C=S) sendo que apenas a última é afetada pela coordenação ao centro metálico.

No complexo bis[isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazonato)] mercúrio (II), onde a ν(O-H) é proveniente das moléculas de etanol detectadas na estrutura cristalina do complexo bem como da ocorrência de ligações de hidrogênio. As bandas referentes aos estiramentos vibracionais (C=N) 1600 cm⁻¹ e (C=S) 748 cm⁻¹ apresentam pequenas modificações em seus números de onda quando comparadas ao ligante livre, evidenciando o envolvimento destes átomos com a coordenação ao centro metálico. Os principais números de onda atribuídos aos compostos são apresentados na Tabela 1.

Estruturas cristalinas

As Figuras 1 e 2 mostram as estruturas do ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) e do complexo com Hg(II), respectivamente.

Tabela 1. Principais bandas atribuídas a vibrações no ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) e no complexo de Hg(II)

Compostos	ν(N-H) cm ⁻¹	ν(C=O) cm ⁻¹	ν(C=N) cm ⁻¹	ν(C=S) cm ⁻¹
L	3298-3178 (m)	1693 (F)	1593 (F)	744 (m)
HgL ₂	3425-3228 (m)	1703 (MF)	1600 (F)	748 (m)

Intensidades das bandas: m = média; F = forte; MF = muito forte

Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) e seu complexo de Hg(II)

	Ligante	Complexo
Fórmula Empírica	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O S	C ₃₂ H ₂₈ Hg N ₈ O ₃ S ₂
Peso Molecular	296,35 g/mol	837,33 g/mol
Temperatura	295(2) K	295(2) K
Comprimento de onda dos raios-x (K _α Mo)	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino e grupo espacial	Monoclinico / P2 ₁ /c	Triclinico / P(-1)
Dimensões da célula unitária	a = 6,3227(2) Å b = 15,7973(7) Å c = 14,4572(6) Å α = 90° β = 93,9330(10)° γ = 90°	a = 9,5983(2) Å b = 13,5747(3) Å c = 14,3403(3) Å α = 66,775(10)° β = 71,9930(10)° γ = 78,8850(10)°
Z (número de moléculas por cela)	4	2
Volume	1440,61(10) Å ³	1627,56(6) Å ³
Densidade calculada	1,366 mg/m ³	1,709 mg/m ³
Coefficiente de absorção F(000)	0,228 mm ⁻¹	4,904 mm ⁻¹
Dimensão do cristal	0,38 x 0,12 x 0,10 mm ³	0,22 x 0,17 x 0,07 mm ³
Intervalo de θ para coleta de dados	2,58 a 29,95°	2,67 a 30,07°
Limites dos índices de Miller	-8 ≤ h ≤ 7, -22 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 20	-13 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexões coletadas/únicas	15765/4174 [R(int) = 0,0305]	30333/9482 [R(int) = 0,0274]
Completância para θ = 24,95	99,9 %	99,1 %
Min. e Máx. transmissão	0,9775 e 0,9182	0,7253 e 0,4118
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa em F ²	Matriz de mínimos quadrados completa em F ²
Dados/restrições/parâmetros	4174 / 0 / 203	9482 / 0 / 432
Concordância sobre F ²	0,849	1,012
Índices R para os dados [I > 2σ(I)]	RI = 0,0482, wR2 = 0,1658	RI = 0,0279, wR2 = 0,0534
Índices R para todos os dados	RI = 0,0953, wR2 = 0,2227	RI = 0,0497, wR2 = 0,0590
Alturas de picos residuais	0,310 e -0,525 e.Å ⁻³	0,544 e -0,645 e.Å ⁻³
Código no CCDC	753879	753878

As distâncias das ligações N-N [1,341(2) Å], C=S [1,651(2) Å] e C-N [1,383(3) Å] do ligante livre são alteradas quando o ligante se apresenta na forma aniônica coordenado ao centro metálico. As ligações N-N [1,355(2) e 1,354(2) Å] e C-S [1,741(2); 1,742(2) Å] do complexo sofrem um pequeno alongamento e as ligações C-N [1,326(3), 1,318(3) Å] um encurtamento quando comparadas às ligações do ligante livre. Estas alterações evidenciam a deslocalização de carga ao longo da cadeia tiossemicarbazona (N-N-C-S) do ligante desprotonado, ou seja, apresenta valores intermediários entre os es-

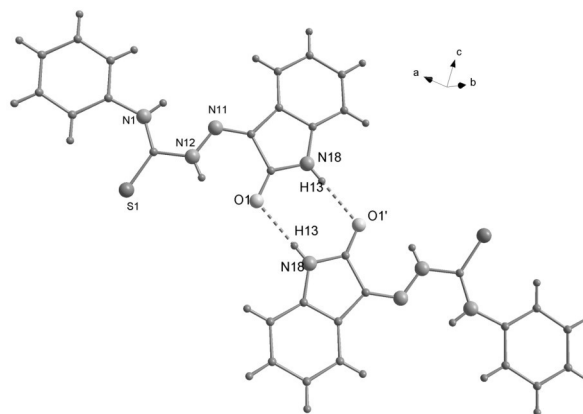
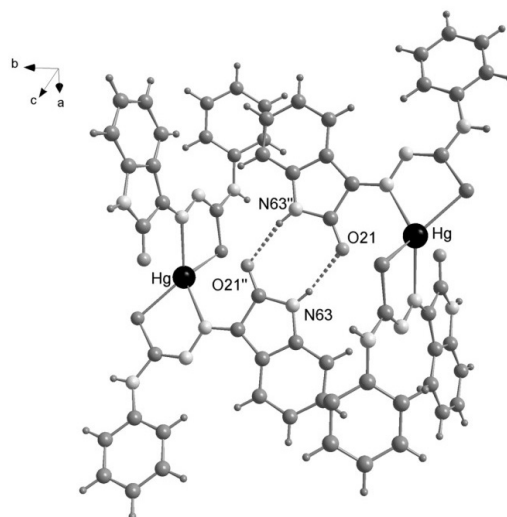
Tabela 3. Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para as estruturas de isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) e seu complexo de Hg(II)

Ligante			
C(11)-N(11)	1,293(2)	N(11)-C(11)-C(12)	127,23(18)
C(11)-C(12)	1,505(2)	O(1)-C(12)-N(18)	127,53(17)
C(12)-O(1)	1,231(2)	N(11)-N(12)-C(1)	120,27(15)
C(12)-N(18)	1,358(3)	C(1)-N(1)-C(41)	133,05(18)
N(11)-N(12)	1,341(2)	N(1)-C(1)-S(1)	129,73(15)
C(1)-N(12)	1,383(3)	C(12)-N(18)-C(17)	111,83(16)
C(1)-N(1)	1,333(2)	O(1)-C(12)-C(11)	126,94(17)
C(1)-S(1)	1,651(2)	N(1)-C(1)-N(12)	112,87(17)
C(41)-N(1)	1,417(2)		
C(11)-C(19)	1,450(3)		
Complexo			
N(13)-Hg	2,389(2)	N(13)-Hg-S(21)	129,17(5)
N(23)-Hg	2,4298(19)	N(13)-Hg-N(23)	130,32(6)
S(11)-Hg	2,4465(7)	S(21)-Hg-N(23)	76,27(5)
S(21)-Hg	2,4211(7)	N(13)-Hg-S(11)	76,79(5)
C(1)-N(12)	1,326(3)	S(21)-Hg-S(11)	133,79(3)
C(1)-N(11)	1,358(3)	N(23)-Hg-S(11)	118,72(5)
C(1)-S(11)	1,722(3)	N(12)-C(1)-S(11)	130,03(18)
C(2)-N(22)	1,318(3)	N(11)-C(1)-S(11)	114,27(19)
C(2)-N(21)	1,362(3)	N(22)-C(2)-S(21)	129,78(18)
C(2)-S(21)	1,741(2)	N(21)-C(2)-S(21)	111,68(18)
C(31)-C(32)	1,505(3)	O(11)-C(32)-C(31)	127,3(2)
C(32)-O(11)	1,223(3)	O(11)-C(32)-N(33)	127,1(2)
C(32)-N(33)	1,356(4)	O(21)-C(62)-C(61)	126,9(2)
C(31)-N(13)	1,292(3)	O(21)-C(62)-N(63)	126,8(2)
C(62)-N(63)	1,353(3)	C(1)-N(12)-N(13)	114,77(19)
C(61)-N(23)	1,292(3)	C(31)-N(13)-N(12)	115,84(19)
C(61)-C(62)	1,500(3)	C(2)-N(22)-N(23)	114,39(19)
C(62)-O(21)	1,227(3)	C(61)-N(23)-N(22)	117,70(19)
N(22)-N(23)	1,355(2)		
N(12)-N(13)	1,354(2)		

perados para ligações simples e duplas, justificada pelo envolvimento dos átomos com a coordenação ao centro metálico.

Na unidade assimétrica do complexo, o ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) apresenta-se desprotonado na posição N² e o íon Hg(II) está coordenado via N¹ (azometínico) e S doador formando anéis quelatos de cinco membros. As ligações Hg-N13 [2,389(2) Å]; Hg-N23 [2,429(19) Å], Hg-S21 [2,421(7) Å] e Hg-S11 [2,446(7) Å] que completam a esfera de coordenação do Hg(II), são bastante similares às distâncias observadas para outros complexos de mercúrio com ligantes semelhantes.¹⁸

A molécula do ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) é praticamente plana, os fragmentos [C17-C19N18C12C11N11]/[N12C1N1C41-C46] apresentam um ângulo de desvio da planaridade de 2,47(0,06)°; com um desvio médio quadrático de (rms=0,0166) e (rms=0,0152) respectivamente. Ao coordenarem-se ao centro metálico as moléculas do ligante mantêm a planaridade e atuam de forma bidentada, levando a uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. A literatura descreve uma estrutura com o íon Hg(II) tetraédrico, porém com um ligante tiossemicarbazona quelato e dois iodetos monodentados.¹⁹ Os ângulos que descrevem a esfera de coordenação são: N(23)-Hg-S(11) 118,72(5)°, N(13)-Hg-S(21) 129,17(5)°, S(21)-Hg-N(23) 76,27(5)°, N(13)-Hg-S(11) 76,79(5)°, que diferem significativamente dos ângulos do tetraedro em função das tensões angulares

**Figura 3.** Estrutura dimérica de isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) formada por ligações de hidrogênio. Código de simetria ('): 4-x, 1-y, 1-z**Figura 4.** Estrutura dimérica de bis[isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona)] mercúrio (II) formada por ligações de hidrogênio. Código de simetria: $i = -x, 1-y, 1-z$

impostas pelo modo de coordenação quelato e volume dos anéis terminais das moléculas dos ligantes.

Os dados cristalográficos e os principais ângulos e distâncias de ligação das estruturas estão reunidos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Em ambos os compostos, observam-se importantes interações intermoleculares com formação de estruturas diméricas. As ligações de hidrogênio presentes na estrutura do ligante (Figura 3) interrelacionam duas unidades assimétricas através da ligação [N18-H3...O1'] D...A = 2,907(2) Å, ângulo 177(2)°, código de simetria ('): 4-x, 1-y, 1-z.

As ligações de hidrogênio no complexo de mercúrio levam a uma estrutura dimérica (Figura 4) com ligações do tipo [N(63)-H(4)...O(21)] D-A = 2,863(3) Å, ângulo 164(3)°. Código de simetria: $i = -x, 1-y, 1-z$.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que ligantes derivados de isatina e tiossemicarbazidas são excelentes agentes quelantes. Atuam na forma aniônica com deslocalização de carga eletrônica ao longo da cadeia tiossemicarbazona mantendo-se praticamente planos. Frente ao íon Hg(II) o modo preferencial de coordenação é o bidentado N, S doador, levando a uma geometria tetraédrica distorcida e não ao modo tridentado amplamente encontrado na literatura. Tanto a estrutura

do ligante quanto a estrutura do complexo apresentam interações intermoleculares levando à formação de dímeros.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à FAPERGS e CAPES pelo suporte financeiro e bolsas.

REFERÊNCIAS

1. Puntel, G. O.; Carvalho, N. R.; Gubert, P.; Palma, A. S.; Corte, C. L.; Ávila, D. S.; Pereira, M. E.; Carratu, V. S.; Bresolin, L.; Rocha, J. B.; Soares, F. A. A.; *Chem. Biol. Interact.* **2009**, *177*, 153.
2. Beraldo, H. de O.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 461.
3. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Carballo, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 961.
4. Sagdinc, S.; Köksoy, B.; Kandemirli, F.; Bayari, S. H.; *J. Mol. Struct.* **2009**, *917*, 63.
5. Bal, T. R.; Anand B.; Yogeewari, P.; Sriram, D.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4451.
6. Sebastian, L.; Desai, A.; Shampur, M. N.; Perumal, Y.; Sriram, D.; Vasanthapuram, R.; *Virology J.* **2008**, *5*, 64.
7. Konstantinovic, S. S.; Radovanovic, B. C.; Krkljes, A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *90*, 525.
8. Du, K.; Liu, S.; *J. Mol. Struct.* **2008**, *874*, 138.
9. Lobana, T. S.; Khanna, S.; Sharma, R.; Hundal, G.; Sultana, R.; Chaudhary, M.; Butcher, R. J.; Castiñeiras, A.; *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1203.
10. Vatsa, G.; Pandey, O. P.; Sengupta, S. K.; *Bioinorg. Chem. Appl.* **2005**, *3*, 151.
11. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97; Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997.
12. Sheldrick, G. M.; *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1996.
13. Ivanov, V. E.; Tihomirova, N. G.; Tomchin, A. B.; *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 2737.
14. Akinchan, N. T.; Drozdowski, P. M.; Holzer, W.; *J. Mol. Struct.* **2002**, *641*, 17.
15. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.
16. Samus, N. M.; Tsapkov, V. I.; Gulya, A. P.; *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1428.
17. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wieberly, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press: New York, 1990.
18. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Santos, I. G.; West, D. X.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1096.
19. Fan, Y. J.; Ma, J. P.; Sun, Z. X.; *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m2044.