UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA
E AMBIENTAL – PPGTA
NÍVEL MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES NITROGENADOS DERIVADOS DE ISATINA, 4-BENZILTIOSSEMICARBAZIDA E SEUS COMPLEXOS COM METAIS d^{10}

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alexandra de Souza Fonseca

Rio Grande, RS, Brasil

2009

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES NITROGENADOS DERIVADOS DE ISATINA, 4-BENZILTIOSSEMICARBAZIDA E SEUS COMPLEXOS COM METAIS d^{10}

Por

Alexandra de Souza Fonseca

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **mestre em Química**.

Orientadora: Profª.Dra.Vanessa Santana Carratú

Rio Grande, RS, Brasil

2009

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

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação de mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES NITROGENADOS DERIVADOS DE ISATINA, 4-BENZILTIOSSEMICARBAZIDA E SEUS COMPLEXOS COM METAIS d^{10}

Elaborada por
Alexandra de Souza Fonseca

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

Comissão Examinadora:

_____

Profª. Dra. Vanessa Santana Carratú- FURG (presidente)

_____

Prof. Dr. Manfredo Hörner - UFSM

_____

Prof. Dr. Leandro Bresolin - FURG

Rio Grande, 09 setembro de 2009

Para os meus pais Valdemar, e Eva (in memóriam)
e meus irmãos, Armindo, Cildomar e Jussara.

A todos os meus mestres. Especialmente a Profª. Dra.Vanessa Santana Carratú e ao Prof. Dr. Leandro Bresolin. "De vocês dois quero levar mais que as aprendizagens químicas, mas o exemplo do que é ser um mestre no sentido real da palavra".

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas, que de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho.

- A Deus meu maior mestre, sei que esteve e estará sempre presente no meu caminho.
- A Profª.Dra. Vanessa Santana Carratú. Pois é "Chefinha" lá se foram dois anos e meio de questionamentos, dúvidas, interrogações e perguntas. É mas não pense que elas acabaram.... ***MUITO OBRIGADA*** pela compreensão, orientação e confiança em mim depositada.
- Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin, pela dedicação, incentivo e ajuda na finalização deste trabalho.
- A Profª.Dra. Silvana Inês Wolke pelo incentivo e ajuda desde o início do trabalho e pela participação na banca de qualificação.
- Ao meu colega de trabalho e "IC", Tomás Garcia Storino, como eu digo sempre – Obrigado Tomás! Quero que todos saibam que sua ajuda, foi indispensável na realização deste trabalho.
- Aos meus outros colegas de trabalho Diego, Bianca, Maria Carolina, Arthur, Anderson, Fernanda e Katiúcia. Valeu pelo apoio, ajuda, compreensão, carinho e amizade. Além da paciência é claro!
- As minhas ex-colegas de trabalho, Gisele e Pâmela obrigado pela ajuda que deram no início desse trabalho.
- A todos os meus colegas de mestrado, em especial a minha amiga Sherol. Também aos meus amigos (a) da turma de mestrado de 2009.
- A toda a galera do futsal, em especial a amiga Sergiane.
- As minhas amigas e irmãs inseparáveis, Adriana Neves Dias e Daniele Gomes Müller. Muitos podem não perceber, mas eu sei, que muito do que eu consegui, foi porque vocês me ajudaram. ***Obrigada por serem simplesmente minhas amigas.***
- A minha família (pai, irmãos, cunhadas, sobrinhas e sobrinho), obrigado por sonharem os meus sonhos junto comigo.
- A UFSM pela realização das análises de difração de raios-X e RMN ^{1}H ^{13}C .
- A FAPERGS 07/0127 – 6 pelo auxílio financeiro, a CAPES 125/08 e pela bolsa concedida.

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES NITROGENADOS DERIVADOS DE ISATINA, 4-BENZILTIOSSEMICARBAZIDA E SEUS COMPLEXOS COM METAIS d^{10}

AUTORA: Alexandra de Souza Fonseca
ORIENTADORA: Vanessa Santana Carratú
Rio Grande 09 de setembro de 2009.

Neste trabalho são apresentadas e discutidas as estruturas cristalinas e moleculares do ligante (1), isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), dos complexos [bis(2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)], (1), [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)].Etanol, (2) e [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O)Zn(II)].DMF, (3). Cristais amarelos vítreos do ligante (1) foram obtidos a partir da evaporação lenta de etanol do ensaio de cristalização. Seus dados cristalográficos indicam que duas moléculas interagem através de ligações de hidrogênio do tipo N1-H···O1, formando unidades dímeras. A reação entre 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona e $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$, em presença de etanol, KOH, e após evaporação lenta da mistura de acetona e DMF(2:1), resultou em cristais amarelos do complexo (1). As interações do tipo C(10)-H(10)···S(1)···H(1)-N(4), e N(8)-H(29)···S(2) permitem a dimerização do complexo, e a formação de uma cadeia unidimensional. Os cristais laranja do complexo (2) foram obtidos da reação entre o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona e $Hg(NO_3)_2.H_2O$, na presença de metanol, KOH, e após evaporação lenta de uma mistura de tolueno e acetona (2:1). As moléculas do complexo (2) estão associadas por ligações de hidrogênio do tipo N(63)-H(4)···O(21), essas interações centrossimétricas conduzem a formação de dímeros. A reação entre o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona e $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, em presença de etanol e KOH resultou em cristais de coloração laranja do complexo (3). A estrutura do complexo apresenta múltiplas ligações de hidrogênio, com formação de dímeros através das interações N1-H1···O1 e C3-H3···N(7). Os dímeros associam-se por interações N4-H4···O2 numa cadeia unidimensional ao longo da direção cristalográfica [100]. A polimerização bidimensional é observada

considerando-se as interações do tipo C20-H20···S1, N8-H8···S2 ao longo da direção cristalográfica [010], bem como das interações, N5-H5···$O3_{DMF}$ e C31-H31B···C_{ar}, que ocorrem através da molécula de solvente DMF.

Palavras-Chave: tiossemicarbazonas; isatina; complexos de metais do grupo 12; ligações de hidrogênio.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITROGEN LIGANDS DERIVED FROM ISATIN, 4-BENZYLTHIOSEMICARBAZIDE AND THEIR d^{10} METAL COMPLEXES

AUTHOR: Alexandra de Souza Fonseca
ACADEMIC SUPERVISOR: Vanessa Santana Carratú
Rio Grande, September 09, 2009

This paper introduces and discusses the crystalline and molecular structures of the ligand isatin-3-(*p*-toluilsulfonohidrazone) (1) and the complexes bis(2-acetylpyridine-N^4 - benzylthiosemicarbazone-N,N,S)Cd(II), (1), bis(isatin-3 - N^4-benzylthiosemicarbazone-N,S)Hg(II), (2), and bis(isatin-3 - N^4-benzylthiosemicarbazone-N, S, O)Zn(II), (3). The yellow vitreous crystals of ligand (1) were obtained from slow evaporation of the ethanol of the crystallization test. Its crystallographic data show that two molecules interact through hydrogen bonds type N1-H···O1, forming dimerics units. The reaction between 2-acetylpyridine-N^4-benzylthiosemicarbazone and $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$, in the presence of ethanol, KOH, and after the slow evaporation of the mixture acetone/DMF (2:1), results in yellow crystals of complex (1). The interactions type C(10)-H(10)···S(1)···H(1)-N(4), and N(8)-H(29)···S(2) enable the dimerization of the complex and the formation of a one-dimensional chain. The orange crystals of complex (2) were obtained from the reaction between the ligand isatin-3-N^4-benzylthiosemicarbazone and $Hg(NO_3)_2.H_2O$, in the presence of methanol, KOH, after slow evaporation of the mixture tolueno/acetone (2:1). The molecules of complex (2) are connected by hydrogen bonds type N(63)-H(4)···O(21); these centrosymmetric interactions lead to the formation of dimers. The reaction between the ligand isatin-3-N^4-benzylthiosemicarbazone and $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, in the presence of ethanol and KOH resulted in orange crystals of complex (3). The structure of the complex shows multiple hydrogen bonds, forming dimers through interactions N1-H1···O1 and C3-H3···N(7). The

dimers are linked by interactions N4-H4···O2 in a one-dimensional chain along the crystallographic direction [100]. The two-dimensional polimerization is observed considering interactions type C20-H20···S1, N8-H8···S2 along the crystallographic direction [010], as well as the interactions N5-H5···$O3_{DMF}$ and C31-H31B···C_{ar}, which occur through the DMF solvent molecule

Key words: thiosemicarbazones, isatin, metal complexes in group 12, hydrogen bonds

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Iminas e seus derivados.....19
Figura 2 - Representação genérica da formação e hidrólise de bases de Shiff (iminas, oximas, hidrazonas e semicarbazonas).....19
Figura 3 - Equação para obtenção direta de tiossemicarbazonas a partir de tiossemicarbazidas 20
Figura 4 - Representação esquemática do equilíbrio tautomérico em tiossemicarbazonas.....21
Figura 5 - Compostos de tiossemicarbazonas substituídas, 2-acetilpiridina-N^4-etiltiossemicarbazona (a), isatina-3-tiossemicarbazona (b) e N^4-benziltiossemicarbazida (c).....21
Figura 6 - Representação da forma neutra e aniônica do pró-ligante tiossemicarbazona.....22
Figura 7 - Representação esquemática dos modos de coordenação (a) NS, (b)NNS, (c) e(d) NOS, (e)pelo átomo de S (neutro), de pró-ligantes tiossemicarbazonas.....23
Figura 8 - Representação estrutural e molecular do modo de coordenação NOS, de ligantes tiossemicarbazonas no complexo de $[Ni(NQTS)_2]$. 2 DMSO.....24
Figura 9 a - Estrutura de $[Ag_2(\mu\text{-}Cl)_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Haptsc)2(PPh3)2]$.....25
Figura 9 b - Ligações de hidrogênio formando uma cadeia polimérica 1D no complexo de $[Ag_2(\mu\text{-}Cl)_2\ (\eta^1\text{-}S\text{-}Haptsc)_2\ (PPh_3)_2]$.....25
Figura 10 - Representação estrutural e molecular do pró-ligante 2-acetilpiridina-N^4-etiltiossemicarbazona (H4EL).....29
Figura 11 - Representação estrutural e molecular do pró-ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona (H4PL) 29
Figura 12 - Representação estrutural e molecular do pró-ligante 2-acetilpiridina 4-alil-3-tiossemicarbazona.....30
Figura 13 - Representação estrutural e molecular do ligante isatina 3-hexametiliminiltiossemicarbazona (H_2Ishexim) 31
Figura 14 - Representação estrutural e molecular do ligante isatina 3- N^4-etiltiossemicarbazona.....31
Figura 15 - Representação estrutural do ligante isatina-3-tiossemicarbazona.....32
Figura 16 - Representação estrutural do ligante N-metilisatina β-tiossemicarbazona.....33
Figura 17 - Representação estrutural e molecular do ligante 5-fluor-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona.....33

Figura 18 - Representação estrutural e molecular do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona.....34
Figura 19 - Representação estrutural e molecular complexo de Zn(II) como o ligante 2-acetilpiridina-N^4-etiltiossemicarbazona.....35
Figura 20 - Representação estrutural e molecular do complexo de Cd(II) com 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona.....36
Figura 21 - Representação estrutural e molecular do complexo dimérico formado por Hg(II) e 2-acetilpiridina-N^4- benziltiossemicarbazona.....37
Figura 22 - Representação estrutural e molecular do complexo formado por Zn(II) 2-acetilpiridina-N-oxido-N^4- etiltiossemicarbazona.....38
Figura 23– Representação estrutural do complexo de Zn (II) com o ligante 2-carboxil-piridinil-tiossemicarbazona.....39
Figura 24 - Representação estrutural do complexo de Cd(II) com o ligante HAmhexim.....40
Figura 25 - Representação estrutural e molecular do complexo de Hg (II) com o ligante 2-carboxil-piridinil-tiossemicarbazona.....41
Figura 26 - Representação estrutural e molecular do complexo de Zn(II) com o ligante isatina 3-hexametiliminiltiossemicarbazona.....42
Figura 27 - Representação estrutural dos complexos formados por Zn(II) e Hg(II) com isatina-3-tiossemicarbazona.....43
Figura 28 - Representação da possível estrutura dos complexos de Hg(II) e Zn(II) formados com Isatina β-tiossemicarbazona.....43
Figura 29 -Representação estrutural e molecular do complexo de Zn(II) com 5-fluor-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona.....44
Figura 30 - Espectro no infravermelho, abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1} para o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona.....55
Figura 31 - Espectro no infravermelho para o ligante isatina-3-(N^4-benziltiossemicarbazona), abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}.....57
Figura 32 - Espectro no infravermelho para o ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}.....60
Figura 33 - Espectro no infravermelho abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}, para o complexo de Cd(II) com 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona.....62
Figura 34 - Espectro no infravermelho abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}, para o complexo de Hg(II) com isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona..... 64

Figura 35 - Espectro no infravermelho abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}, para o complexo de Zn(II) com Isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona.....67
Figura 36 - Projeção da estrutura cristalina/molecular do ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona).....72
Figura 37 - Representação da disposição espacial do ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona).....74
Figura 38 - Representação estrutural e molecular do ligante (3), evidenciando ligações de hidrogênio inter e intramoleculares 75
Figura 39 - Projeção da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis(2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)],(1).....78
Figura 40 - Esfera de coordenação para o íon Cd(II).....80
Figura 41 - Projeção da cadeia unidimensional formada por ligações de hidrogênio no complexo (1).....81
Figura 42 - Projeção da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S)Hg(II)]. Etanol, (2).....85
Figura 43 - Esfera de coordenação para o íon Hg (II).....87
Figura 44 - Projeção estrutural e molecular para o complexo (2) com ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.....88
Figura 45 – Projeção da estrutura cristalina/molecular do complexo de [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S,O)Zn(II)].DMF,(3).....91
Figura 46 – Esfera de coordenação para o íon Zn(II).....93
Figura 47 - Representação do dímero formado através de ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas e não-clássicas, no complexo (3).....95
Figura 48 **-** Representação da cadeia unidimensional formada através de ligações de hidrogênio clássicas.....96
Figura 49- Representação da polimerização bidimensional do complexo (3).....97
Figura 50- Representação da cadeia unidimensional formada por interações de hidrogênio do tipo N8-H8···S2.....98
Figura 51- Representação da cadeia unidimensional com ligações de hidrogênio que decorrem de (N5-H5···O3$_{DMF}$ e C31-H31B···C$_{ar}$).....98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante 2-acetilpiridina N^4-benziltiossemicarbazona e encontradas na literatura.....55
Tabela 2 - Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-(N^4-benziltiossemicarbazona) e encontradas na literatura.....58
Tabela 3 - Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona) e encontradas na literatura.....60
Tabela 4- Comparativo entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante 2-acetilpiridina N^4-benziltiosemicarbazona e o complexo deste com Cd(II).....63
Tabela 5 - Comparativo entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-(N^4-benziltiossemicarbazona e o complexo deste com Hg(II).....65
Tabela 6- Comparativo entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-(N^4-benziltiossemicarbazona) e o complexo deste com Zn(II).....67
Tabela 7- Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante $C_{30}\ H_{26}\ N_6\ O_6\ S_2$ (ligante 3).....70
Tabela 8 - Comprimentos de ligação em (Å) ângulos em (°) para o ligante (3).....72
Tabela 9 - Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio, na estrutura do ligante (3).....75
Tabela 10 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (1).....76
Tabela 11 - Principais comprimentos de ligação (Å), e ângulos de ligação (°), selecionados para o complexo $C_{28}H_{28}CdN_8S_2$ e encontradas na literatura para $C_{26}H_{36}CdN_{10}S_2$.....80
Tabela 12 - Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio no complexo de Cd(II).....82
Tabela 13 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (2).....82
Tabela 14 - Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] de ligação para o complexo [bis(Isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S)Hg(II)].Etanol.....86
Tabela 15 - Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio, no complexo de Hg(II).....89
Tabela 16 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular

do complexo (3).....89
Tabela 17 - Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] de ligação para o complexo [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S,O)Zn(II).DMF.....93
Tabela 18 - Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio no complexo de Zn(II).....95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF	N, N-dimetilformamida
NQTS	naftaquinona tiossemicarbazona
Haptsc	acetofenona tiossemicarbazona
μ	mi $x10^{-12}$
η	hapto
PPh_3	trifenilfosfina
HAmhexim	2-piridinaformamida 3- Hexametilenoiminiltiossemicarbazona
ν	estiramento
ν_s	vibração de estiramento simétrico
ν_{as}	vibração de estiramento assimétrico
δ	vibração de deformação angular
Å	ângstron (= 10^{-10} m)
°	graus
α, β, γ	ângulos entre eixos cristalográficos
a b c	eixos cristalográficos
Z	número de fórmulas elementares por cela
R	índice de discordância
R_w	índice de discordância ponderado

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....18
2 - OBJETIVOS.....27
3 - REVISÃO DA LITERATURA.....28
3.1 - Ligantes tiossemicarbazonas derivados da 2-acetilpiridina.....28
3.2 - Ligantes tiossemicarbazonas derivadas da isatina.....30
3.3 - Ligantes isatina derivados do toluilsulfono-hidrazona.....34
3.4 - Complexos envolvendo metais do grupo 12 e tiossemicarbazonas derivadas da 2-acetilpiridina.....35
3.5 - Complexos envolvendo metais do grupo 12 e tiossemicarbazonas derivadas da isatina.....41
4 - EXPERIMENTAL.....46
4.1 - Materiais e Métodos 46
4.1.1 - Solventes e Reagentes.....46
4.1.2 - Ponto de Fusão.....46
4.1.3 - Espectroscopia no Infravermelho.....46
4.1.4 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C.....47
4.1.5 - Difração de raios-X em monocristais.....47
4.2 - Procedimentos Experimentais.....47
4.2.1.1 – Síntese do 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona (1).....47
4.2.1.2 – Síntese do isatina-3-(N^4-benziltiossemicarbazona) (2).....48
4.2.1.3 Síntese do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona) (3).....49
4.2.2 - Reações de complexação dos ligantes apresentados frente a sais de metais do grupo 12.....50
4.2.2.1 - Síntese do complexo de [bis(2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)].....50
4.2.2.2 - Síntese do complexo [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S)Hg(II)].Etanol.....51
4.2.2.3 - Síntese do complexo [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S,O)Zn(II)].DMF.....52
5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....54

5.1 - Espectroscopia no Infravermelho.....54

5.1.1 - Espectro do 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona, ligante (1).....54

5.1.2 - Espectro do isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, ligante (2).....57

5.1.3 - Espectro do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), ligante (3).....59

5.1.4 - Complexo com o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona, complexo (1).....61

5.1.5 - Complexos com o ligante isatina-3-(N^4-benziltiossemicarbazona), complexos (2) e (3).....64

5.2 - Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares.....69

5.2.1 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona) (ligante 3).....69

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona).....71

5.2.2 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [bis(2-acetilpiridina-4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)],(1).....75

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis(2-acetilpiridina-4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)], (1).....77

5.2.3 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S)Hg(II)].Etanol, (2).....82

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S)Hg(II)].Etanol,(2).....84

5.2.4 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo de [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S,O)Zn(II)].DMF,(3).....89

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo de [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona N,S,O)Zn(II)].DMF, (3).....90

6- CONCLUSÃO.....100

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS.....101

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....102

9 – ANEXOS.....106

1- INTRODUÇÃO

Em virtude da possibilidade de alguns compostos químicos se apresentarem como agentes quelantes de centros metálicos formando dessa forma, complexos metálicos, e de posse do conhecimento de que muitos fármacos usados em variados tipos de tratamento, tanto toxicológico como virótico, tem sua atividade baseada na quelação, desenvolve-se neste trabalho um estudo de novos agentes quelantes e de seus complexos metálicos.

Propõe-se um estudo mais detalhado, das características químicas e estruturais de ligantes que possuem em comum o grupo tiossemicarbazona e de seus complexos com metais do grupo 12, também se apresenta um novo ligante obtido da reação entre Isatina e 3-toluilsulfono-hidrazina.

Hidrazonas e seus derivados, assim como tiossemicarbazonas, formam duas interessantes classes de ligantes quelantes, as propriedades que essas moléculas possuem para formar complexos metálicos são extensivamente estudadas inclusive na química analítica e química inorgânica medicinal. Devido a essas propriedades podem ser empregados na determinação espectrofotométrica de uma série de metais de transição como Co (II), Ni (II), Cu (II) e Ag (I) (MALCOLM, et al. 1997), ou ainda para detectar e/ou remover metais tóxicos como mercúrio e cádmio de águas contaminadas, uma vez que esses quelantes podem ser usados em eletrodos de carbono modificados quimicamente (COLILLA, et al. 2005).

Os ligantes apresentados neste trabalho são derivados de compostos químicos que apresentam aplicação biológica, como isatina e tiossemicarbazida. Compostos de tiossemicarbazonas despertam interesse da comunidade científica não apenas por suas propriedades biológicas como: antitumorais, antivirais, antifúngicos, antibacterianos, antimaláricos, anti-HIV1, dentre outras (SEBASTIAN, et al. 2008), mas principalmente por suas características químicas.

O comportamento químico de tiossemicarbazonas e hidrazonas pode ser afetado por pequenas mudanças estruturais, fato que consequentemente resulta em alterações em suas propriedades biológicas. Além disso, sabe-se que em muitos casos o mecanismo de ação de tiossemicarbazonas envolve seus complexos metálicos, o que torna o seu estudo tão importante quanto de seus ligantes livres.

Os compostos apresentados neste trabalho pertencem à família das iminas e seus derivados (oximas, hidrazonas, semicarbazonas e tiossemicarbazonas), conforme Figura 1.

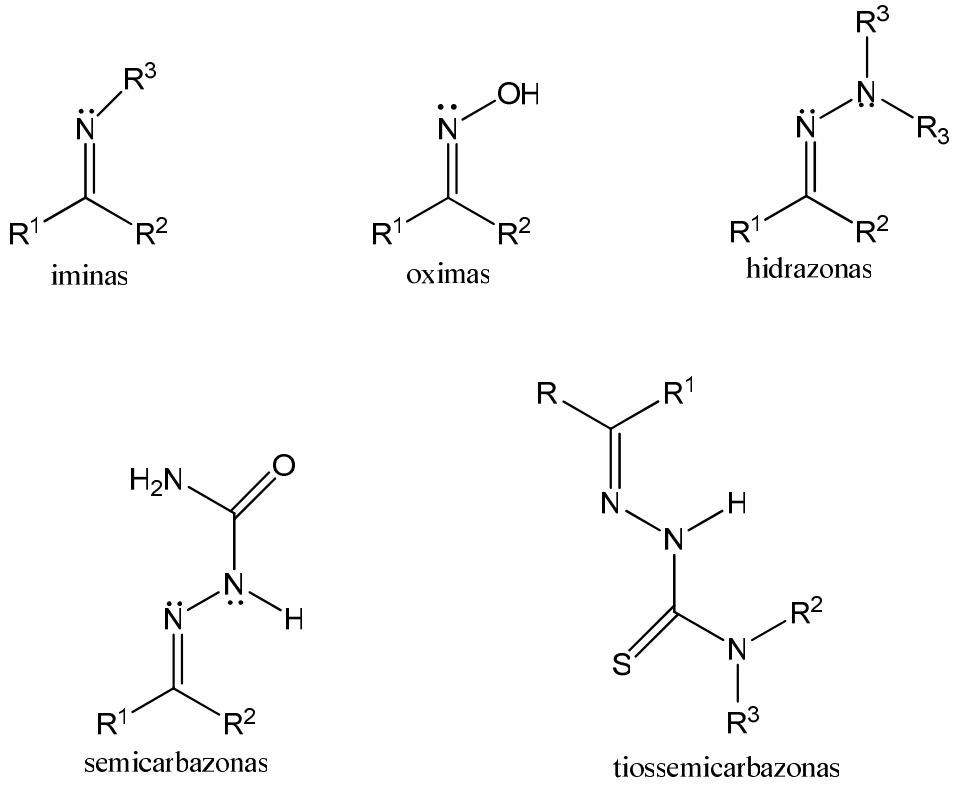


Figura 1 – Iminas e seus derivados.

A reação de aminas primárias, hidrazinas, hidroxilamina, semicarbazidas e tiossemicarbazidas com aldeídos e cetonas levam respectivamente a formação de iminas, oximas, hidrazonas, semicarbazonas e tiossemicarbazonas (COSTA, et al. 2003), por isso estes derivados nitrogenados, podem ser interconvertidos pela adição ou remoção de água, conforme Figura 2.

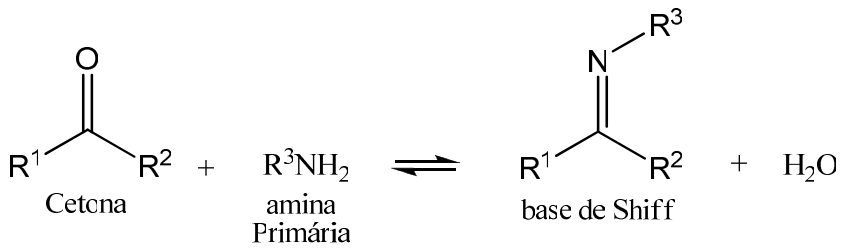


Figura 2 – Representação genérica da formação e hidrólise de bases de Shiff (iminas, oximas, hidrazonas, semicarbazonas e tiossemicarbazonas).

Tais substâncias apresentam como característica comum em suas estruturas uma ligação dupla entre carbono e nitrogênio em lugar do grupo carbonila, o que resulta da eliminação de uma molécula de água e as torna conhecidas como bases de Shiff, conforme mostrado na Figura 2. Nesse trabalho, é dado especial interesse aos derivados hidrazonas e tiossemicarbazonas, estes últimos análogos estruturais das semicarbazonas. A equação de obtenção direta e a estrutura genérica da tiossemicarbazona estão representadas na Figura 3, porém outras estratégias de obtenção podem ser usadas.

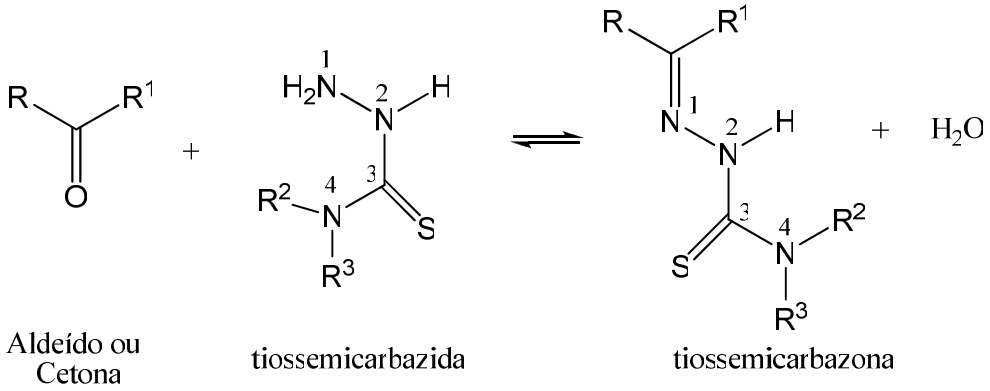


Figura 3 – Equação para obtenção direta de tiossemicarbazonas a partir de tiossemicarbazidas.

Tiossemicarbazidas são facilmente substituídas nas posições N-1 e N-4, levando a formação de diversos análogos estruturais com características distintas entre si, entre estes análogos estão as tiossemicarbazonas que conforme a posição de substituição se adaptam a conformações diferentes. O que significa que se não forem adicionados grupos substituintes na posição N-4, as mesmas apresentam estrutura planar com o átomo de enxofre em posição *anti* em relação ao átomo de nitrogênio da função imina. No entanto, esse arranjo estrutura l muda se forem adicionados grupos substituintes na posição N-4, favorecendo a conformação *sin* entre estes átomos.

A presença de ligações duplas e átomos com pares de elétrons livres possibilitam a deslocalização eletrônica na cadeia de tiossemicarbazonas, que é intensificada quando há grupos aromáticos ligados ao carbono da imina (R1). Em virtude disso, essas substâncias podem coexistir na forma tiona ou tiol em equilíbrio tautomérico, (GÓES et al., apud RÔMULO et al. 2005). A Figura 4 exemplifica esse equilíbrio.

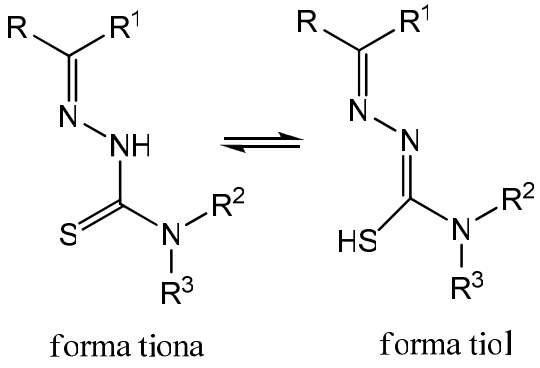


Figura 4 – Representação esquemática do equilíbrio tautomérico em tiossemicarbazonas.

Atualmente estão descritas na literatura várias tiossemicarbazonas substituídas, sendo que as modificações estruturais relacionam-se principalmente com o interesse em obter novos agentes terápicos, ou propiciar um aumento na capacidade de quelação com centros metálicos. No presente trabalho é dada maior ênfase aos substituintes aromáticos ou cíclicos, adicionados aos nitrogênios terminais (N1, N4) na cadeia da tiossemicarbazona, como o caso dos derivados: 2-acetilpiridina-N^4-etiltiossemicarbazona (a) (BERMEJO, et al. 1999), isatina-3-tiossemicarbazona (b) (AKINCHAN, et al. 2002) e o análogo 4-benziltiossemicarbazida (c) (MALCOLM, et al. 1997), que são mostrados na Figura 5.

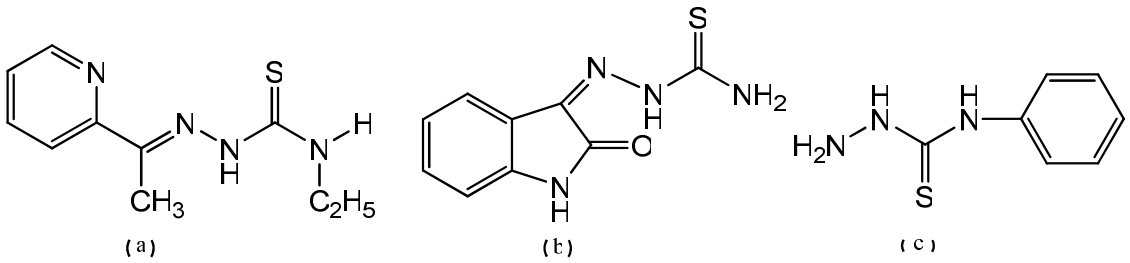


Figura 5 – Compostos de tiossemicarbazonas substituídas, 2-acetilpiridina-N^4-etiltiossemicarbazona (a), isatina-3-tiossemicarbazona (b) e 4-benziltiossemicarbazida (c)**.**

A obtenção de tiossemicarbazonas e hidrazonas requer baixo custo de síntese e considerável economia de átomos, pois no processo de síntese apenas água é liberada os demais átomos dos reagentes estão presentes nos produtos, o que contribui para reações com bons rendimentos (RÔMULO, et al. 2005).

No que se refere aos modos de coordenação, tiossemicarbazonas podem coordenar-se a íons metálicos na forma neutra ou aniônica (figura 6). Na forma neutra elas ligam-se aos centros metálicos e assumem conformação *anti* (figura 6-a), enquanto que a coordenação na forma aniônica (desprotonada) acarreta em um modo de coordenação com conformação *sin* (Figura 6-b).

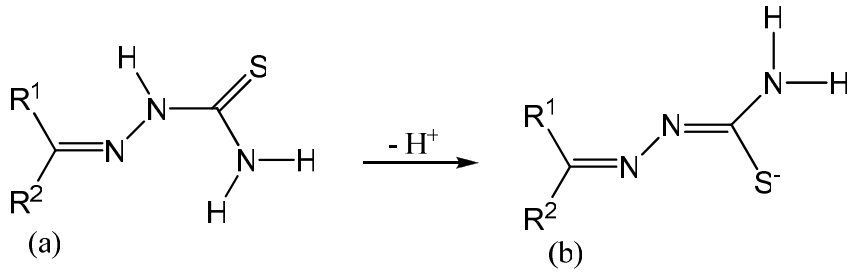


Figura 6 – Representação da forma neutra e aniônica do ligante tiossemicarbazona.

Essa classe de ligantes é comumente conhecida como bidentada "NS doador", embora possam atuar como ligante monodentado ou tridentado. A coordenação através do nitrogênio amino e do enxofre leva a formação de anéis quelato de cinco membros, porém a coordenação pode ocorrer via enxofre e nitrogênio azometínico formando anéis com quatro membros (PRABHAKARAN, et al. 2008), o que é menos comum já que esses anéis são mais tensionados.

A desprotonação do grupo central "NH" leva a deslocalização de elétrons sobre a cadeia surgindo várias estruturas de ressonância, uma conseqüência disso é o aumento da disponibilidade eletrônica favorecendo a ligação com íons metálicos. Outro fator, que contribui para a versatilidade e flexibilidade de quelação desses ligantes é a adição de um terceiro átomo, doador em potencial a estrutura dos mesmos. O terceiro átomo doador pode ser um nitrogênio se o substituinte contiver, por exemplo, um anel piridínico, ou um oxigênio como ocorre nos compostos substituídos com isatina e aldeído salicílico. Nesse caso o ligante pode atuar como "NNS – doador" e "NOS - doador" respectivamente, levando a formação de dois anéis quelato com cinco membros se os três átomos estiverem comprometidos com o metal, sendo que a formação desse tipo de anel contribui para maior estabilidade dos complexos formados. Em vista destas particularidades, pode-se dizer que tiossemicarbazonas, hidrazonas e seus derivados ligam-se a centros metálicos por inúmeros modos de

coordenação, a Figura 7 exemplifica os modos de coordenação “NS”, “NNS”, “NOS” e a coordenação na forma neutra.

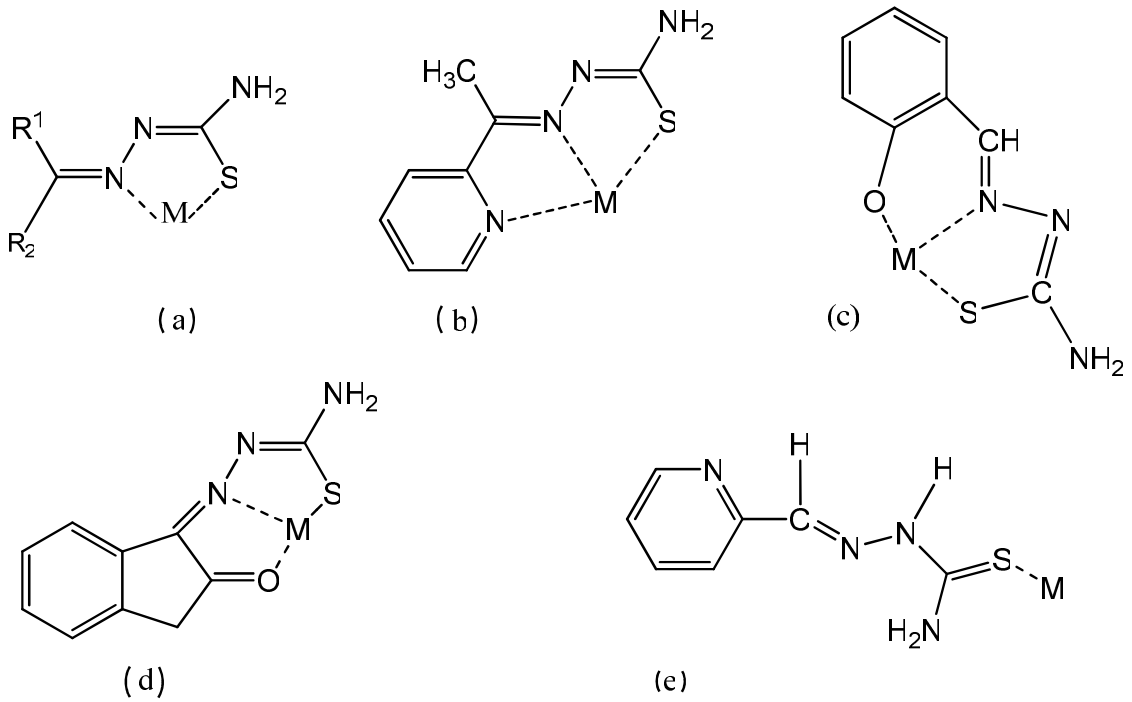


Figura 7 – Representação esquemática dos modos de coordenação (a) “NS”, (b) “NNS”, (c) e (d) “NOS”, (e) pelo átomo de S (neutro) em ligantes tiossemicarbazonas.

De acordo com os modos de coordenação mostrados anteriormente e com os dados da literatura, a tendência geral para essas bases de Schiff é que duas moléculas do composto se coordenem a um centro metálico. A atuação destes em ponte pode ocorrer, porém são casos menos comuns, de modo geral, a tendência é a formação de complexos com geometria tetraédrica e octaédrica, embora sejam reportados outros tipos de geometria.

A Figura 8 a seguir demonstra a coordenação tridentada (NOS) e aniônica de ligantes tiossemicarbazona substituídos no complexo de níquel com o derivado naftaquinona tiossemicarbazona (AFRASIABI, et al. 2005), duas moléculas de ligante completam a esfera de coordenação e a geometria é octaédrica.

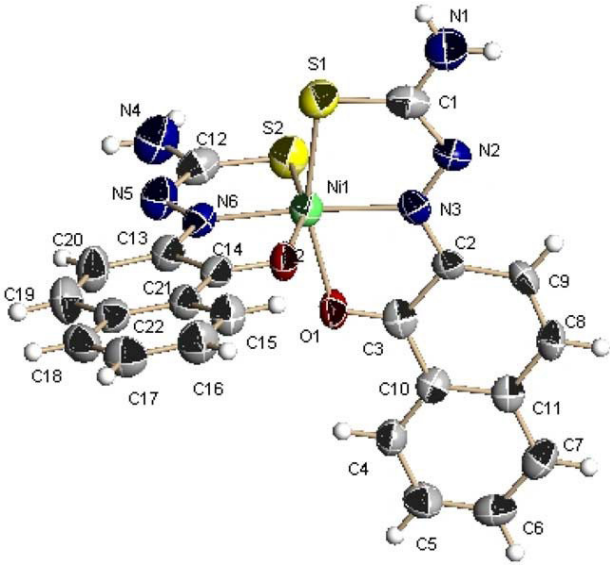


Figura 8 – Representação estrutural e molecular do modo de coordenação NSO, de ligantes tiossemicarbazonas no complexo de $[Ni(NQTS)_2]$. 2 DMSO.

Outra característica peculiar destes ligantes é formação de ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular, tanto nos ligantes como nos complexos. Essa propriedade é favorecida pela presença de átomos com caráter eletronegativo considerável como, nitrogênio, enxofre e oxigênio.

De modo geral, isso ajuda a estabilizar as estruturas formadas e possibilita a formação de redes supramoleculares. Essas redes, conhecidas também como polímeros de coordenação são de grande interesse por suas propriedades como luminescência, condutividade e aplicações em catálise (TORRES, et al. 2004).

No contexto de pesquisas biológicas e ambientais, essas estruturas podem ser usadas como possíveis carreadoras para transportar drogas em sistemas biológicos, ou mesmo detectar metais traço no meio ambiente. Um exemplo dessas estruturas é exemplificado na Figura 9-b onde um complexo de prata com tiossemicarbazona substituída forma uma rede polimérica, na Figura 9-a tem-se a representação de uma unidade do complexo, (LOBANA, et al. 2008).

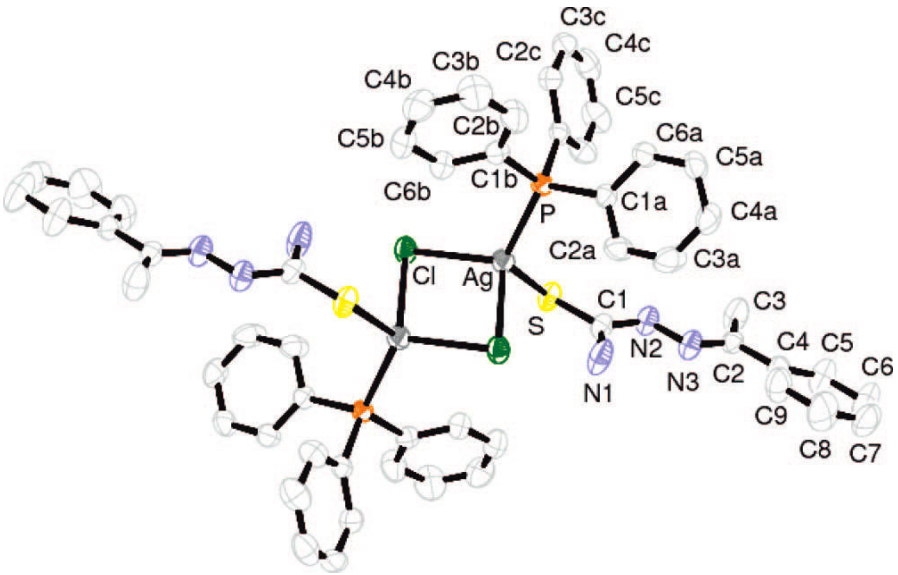


Figura 9 a – Estrutura de $[Ag_2(\mu\text{-}Cl)_2(\eta^1\text{-}S\text{-}Haptsc)2(PPh3)2]$.

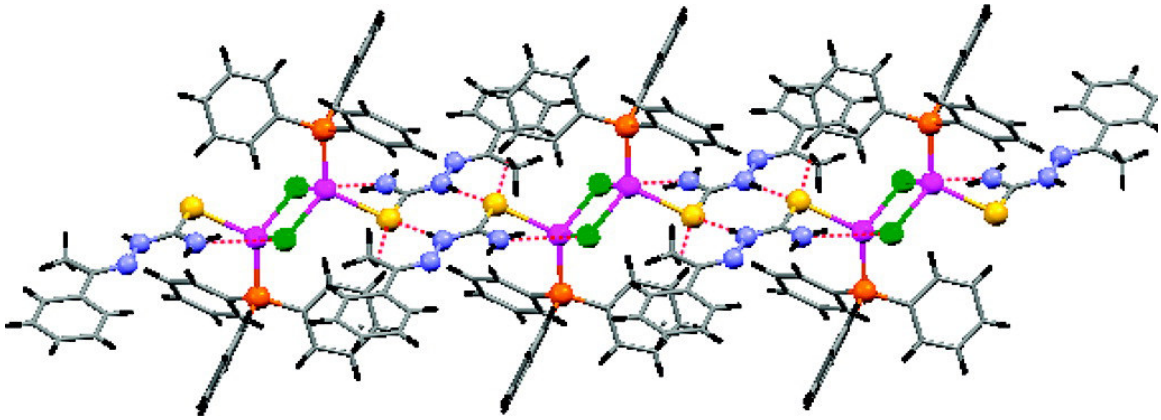


Figura 9 b – Ligações de hidrogênio formando uma cadeia polimérica 1D no complexo de $[Ag_2(\mu\text{-}Cl)_2\ (\eta^1\text{-}S\text{-}Haptsc)_2\ (PPh_3)_2]$.

A cadeia polimérica linear é formada através de ligações de hidrogênio, entre o átomo de hidrogênio do grupo metila do ligante em uma molécula do complexo com o átomo de enxofre da outra molécula. Esse mesmo átomo de enxofre atua como aceptor bifurcado e apresenta interações com o átomo de hidrogênio do N2, o que garante uma rede unidimensional formada por interações de hidrogênio do tipo C(2)-H···S···H-N(2). A observação da cadeia polimérica permite constatar ainda, ligações de hidrogênio

intramoleculares do tipo N-H···Cl, ou seja, entre o hidrogênio ligado ao N1 e o ligante cloro em ponte.

De posse de tais dados e sabendo-se das propriedades que os metais apresentam, principalmente os do bloco "d", de formar complexos estáveis com espécies doadoras de elétrons, apresentamos nesse trabalho três estruturas de complexos envolvendo ligantes derivados de tiossemicarbazonas com metais d^{10} e um novo ligante hidrazona.

A química de coordenação dessa classe de ligantes, com metais do grupo 12 tem sido pouco investigada, o que os torna muito interessantes principalmente devido à grande diferença entre os elementos do grupo. Essa diferença é bem caracterizada pelo fato do zinco ser um metal essencial em sistemas fisiológicos, ao passo que mercúrio e cádmio são extremamente tóxicos e pouco se sabe sobre agentes terápicos que possam atuar nos casos de intoxicação por esses metais.

Mercúrio pode ser encontrado em amostras de água natural, devido à poluição industrial e a utilização de combustíveis fósseis, é um metal tóxico que bloqueia sistemas enzimáticos devido sua afinidade por grupos tióis. O segundo mais tóxico no grupo é o cádmio, sua toxicidade se deve principalmente à capacidade de, quando ingerido, substituir o zinco em algumas enzimas inativando-as (LEE, 1999).

No contexto químico, o principal aspecto que os difere consideravelmente dos demais metais de transição é o fato de possuírem o subnível "d" completo. Isso os torna pouco coloridos e "moles", quando comparados aos outros metais deste bloco. Já os complexos formados por esses metais possuem baixo spin, o que os torna menos reativos quando comparados a complexos de alto spin (LEE, 1999).

Tendo em vista essa série de propriedades peculiares a este grupo de metais (Zn, Cd e Hg) e sabendo-se do possível potencial químico e biológico dos ligantes empregados neste trabalho, busca-se uma discussão mais aprofundada da química estrutural destes complexos. Tal discussão baseia-se na caracterização dos mesmos por espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C e difração de raios-X em monocristal.

2- OBJETIVOS

Esse trabalho tem como foco a síntese e caracterização de ligantes nitrogenados e seus complexos com metais do grupo 12, tendo em vista sua posterior análise quanto à atividade biológica, farmacológica e quelante. Investigam-se características peculiares que podem justificar promover ou mesmo modificar a atividade biológica destas espécies; aliado ao enfoque da química de coordenação e estrutural dos compostos.

Desta forma, pode-se destacar como principais objetivos:

I - Sintetizar, caracterizar e elucidar as estruturas de ligantes e complexos metálicos inéditos derivados de tiossemicarbazonas e hidrazonas;

II - Investigar o comportamento quelante, de novos agentes complexantes frente a metais tóxicos e/ou contaminantes ambientais, como mercúrio e cádmio;

III - Obter monocristais dos complexos e dos ligantes sintetizados, a fim de possibilitar a análise por difração de raios-X em monocristal, que associada a outras técnicas permitirá o estudo das estruturas;

IV - Verificar a possibilidade de polimerização dos complexos e ligantes através de interações de hidrogênio inter e intramoleculares;

V - Contribuir para a obtenção de novos compostos que apresentem atividade biológica e/ou farmacológica;

3- REVISÃO DA LITERATURA

A Química de Coordenação teve início com Alfred Werner prêmio Nobel de Química em 1913, contudo foi dada uma importância maior, somente com a descoberta de Barnett Rosemberg a cerca da atividade antitumoral do cis(diaminodicloro)platina(II) (BERALDO, 2004). A partir desta descoberta, uma série de complexos metálicos foi e tem sido investigada quanto as suas propriedades terapêuticas, sintéticas, ou para fins de análises.

No que tange as tiossemicarbazonas, sua contribuição para o desenvolvimento da Química Medicinal Inorgância e Química de Coordenação data mais precisamente de 1946, quando da descoberta de sua atividade biológica contra tuberculose (BOWMAN, W. C.; RAND, M. R. 1985; apud BRESOLIN, 1998). Sete anos depois o derivado 1-metil-isatina-3-tiosemicarbazona foi documentado por ser ativo contra o vírus da varíola (THOMPSON, et al. 1953; apud VATSA, et al. 2005).

Nesse contexto procura-se apresentar, nesta revisão, as estruturas de alguns complexos e ligantes disponíveis na literatura e que se assemelham com os compostos estudados, comentando-se brevemente algumas propriedades e características estruturais. Convém salientar ainda que, o propósito não é apresentar todos os trabalhos relacionados com o tema desta dissertação, mas apenas aqueles que apresentem semelhanças significativas com isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona e isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona).

3.1 – Ligantes tiossemicarbazonas derivados da 2-acetilpiridina

OFFIONG et al. 1997, descreveram as sínteses de ligantes 2-acetilpiridina tiossemicarbazonas substituídos com grupos metilas e fenílicos nas posições N1 e N4, esses autores estudaram também a atividade antitumoral desses compostos.

BERMEJO et al. 1999, sintetizaram e caracterizam por difração de raios-X em monocristal os compostos: 2-acetilpiridina-^{4}N-etiltiossemicarbazona (publicado na revista Polyhedron), e 2-acetilpiridina-^{4}N-benziltiossemicarbazona, (publicado na revista Z. Anorg. Allg. Chem). Nas Figuras 10 e 11 estão representadas as estruturas destas tiossemicarbazonas.

Eles também reportaram nesses trabalhos os estudos de difração de raios-X em monocristal dos análogos estruturais, 2-acetilpiridina-N-oxido-^{4}N-etiltiossemicarbazona e 2-acetilpiridina-N-óxido-^{4}N-benziltiossemicarbazona.

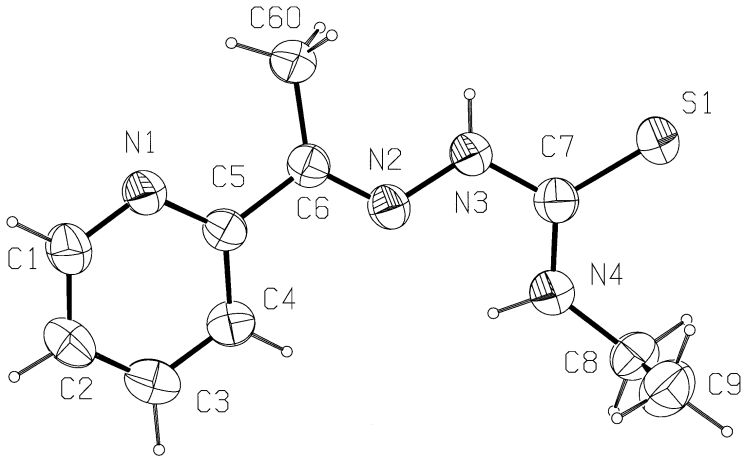


Figura 10 – Representação estrutural e molecular do ligante 2-acetilpiridina-^{4}N-etiltiossemicarbazona (H4EL) [BERMEJO et al. 1999].

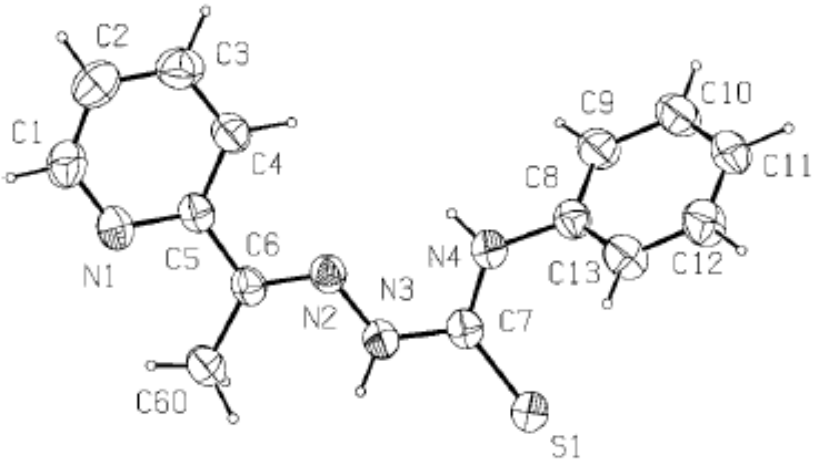


Figura 11 – Representação estrutural e molecular do ligante 2-acetilpiridina-^{4}N-benziltiossemicarbazona (H4PL) [BERMEJO et al. 1999].

O composto H4EL apresenta configuração Z, enquanto que H4PL adota a configuração E, em relação à ligação dupla C(6)=N(2). Na estrutura do ligante 2-acetilpiridina-^{4}N-benziltiossemicarbazona observa-se ainda que a ligação C5-N1 do anel da piridina é *trans* a ligação azometina.

RICHARDSON et al. 2009, descrevaram a caracterização do composto 2-acetilpiridina 4-alil-3-tiossemicarbazona e seus complexos com ferro, além de investigarem a atividade antitumoral do composto. A estrutura deste ligante é representada na Figura 12.

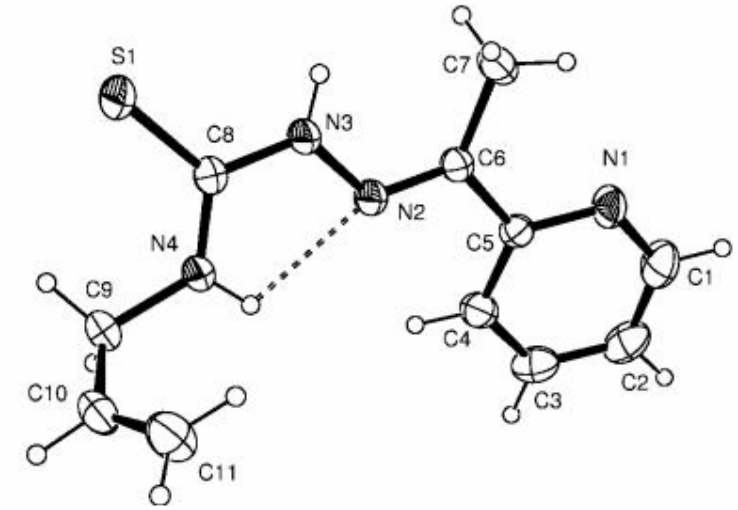


Figura 12 – Representação estrutural e molecular do pró-ligante 2-acetilpiridina 4-alil-3-tiossemicarbazona [RICHARDSON et al. 2009].

A distância entre N4-H···N2 = 2,18 Å, confirma a presença de ligação de hidrogênio intramolecular.

3.2 – Ligantes tiossemicarbazonas derivadas da isatina

BAIN et al. 1997, elucidaram por difração de raios-X em monocristal os compostos, isatina-3-hexametiliminiltiossemicarbazona e isatina-3-N^{4}-etiltiossemicarbazona, representados nas Figuras 13 e 14.

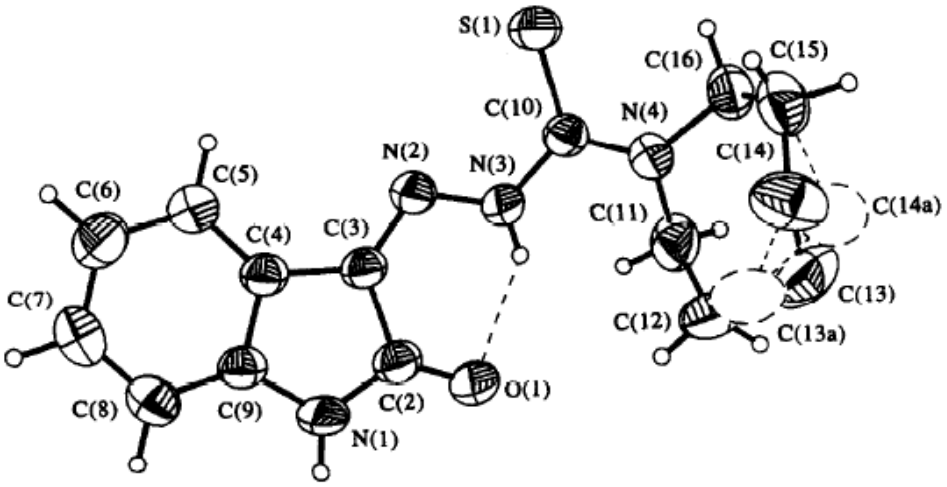


Figura 13 – Representação estrutural e molecular do ligante isatina-3-hexametiliminiltiossemicarbazona [BAIN et al. 1997].

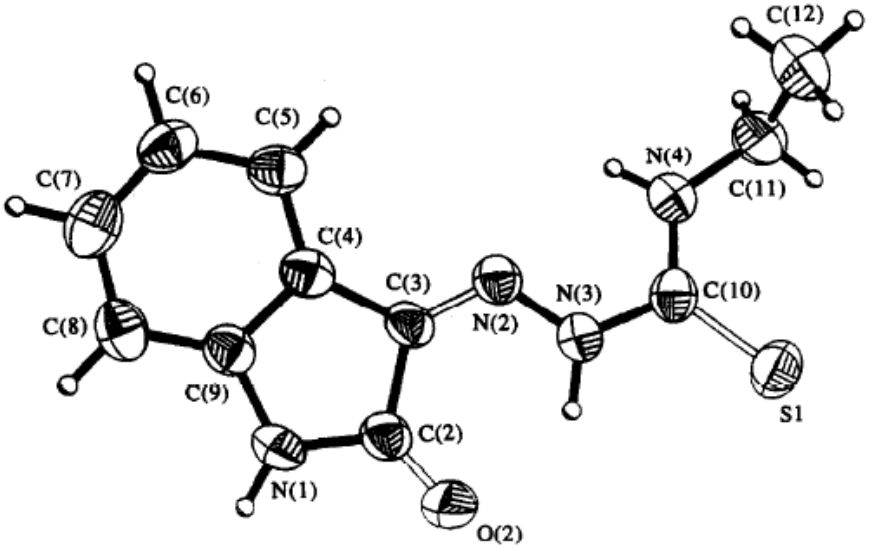


Figura 14 – Representação estrutural e molecular do ligante isatina-3- N^4-etiltiossemicarbazona [BAIN et al. 1997].

Em ambas as estruturas há uma ligação de hidrogênio entre o N(3)-H e o O(2), como conseqüência, nos dois compostos a configuração molecular da cadeia da tiossemicarbazona é Z sobre a ligação dupla C(3)=N(2). Salienta-se ainda que estes autores apresentam nesse mesmo trabalho, dados espectroscópicos para mais seis compostos de isatina tiossemicarbazonas substituídos na posição N4.

A estrutura cristalina de isatina-3-tiossemicarbazona foi documentada por, (Casas et al. 2000) e é mostrada na Figura abaixo.

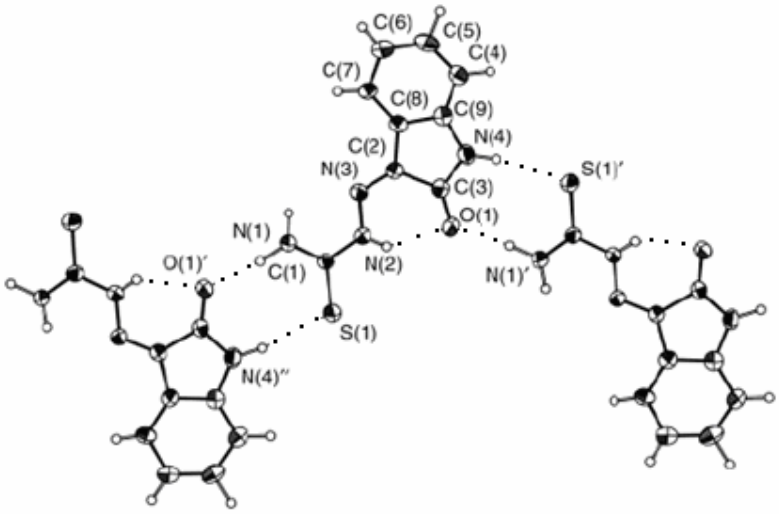


Figura 15 – Representação estrutural do ligante isatina-3-tiossemicarbazona [Casas et al. 2000].

A molécula apresenta ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, o que leva a formação de um trímero. As ligações intermoleculares ocorrem entre N(4)···H de uma molécula e S(1) da molécula posterior e entre O(1) da primeira molécula e N(1)···H da segunda molécula. Isso se repete com a segunda e terceira molécula, como pode ser visto na Figura 15. A ligação intramolecular ocorre entre O(1) e N(2)···H, quanto a disposição espacial o composto apresenta configuração "Z" sobre a ligação C(2)-N(3).

AKINCHAN et al. 2002, também sintetizaram e descreveram a partir de estudos espectroscópicos a estrutura deste ligante.

Esse mesmo composto foi descrito por (SAMUS, et al. 2004), esses autores também descreveram o derivado N-metilisatina β-tiossemicarbazona, Figura 16.

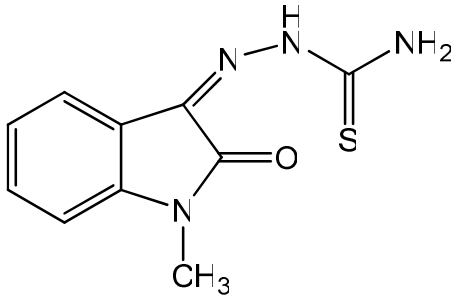


Figura 16 – Representação estrutural do ligante N-metilisatina β-tiossemicarbazona [SAMUS, et al. 2004].

Isatina-β-tiossemicarbazona também foi mencionada por (PIRRUNG et al. 2005). Esses fizeram variações na estrutura desta substância para investigar suas propriedades no combate ao vírus da varíola, sendo que o derivado N-aminometil-isatina-β-tiossemicarbazona apresentou-se como o mais potente contra o vírus. Em publicações mais recentes (SEBASTIAN, et al. 2008), descreveram a eficácia do N-metilisatina-β-tiossemicarbazona no combate ao vírus *Encephalitis Japonese*.

SAGDINC et al 2009, publicaram estudos teóricos e espectroscópicos com o derivado 5-fluor-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona, Figura 17.

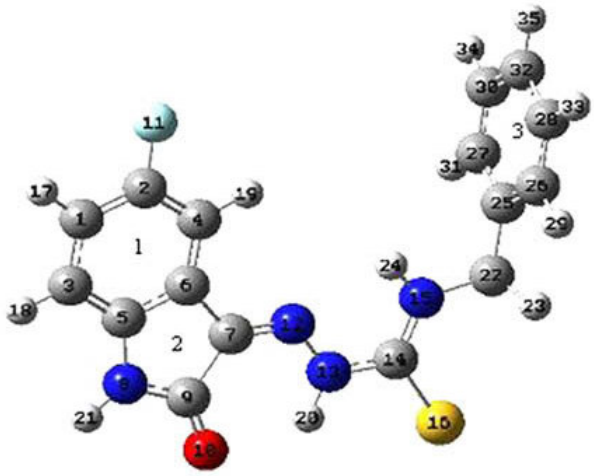


Figura 17 – Representação estrutural e molecular do ligante 5-fluor-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona [SAGDINC et al 2009].

Esses autores sugeriram a partir de cálculos estruturais que o composto pode existir como uma estrutura trímera. O trímero seria formado a partir de ligações de hidrogênio entre, N(8)-H(21) e o "S(16)" da segunda molécula e S16···N-H da terceira molécula, fato semelhante foi observado por (CASAS et al. 2000) para o análogo isatina-3-tiossemicarbazona.

PERES 2009, sintetizou, descreveu e caracterizou a partir de análise de difração de raios-X em monocristal a estrutura do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, ainda não publicado, Figura 18.

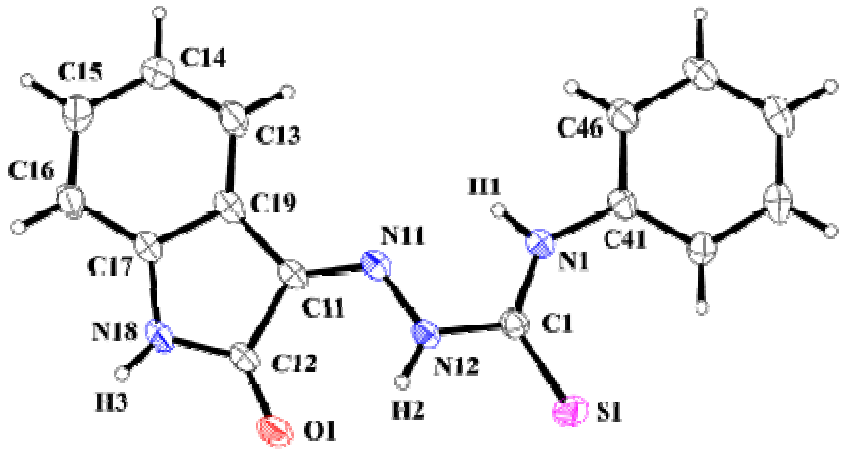


Figura 18 – Representação estrutural e molecular do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona [PERES 2009].

Esta autora descreveu em seu trabalho que o isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona forma uma estrutura dímera através de ligações de hidrogênio, diferente do documentado por (CASAS et al. 2000) para o isatina-3-tiossemicarbazona. A molécula do ligante adota configuração "Z" em relação à ligação C(11)=N(11), como pode ser visto na Figura 18.

3.3 – Ligantes isatina derivados do toluilsulfono-hidrazona.

Na literatura até o presente momento, não foi encontrada nenhuma publicação envolvendo química de coordenação e/ou estrutural deste ligante, o que sugere uma nova perspectiva de investigação na química de coordenação e medicinal, dos derivados da isatina e sulfonohidrazonas.

3.4 – Complexos envolvendo metais do grupo 12 e tiossemicarbazonas derivadas da 2-acetilpiridina.

BRESOLIN 1998, descreveu em seus trabalhos o complexo de zinco (II) com o ligante 2-acetilpiridina-^{4}N-etil tiossemicarbazona, Figura 19.

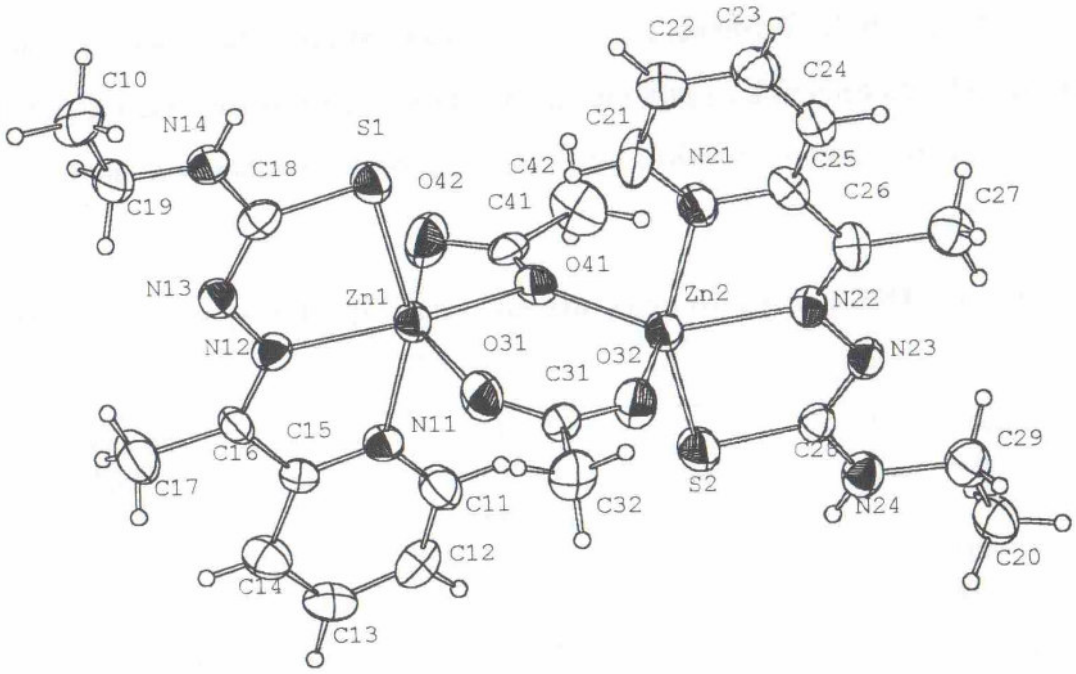


Figura 19 – Representação estrutural e molecular complexo de Zn(II) como o ligante 2-acetilpiridina-^{4}N-etil tiossemicarbazona [BRESOLIN 1998].

O complexo é binuclear, pois dois íons Zn(II) estão presentes na estrutura, a relação entre os átomos metálicos é estabelecida pela presença de dois grupos acetato que atuam em

ponte, como pode ser visto na Figura 19. Os dois centros metálicos, como descritos por Bresolin, apresentam diferentes números de coordenação e diferentes geometrias. A geometria de coordenação do átomo de Zn(2) é trigonal bipiramidal, enquanto que a do Zn(1) é pseudo-octaédrica resultante da interação do oxigênio presente no segundo grupo acetato.

BERMEJO et al. 1999, além de tiossemicarbazonas derivadas da acetilpiridina, sintetizaram e caracterizaram estruturalmente complexos de cádmio, mercúrio e zinco com estes ligantes. Entre estes complexos e ligantes, procura-se destacar nesta revisão apenas aqueles que possuem maior similaridade com os compostos investigados neste trabalho, nesse contexto, apresenta-se na Figura 20 a estrutura cristalina do complexo formado pelo ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona e o íon Cd(II).

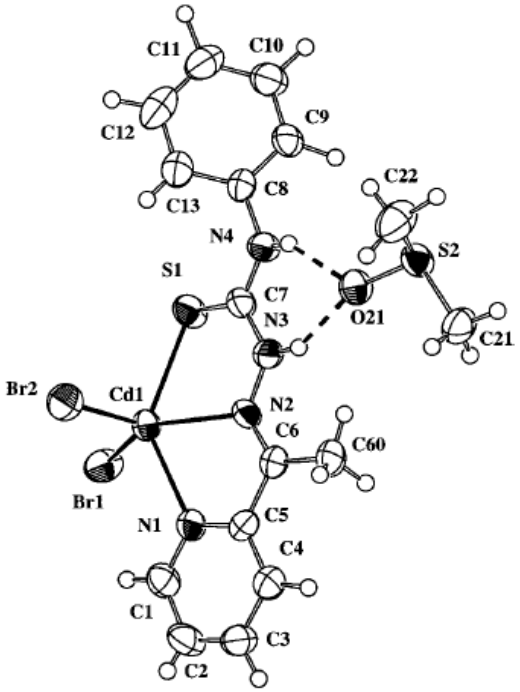


Figura 20 – Representação estrutural e molecular do complexo de Cd(II) com 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona [BERMEJO et al. 1999].

Esse complexo evidencia o modo de coordenação tridentado deste ligante, que apresenta-se no sistema "NNS - doador". Dois íons brometo completam a esfera de coordenação, de modo a formar um complexo com número de coordenação 5 e geometria piramidal de base quadrada. O ligante atua de forma neutra, não desprotonada e a carga do

metal é então contrabalanceada pela ligação com dois co-ligantes menores (íons brometo), levando a formação de um complexo neutro.

Na Figura 21 está representada a estrutura molecular de 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona com mercúrio. Similarmente ao complexo anterior o ligante está coordenado de forma tridentada, o número de coordenação é cinco e a geometria é uma pirâmide de base quadrada com distorções significativas.

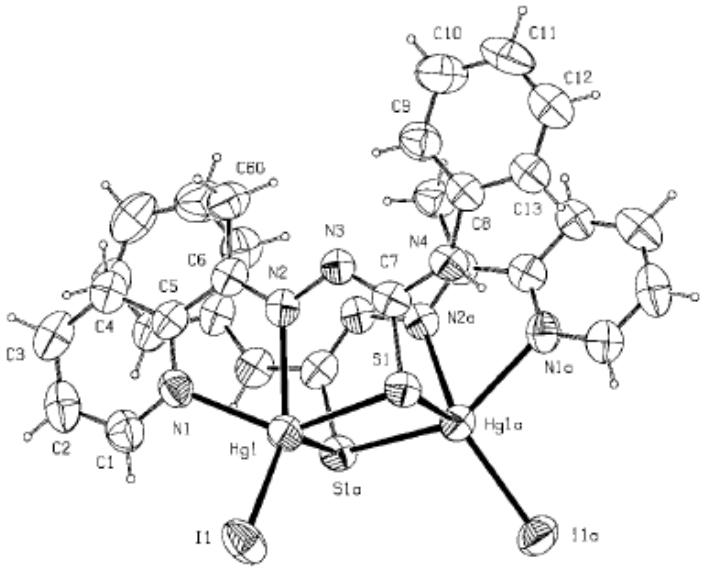


Figura 21 – Representação estrutural e molecular do complexo dimérico formado por Hg(II) e 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona [BERMEJO et al. 1999].

Nesse caso o ligante coordena-se de forma aniônica e um ligante terminal (iodeto), completa a esfera de coordenação do centro metálico em cada monômero. Os dois átomos de mercúrio, na unidade assimétrica, estão separados por uma distância de 3,622 Å e os átomos de enxofre em ponte distanciam-se por 3,858 Å.

O complexo de zinco descrito por estes mesmos autores, refere-se a um íon Zn (II) coordenado por uma molécula do ligante 2-acetilpiridina-N-óxido-N^4-etiltiossemicarbazona no sistema "NSO - doador" e dois íons brometos. A estrutura molecular do composto está representada na Figura 22.

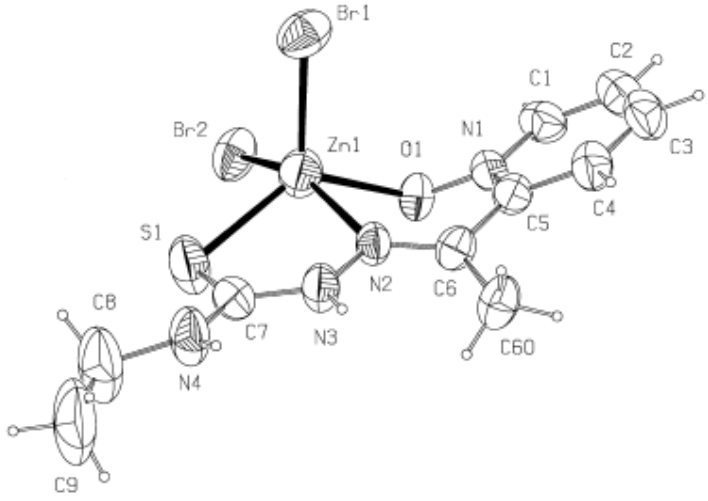


Figura 22 – Representação estrutural e molecular do complexo formado por Zn(II) e 2-acetilpiridina-N-oxido-N^4-etiltiossemicarbazona [BERMEJO et al. 1999].

O complexo apresenta número de coordenação cinco e a geometria é uma pirâmide de base quadrada distorcida, convém salientar que os autores descreveram em 1999 seis complexos de haletos de metais do grupo 12 com derivados de 2-acetilpiridina, sendo que em todos os casos o metal é pentacoordenado.

BERMEJO et al. 2000, ainda descreveram a estrutura cristalina do complexo de zinco com 2-acetilpiridina-N-oxido-N^4-metiltiosemicarbazona. Nesse complexo o ligante se coordena de forma neutra e tridentada através dos átomos doadores (N,S,O), a esfera de coordenação do metal é completada por dois íons brometo, formando uma pirâmide de base quadrada.

CASAS, S. J. e TASENDE - GARCIA M.S., SORDO J. em 2000, citaram em uma revisão sobre tiossemicarbazonas o complexo de zinco com o ligante 2-carboxil-piridinil-tiossemicarbazona, publicado em 1991 por Souza e colaboradores. A representação estrutural para o composto pode ser vista na Figura 23.

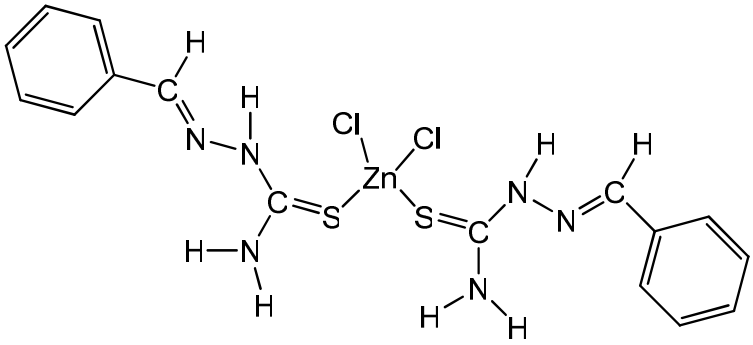


Figura 23– Representação estrutural do complexo de Zn (II) com o ligante 2-carboxil-piridinil-tiossemicarbazona [CASAS, S. J. e TASENDE - GARCIA M.S., SORDO J. 2000].

O complexo que possui número de coordenação quatro e geometria tetraédrica, exemplifica claramente a preferência de tiossemicarbazonas neutras pelo modo de coordenação monodentado. A esfera de coordenação do íon Zn(II) é completada por dois ligantes menores (íons cloreto) que levam a formação de um complexo neutro.

BERMEJO et al. 2004, descreveram a estrutura cristalina e molecular para um complexo de cádmio(II) com o ligante (HAmhexim), Figura 24.

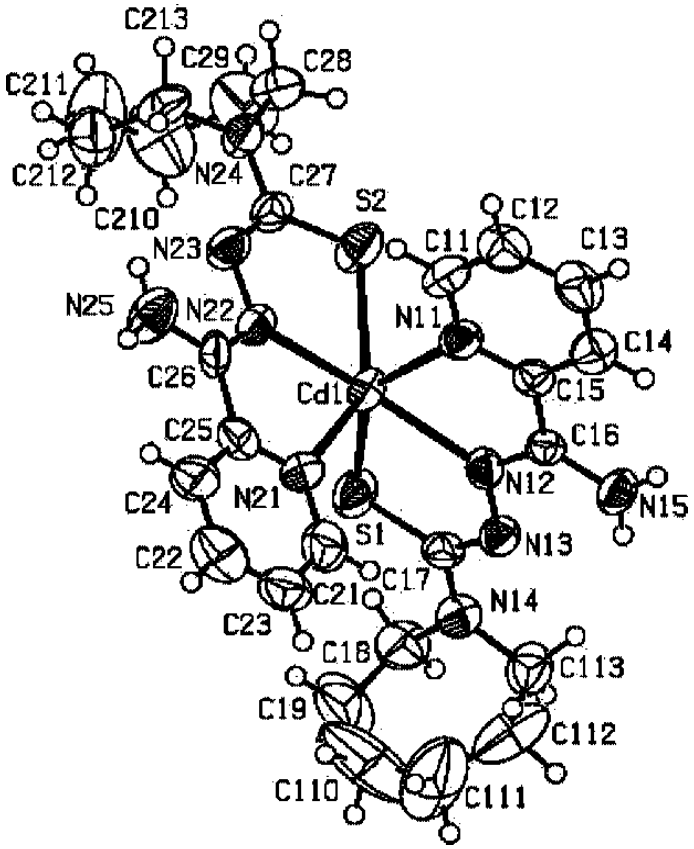


Figura 24 – Representação estrutural do complexo de Cd(II) com o ligante HAmhexim [BERMEJO et al. 2004].

O complexo apresenta número de coordenação seis e geometria octaédrica distorcida; a geometria octaédrica é imposta pela coordenação de duas moléculas de ligante na forma aniônica, através do sistema "NNS - doador", formando com o íon Cd(II) um complexo neutro.

LOBANA et al. 2005, documentaram o que segundo eles, seria o primeiro complexo de mercúrio octaédrico coordenado por duas moléculas do mesmo ligante. A estrutura deste pode ser vista na Figura 25.

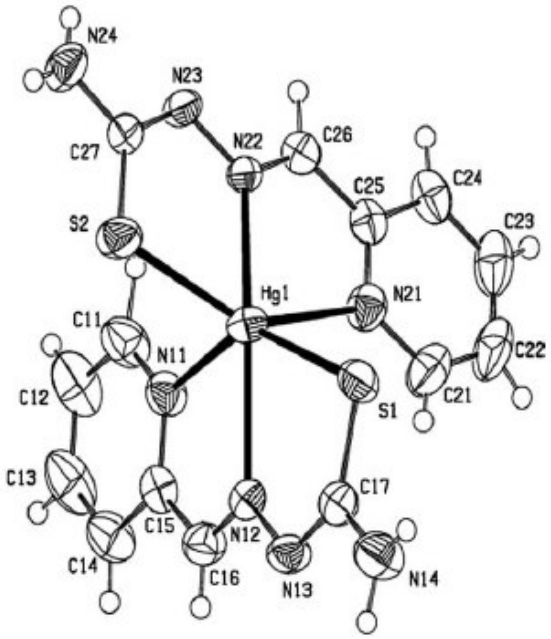


Figura 25– Representação estrutural e molecular do complexo de Hg (II) com o ligante 2-carboxil-piridinil-tiossemicarbazona [LOBANA et al. 2005].

O complexo apresenta número de coordenação seis, onde duas moléculas do ligante 2-carboxil-piridinil-tiossemicarbazona, na forma aniônica, estão coordenadas ao átomo metálico mercúrio. A geometria é trigonal prismática distorcida os átomos de S(2), N(11) e N(12) formam uma face triangular, enquanto que S(1), N(21) e N(22) formam a segunda face triangular.

3.5 – Complexos envolvendo metais do grupo 12 e tiossemicarbazonas derivadas da isatina.

LABISBAL et al. 2000, documentaram estudos espectrais e estruturais de alguns complexos metálicos com o ligante isatina 3-hexametiliminil tiossemicarbazona. Destacam-se os complexos de zinco e cádmio obtidos com este ligante, o complexo de zinco é apresentado na Figura 26.

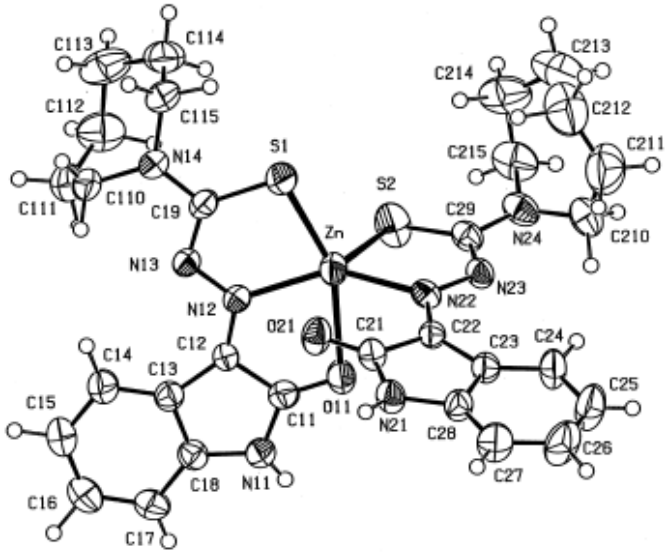


Figura 26 – Representação estrutural e molecular do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-hexametiliminiltiossemicarbazona [LABISBAL et al. 2000].

Duas moléculas de ligante estão coordenadas ao íon Zn(II) através dos átomos de enxofre tiona e nitrogênio hidrazínico, coordenação adicional é feita através do átomo de oxigênio do fragmento de isatina de uma das moléculas do ligante. O íon Zn^{2+} apresenta número de coordenação cinco e a geometria é quadrada piramidal, com distorções para uma bipirâmide trigonal.

Para o complexo de cádmio não foram apresentados dados de difração de raios-X em monocristal, porém estudos espectrais sugerem que o composto possui estequiometria similar ao complexo de zinco, representado na Figura 26.

AKINCHAN et al. 2002, sintetizaram e descreveram a partir de dados espectroscópicos as estruturas de complexos de zinco e mercúrio com o ligante isatina-3-tiossemicarbazona, esses autores utilizaram RMN de ^{13}C e ^{1}H, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman e espectrofotometria UV-Vis, para sugerir as duas estruturas demonstradas na Figura abaixo.

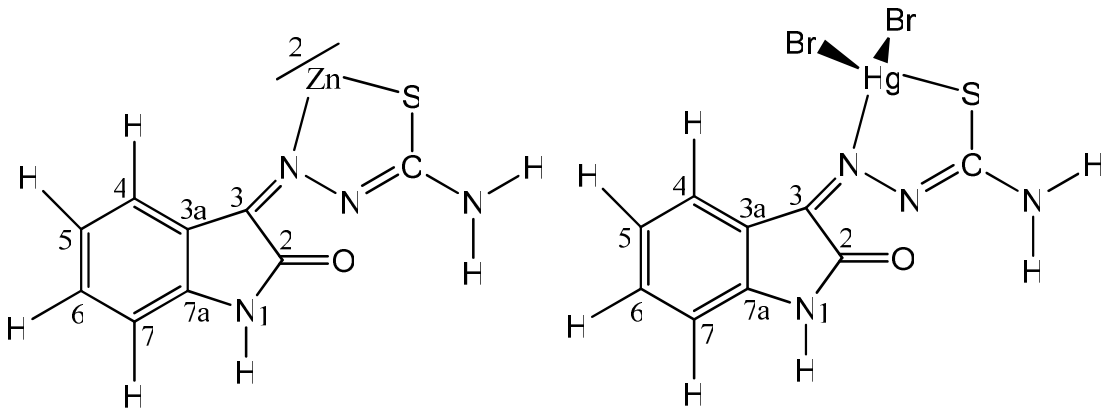


Figura 27 – Representação estrutural dos complexos formados por Zn(II) e Hg(II) com isatina-3-tiossemicarbazona [AKINCHAN et al. 2002].

A representação estrutural sugere que o ligante atua como "NS - doador", de forma bidentada, as mudanças químicas observadas no RMN ^{1}H dos complexos sugerem que o ligante está desprotonado no complexo de zinco e protonado no complexo de mercúrio.

KONSTANTINOVIC et al 2007, investigaram o comportamento térmico de uma série de complexos de metais de transição com isatina-β-tiossemicarbazona, entre eles mercúrio e zinco conforme Figura a seguir.

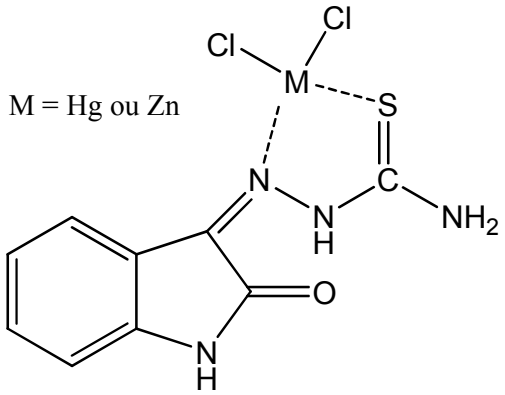


Figura 28 – Representação da possível estrutura dos complexos de Hg(II) e Zn(II) formados com Isatina β-tiossemicarbazona [KONSTANTINOVIC et al 2007].

Estes autores sugerem que o ligante está coordenado ao cloreto de mercúrio e/ou cloreto de zinco, através dos átomos de nitrogênio hidrazínico e enxofre tiolato, pelas medidas

de condutividade molar foi evidenciado que os complexos comportam-se como não-eletrólitos, indicando que os íons cloretos estão envolvidos na coordenação.

SAGDINC, et al. 2009, descreveram a estrutura do ligante 5-fluor-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona, como mencionado acima e também a estrutura do complexo de Zn (II) com este composto, Figura 29.

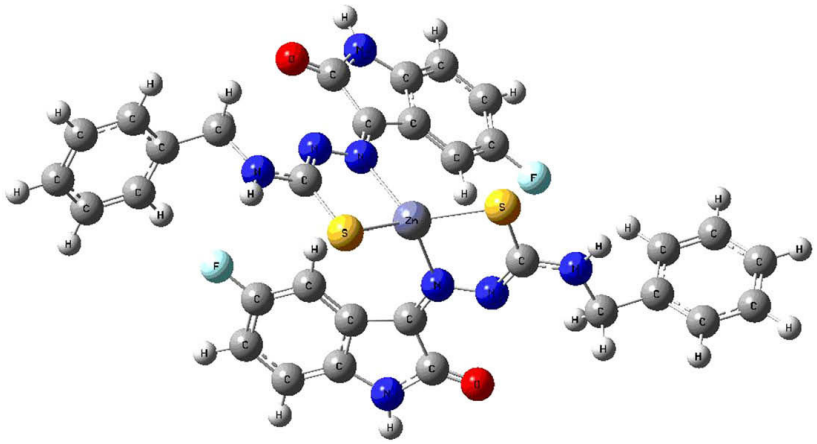


Figura 29 – Representação estrutural e molecular do complexo de Zn(II) com 5-fluor-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona [SAGDINC, et al. 2009].

No complexo de zinco com o ligante 5-fluoro-isatina-3-N-benziltiossemicarbazona (Figura 29), o modo de coordenação do ligante é bidentado "NS - doador", sendo que duas moléculas de ligante na forma aniônica estão coordenadas com o íon Zn(II), conferindo-lhe geometria tetraédrica. A publicação deste complexo de zinco, em 2009 encerra as investigações por trabalhos que envolvam complexos de metais do grupo 12 com a classe de ligantes estudada neste trabalho.

A partir desta revisão constatou-se que existem estruturas cristalinas de metais do grupo 12 com três tiossemicarbazonas derivadas da 2 – acetilpiridina. Destes, o composto que apresenta maior similaridade com a presente pesquisa é o complexo de Cd(II) com o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona (BERMEJO, et al. 1999), porém este apresenta número de coordenação, geometria e massa molecular diferentes do que foi obtido neste trabalho, além de outras diferenças estruturais.

No que se refere à tiossemicarbazonas derivadas da isatina foi encontrado apenas uma publicação, envolvendo estudos de difração de raios-X em monocristal e metais do grupo 12.

Trata-se do complexo de Zn(II) com o ligante isatina 3-hexametiliminiltiossemicarbazona, figura 26 (LABISBAL et al. 2000). Salienta-se ainda, que não foi encontrada nenhuma publicação com o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona ou com seus complexos, cujas estruturas são reportadas no presente trabalho. O que leva crer que o grupo de pesquisa do laboratório "CSI" da FURG detêm estruturas inéditas de metais do grupo 12 com o ligante.

No entanto, existem estudos de difração de raios-X em monocristal para complexos de outros metais de transição com essa classe de ligantes. ARGÜELLES – RODRIGUEZ, et al. 1999, publicaram a estrutura cristalina de complexos de níquel, com isatina-β-tiossemicarbazonas. FERRARI, et al. 2002, preparam e caracterizaram por difração de raios-X em monocristal complexos de cobre, níquel e cobalto com 1 – metilisatina 3 – tiossemicarbazona.

Finalmente, salienta-se que não foram encontrados com a classe de ligantes investigados: complexos de mercúrio tetraédricos, formados por um único tipo de ligante, ou complexos de zinco com geometria octaédrica, também não foram encontradas publicações no campo da química de coordenação, com o ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona) (3). Dados como esses, servem para justificar a importância deste trabalho, para a química de metais do grupo 12 com tiossemicarbazonas, isatina e hidrazonas.

4- EXPERIMENTAL

As técnicas experimentais empregadas no desenvolvimento deste trabalho referem-se basicamente a síntese dos ligantes a partir de reagentes e solventes orgânicos específicos; complexação desses ligantes com alguns sais de metais do grupo 12; cristalização de ligantes e complexos. Utilizou-se para análise dos compostos obtidos, ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear (^{1}H e ^{13}C), e difração de raios-X em monocristal.

4.1 - Materiais e Métodos

4.1.1 - Solventes e Reagentes

Todos os solventes e reagentes eram de grau P.A. e foram utilizados sem tratamento prévio. Usou-se Metanol (Synth), Etanol (Synth), N, N-Dimetilformamida (Synth), acetona (Synth), acetato de etila (Synth) e Tolueno (Vetec). Hidróxido de potássio, Acetato de zinco, Acetato de cádmio e Nitrato de mercúrio de marca Vetec, 4-benziltiossemicarbazida (Aldrich), isatina (Fluka), ácido ρ-toluilsulfono-hidrazina (Aldrich).

4.1.2 - Ponto de Fusão

Os compostos obtidos foram caracterizados por ponto de fusão usando um aparelho Fisatom 430 D, pertencente à Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Esse aparelho permite a observação das amostras num intervalo de temperatura de 0 a 300 °C.

4.1.3 - Espectroscopia de Infravermelho

A caracterização dos compostos por espectroscopia de infravermelho foi feita em um espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu Prestige-21, pertencente à Universidade Federal do Rio Grande (FURG). As amostras foram analisadas na forma sólida e utilizando a técnica de reflectância difusa, sendo empregado cerca de 100mg de KBr para 1mg de amostra.

4.1.4 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{1}H e ^{13}C)

A análise dos compostos por ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C foi feita em um espectrômetro Bruker DPX-400, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Para a análise das amostras empregou-se como solvente clorofórmio deuterado.

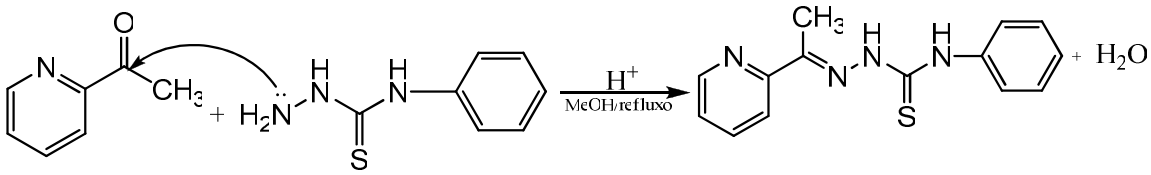
4.1.5 - Difração de raios-X em monocristal

Para determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos ligantes e complexos foi utilizada a técnica de difração de raios-X em monocristal. Os dados de difração dos pró-ligantes e complexos foram coletados a temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Bruker Apex II com detector de área CCD, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.2 - Procedimentos Experimentais

4.2.1 - Síntese dos ligantes:

4.2.1.1 – Síntese do 2-acetilpiridina N^{4}-benziltiossemicarbazona (1)



Para a síntese do ligante (1), partiu-se de uma proporção de 1mmol de 4-benziltiossemicarbazida e 1mmol de 2-acetilpiridina. Dissolveu-se 1,50g de 4-feniltiossemicarbazida em 50 mL de metanol, sobre o qual se acrescentou 1mL de 2-acetilpiridina e 1mL de ácido acético glacial. A solução foi mantida sob refluxo por 5 horas, adquirindo uma coloração levemente amarela com formação de precipitado. O sólido obtido foi separado por filtração a vácuo e lavado com água destilada gelada, o produto seco apresentou rendimento de 87 % em relação ao reagente 4-benziltiossemicarbazida.

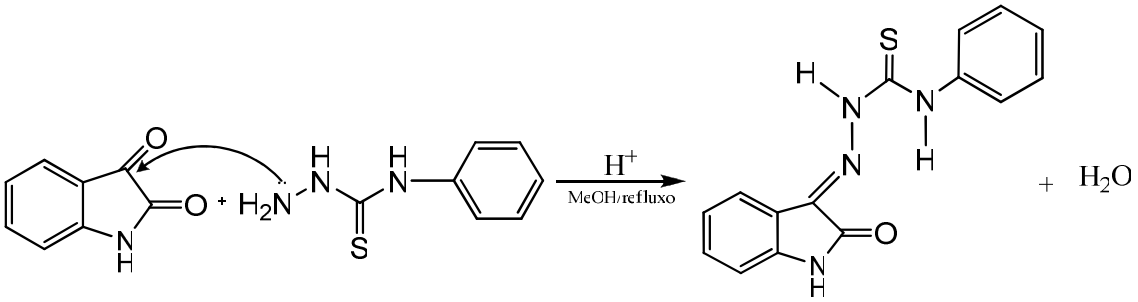
Caracterização

- Ponto de fusão = 180°C

- Espectroscopia de Infravermelho: a análise foi feita utilizando a técnica de reflectância difusa. As principais bandas encontradas foram: ν (N-H) 3300cm^{-1} e 3242cm^{-1}, ν (C-H) 3049 cm^{-1}, ν(C=N) 1579cm^{-1}, ν (N-N)1068cm^{-1}, ν(C=S) 781cm^{-1}.

- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{1}H e ^{13}C): a análise foi feita usando como solvente $CDCl_3$ e a numeração dos átomos se refere à Figura 11, página 29. **^{1}H** δ (N3-H) 9.542 ppm, δ (N4-H) 9.391ppm, δ (C1-H) 8.625ppm, δ (C2-H) 1.404ppm, δ (C3-H) 7.859ppm, δ (C4-H) 8.018 ppm, δ (C9-H) 7.569ppm, δ (C10-H) 7.363ppm, δ (C11-H) 7.226ppm, δ (C12-H) 7.384ppm, δ (C13-H) 7.589ppm, δ (C60-H) 2.443ppm. **^{13}C** δ (C1) 148.95ppm, δ (C2) 120.31ppm, δ (C3) 136.38ppm, δ (C4) 125.60ppm, δ (C5) 154.29ppm, δ (C6) 148.00ppm, δ (C7) 176.32ppm, δ (C8) 138.21ppm, δ (C9,C13) 126.21ppm, δ (C10,C12) 128.78ppm δ (C11) 124.20ppm, δ (C60) 11.61ppm.

4.2.1.2 – Síntese do isatina-3-N^{4}-benziltiossemicarbazona (2)



A síntese do ligante (2) foi efetuada a partir de 1mmol de isatina e 1mmol de 4-benziltiossemicarbazida. Pesou-se 1,50g de isatina e 1,71g de 4-benziltiossemicarbazona e a cada reagente foi adicionado 70mL de metanol, aqueceu-se levemente ambas as soluções até completa dissolução. Em seguida acrescentou-se 1mL de ácido acético glacial e colocou-se a mistura em refluxo por cinco horas. O produto obtido é um sólido amarelo brilhante, que foi separado por filtração a vácuo e lavado com água destilada gelada, o produto seco apresentou rendimento de 88% em relação ao reagente 4-benziltiossemicarbazida.

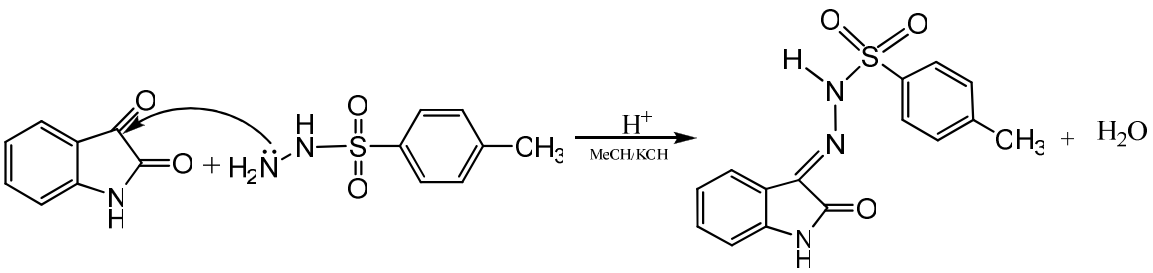
Caracterização

- Ponto de fusão = 239°C

- Espectroscopia de Infravermelho: a análise foi feita utilizando a técnica de reflectância difusa. As principais bandas que caracterizam o ligante (2) referem-se à: ν(N-H)3298 cm^{-1}e 3178 cm^{-1}, (C=O)1693 cm^{-1} , ν(C=N) 1593cm^{-1}, δ(NH), ν(C-N) 1541cm^{-1},ν(N-N) 1147cm^{-1} ν(C=S)798cm^{-1}.

- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{1}H e ^{13}C): A análise foi feita usando como solvente $CDCl_3$ e a numeração dos átomos se refere à Figura 18, página 34. **^{1}H** δ(C-H benzílico) 7.771ppm (d), 7.388ppm (t), 7.33ppm (t), δ(C13-H) 6.97ppm, δ(C14-H) 7.25ppm, δ(C15-H) 7.087ppm, δ(C16-H) 7.608ppm, δ(N18-H) 11.232ppm, δ(N12-H) 12.787ppm, δ(N1-H) 10.787ppm. **^{13}C** δ(C1) 176.80ppm, δ(C11) 132.74ppm, δ(C12) 163.13ppm, δ(C17) 142.88ppm, δ(C13) 121.85ppm, δ(C14) 122.84ppm, δ(C15) 131.89ppm, δ(C16) 111.54ppm, δ(C19) 120.30ppm, δ(C41) 138.85ppm, δ(C44) 126.04ppm δ(C43,C45) 126.55ppm δ(C46,C42) 128.84 ppm.

4.2.1.3 Síntese do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona) (3)



O ligante (3) foi sintetizado a partir de uma proporção de 1mmol de isatina para 1mmol ácido *p*-toluilsulfono-hidrazina. Partiu-se de 1,50g deste e 1,20g de isatina, adicionando-se a cada reagente 55mL de metanol, aquecendo-se levemente até dissolução, acrescentou-se 1mL de ácido acético glacial a mistura e procedeu-se refluxo durante cinco horas. Obteve-se um sólido amarelo brilhante, que foi separado por filtração a vácuo e lavado com água destilada gelada, o produto seco apresentou rendimento de 70 % em relação ao reagente isatina.

Caracterização

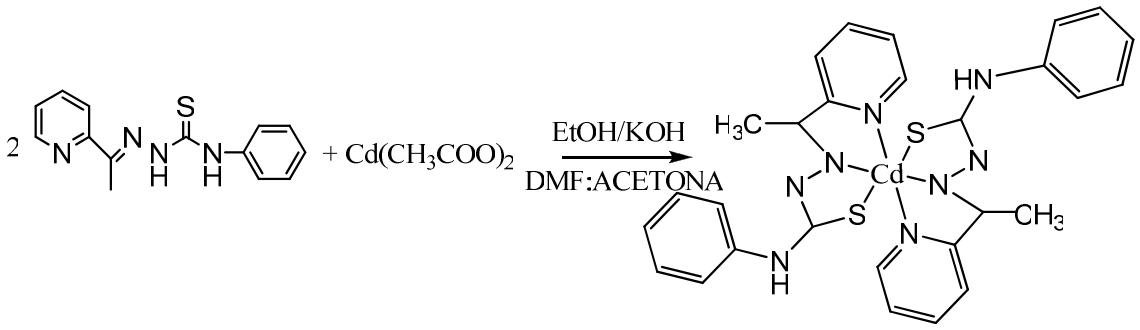
- Ponto de fusão = 203°C

- Espectroscopia de Infravermelho: a análise foi feita utilizando a técnica de reflectância difusa. As principais bandas que caracterizam o ligante (3) são: ν(N-H) 3165 cm^{-1}, (C=O)1693 cm^{-1} , ν(C=N) 1595cm^{-1}, ν_{as} $S(=O)_2$ 1355cm^{-1}, ν_s $S(=O)_2$ 1165cm^{-1}, ν (N-N) 1082 cm^{-1}.

- Análise por difração de raios-X em monocristal é apresentada na página 69.

4.2.2 - Reações de complexação dos ligantes apresentados frente a sais de metais do grupo 12

4.2.2.1 - Síntese do complexo de [bis (2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd (II)],(1)



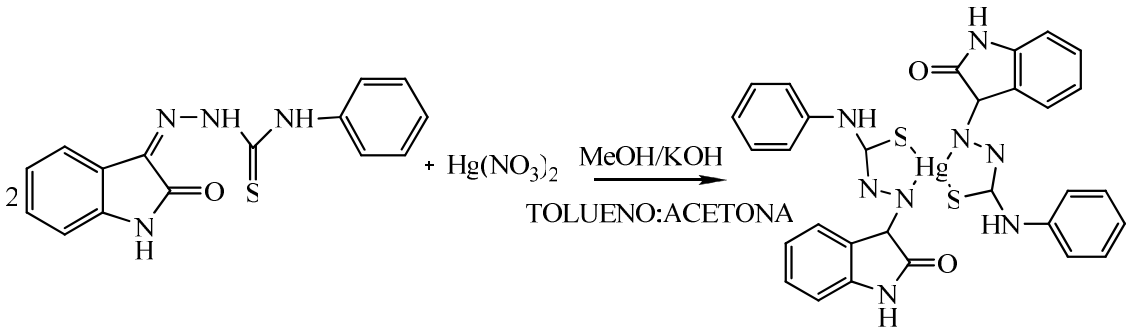
O complexo de Cádmio com o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona foi preparado numa proporção de 2mmols do ligante para 1mmol do sal metálico ($Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$). Pesou-se 0,15g do ligante e 0,08g de acetato de cádmio. Ambos foram dissolvidos em etanol sob aquecimento brando. À solução contendo o ligante foi adicionada uma pequena quantidade de hidróxido de potássio (KOH), visando a desprotonação. A reação de complexação foi mantida sob agitação durante 3 horas a temperatura ambiente. A solução foi filtrada separando-se um sólido amarelo que apresentou rendimento de 62 % em relação ao acetato de cádmio.

O sólido foi dissolvido numa mistura de acetona e DMF 2:1, após evaporação lenta dos solventes isolaram-se cristais amarelos aptos à difração de raios-X.

Caracterização:

- Ponto de fusão = 265°C
- Espectroscopia de Infravermelho: a análise foi feita utilizando a técnica de reflectância difusa. As principais bandas encontradas foram: ν(N-H) 3290cm^{-1} e 3124 cm^{-1}, ν(C=N) 1591cm^{-1}, ν(C-H) 3062 cm^{-1}, ν(N-N)1083cm^{-1}, ν(C=S) 823cm^{-1}.
- A análise por difração de raios-X em monocristal do complexo de Cd(II) é apresentada na página 75.

4.2.2.2 - Síntese do complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S) Hg(II)]. Etanol, (2)



Realizou-se a reação de complexação numa proporção de 1mmol de nitrato de mercúrio monohidratado ($Hg(NO_3)_2.H_2O$) para 2 mmols do ligante (2), pesou-se 0,15g de isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona e 0,09g de nitrato de mercúrio. Solubilizou-se ambos em metanol sob aquecimento leve. A solução do ligante foi desprotonada com hidróxido de potássio, juntando-se lentamente à solução de nitrato de mercúrio. A mistura foi posta em agitação durante três horas à temperatura ambiente, obtendo-se assim uma solução de coloração alaranjada. Realizaram-se ensaios de cristalização com várias misturas de solventes. Após evaporação lenta de uma solução 2:1 de tolueno e acetona isolaram-se cristais do complexo com coloração alaranjada. Esses cristais mostraram-se adequados para análise por difração de raios-X.

Caracterização:

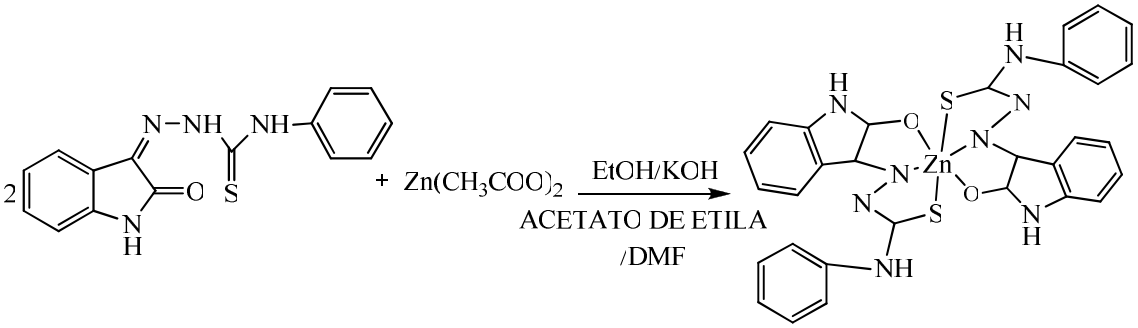
- Ponto de fusão = 205°C

- Espectroscopia de Infravermelho: a análise foi feita utilizando a técnica de reflectância difusa. As principais bandas encontradas foram: ν(N-H) 3425cm^{-1} e 3425cm^{-1} , ν(C=O)1703cm^{-1}, ν(C=N)1600cm^{-1}, δ (NH), ν(C-N) 1537cm^{-1},ν(N-N) 1188cm^{-1} ν(C=S) 785 cm^{-1}.

- A análise por difração de raios-X em monocristal do complexo de Hg(II) é apresentada na página 83.

4.2.2.3 - Síntese do complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O) Zn(II)].

DMF, (3)



Para a reação de complexação do ligante (2) com Zn(II), utilizou-se 1 mmol de acetato de zinco dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) e 2mmols do ligante(2). Pesou-se 0,15g do ligante (2) e 0,11g de acetato de zinco. Ambos foram dissolvidos em etanol sob leve aquecimento. A solução contendo o ligante foi levemente alcalinizada com hidróxido de potássio; juntaram-se ambas as soluções sob agitação durante três horas a temperatura ambiente, o que resultou em uma solução de coloração alaranjada; várias alíquotas da solução foram separadas para ensaios de cristalização. Após um curto período de evaporação, o ensaio que continha a mistura com acetato de etila e dimetilformamida 2:1 apresentou cristais alaranjados aptos à difração de raios-X.

Caracterização:

- Ponto de fusão >300°C

- Espectroscopia de Infravermelho: a análise foi feita utilizando a técnica de reflectância difusa. As principais bandas encontradas foram: ν (N-H)3365 cm^{-1} e 3178 cm^{-1}, ν(C=O) 1699cm^{-1}, ν(C=N)1595 cm^{-1}, δ (NH), ν(C-N) 1514cm^{-1}, ν(N-N) 1180cm^{-1} ν(C=S) 802 cm^{-1}.

- A análise por difração de raios-X em monocristal, do complexo de Zn(II) é apresentada na página 89.

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 - Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho é uma técnica extremamente útil para a identificação de compostos, e a complementação para a caracterização de estruturas moleculares de compostos orgânicos e inorgânicos. Na química de coordenação esse tipo de espectroscopia aliada a outras técnicas como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e difração de raios-X em monocristal, leva a determinação irrefutável das estruturas. Neste trabalho, a Espectroscopia na região do Infravermelho é usada como ferramenta complementar à difração de raios-X em monocristal.

5.1.1 – Espectro do 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona, ligante (1)

O espectro da Figura 30 apresenta as principais bandas referentes aos estiramentos de ligações e deformações angulares do ligante (1), auxiliando na caracterização da estrutura do mesmo.

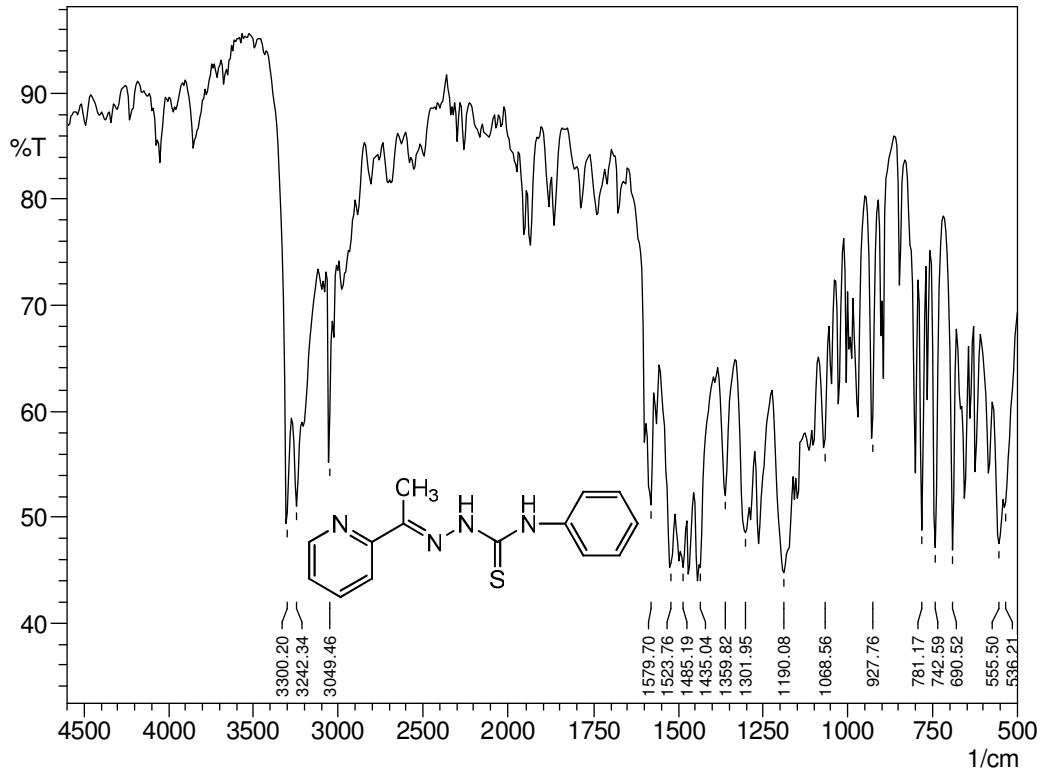


Figura 30 – Espectro no infravermelho, abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1} para o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona.

A Tabela 1 faz uma comparação entre as principais bandas, que auxiliam na interpretação do espectro de IV do ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona, com aquelas encontradas na literatura para compostos similares (página 29).

Tabela 1 - Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona e encontradas na literatura, (BERMEJO, et al. 1999; OFFIONG, et al. 1997; SILVERSTEIN, et al. 2007).

Atribuição	Ligante (1)		Dados da Literatura	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
ν(N-H)	3300 - 3242	F	3300 - 3243	F
ν(C-H)	3049	F	3077	—
ν(C=N)	1579	m	1526	MF

ν(C=C)	1435 - 1523	F	1441-1450	m, m,
ν(N-N)	1068	f	1070	m
ν_s(C=S)	781	F	783	F

m = média, F = forte, f = fraca, MF= muito forte.

As principais bandas que caracterizam o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona são: N-H, C=N, C=S, N-N e do anel aromático C-H e C-N, esses grupos são facilmente observados numa região espectral entre 500 e 4600cm^{-1}.

Na Figura 30 três bandas de forte intensidade em 3300, 3242 e 3049cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de N-H e a deformação axial de C-H da piridina. SILVERSTEIN, et al. 2007, afirmam que os heteroaromáticos como as piridinas, apresentam bandas de deformação axial de C-H na região de 3077-3003cm^{-1}. As bandas em 3300 cm^{-1} e 3242cm^{-1} comprovam a forma neutra do ligante e estão de acordo com dados da literatura (BERMEJO, et al. 1999).Os valores encontrados para os ν(N-H), confirmam que existe dois grupos "N-H" na estrutura do ligante (1) e que os mesmos não ligam-se aos mesmos tipos de átomos, sendo que a observação da estrutura (Figura 30), sugere que o maior deslocamento pertence ao grupo que está ligado diretamente ao anel benzênico.

O conjunto de bandas na região entre 1435 e 1523 cm^{-1}, observadas no espectro do ligante (1) (Figura 30) são atribuídas às deformações axiais das ligações carbono-carbono do anel. Essas bandas são perfeitamente comparáveis com aquelas encontradas na literatura e exemplificadas na Tabela 1.

A banda de absorção em 1579 cm^{-1} é atribuída a ν(C=N) e uma banda de média intensidade aparece em 1068 cm^{-1} sendo atribuída ao ν(N-N). Essas bandas estão de acordo com as descritas na literatura (BERMEJO, et al. 1999), onde se encontram valores de ν(N-N) 1070cm^{-1} para este ligante conforme tabela anterior.

As vibrações de estiramento ν(C=S) para esse ligante foram atribuídas na literatura por (BERMEJO, et al.1999) como uma banda fraca em 805cm^{-1}, outros autores (OFFIONG, et al. 1997) atribuem o mesmo estiramento para a banda de 783 cm^{-1}. De posse destes dados, atribui-se para o estiramento ν(C=S) do ligante (1), a banda de média intensidade que aparece no espectro do composto em 781 cm^{-1}.

Convém salientar que, no espectro da Figura 30, não ocorre banda com intensidade significativa, na região entre 2550 e 2600cm^{-1}. Isso indica que o composto existe apenas na

forma tiona, o que é confirmado pelos dados de difração de raios-X em monocristal página 29 (BERMEJO, et al. 1999).

5.1.2 – Espectro do isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, ligante (2)

No espectro da Figura 31 observam-se bandas de média e forte intensidade que permitem a caracterização do ligante (2). Destaca-se a banda de média intensidade em 1593 cm^{-1} atribuída para o estiramento da ligação C=N, a identificação da banda referente a esta ligação sugere a obtenção do composto de interesse.

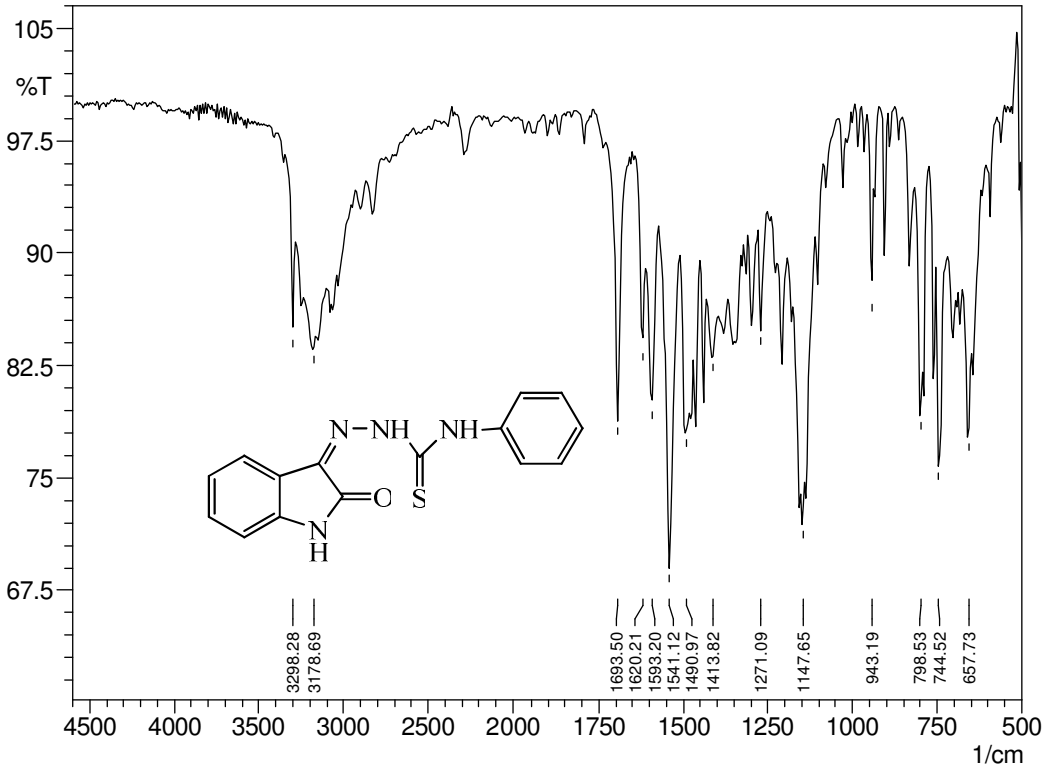


Figura 31 – Espectro no infravermelho para o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1} .

Na Tabela 2 são apresentadas as principais bandas, que auxiliam na interpretação do espectro de IV do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona. Essas bandas são comparadas

com aquelas encontradas na literatura para compostos similares, sendo priorizados dados já publicados (AKINCHAN, et al. 2002; CASAS, et al. 2000; SAGDINC, et al. 2009).

Tabela 2 - Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante Isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona e encontradas na literatura para compostos semelhantes, (AKINCHAN, et al. 2002; CASAS, et al. 2000; SAGDINC, et al. 2009).

Atribuição	Ligante (2)		Dados da Literatura	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
ν (N-H)	3298 - 3178	m	3364 - 3180	m
ν(C=O)	1693	F	1690	MF
ν(C=N)	1620 - 1593	m - F	1622 - 1595	F
δ (NH),ν(C-N)	1541	MF	1530	F
ν(N-N)	1147	MF	1132	-
ν(C=S)	798	m	799	f

m = média, F = forte, f = fraca, MF = muito forte

Os principais grupos que caracterizam tiossemicarbazonas e seus derivados referem-se às bandas, identificadas na tabela anterior e selecionadas no espectro da Figura 31. As bandas na região entre 3178 e 3298 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos do grupo NH, essas bandas comprovam a forma protonada do ligante. A observação da estrutura do ligante (Figura 31), sugere que o estiramento para 3298 cm^{-1} é pertencente ao grupo N-H que está ligado ao anel aromático, uma vez que esse tipo de ligação aumentaria a rigidez tornando mais difícil a vibração dos átomos envolvidos na ligação, por outro lado o estiramento para 3178 cm^{-1} é atribuído ao grupo N-H ligado ao nitrogênio imino, esse grupo se torna mais flexível devido principalmente a possibilidade de deslocalização eletrônica na cadeia. Dados como esses são confirmados por (SAGDINC, et al. 2009) em estudos com compostos semelhantes.

No espectro da Figura 31 observa-se também a não ocorrência de bandas na região entre 2550 e 2600 cm^{-1}, indicando ausência da forma enólica do composto. Uma banda forte em 1693 cm^{-1}, característico de amidas aromáticas é atribuída a ν(C=O) do fragmento de isatina do ligante. Isso tendo em vista que a conjugação com um grupo fenila desloca a absorção das amidas para 1685-1666 cm^{-1}(Silverstein, et al. 2007). Por outro lado, a banda de

média intensidade na região de 1620 cm^{-1} e a de forte intensidade em 1593 cm^{-1} é atribuída ao ν(C=N), conforme Tabela 2, esses valores estão muito próximos daqueles encontrados na literatura para o estiramento ν(C=N) em compostos semelhantes ao estudado.

Logo abaixo dessa região, observa-se no espectro do ligante (2), uma banda muito forte em 1541 cm^{-1} atribui-se essa banda ao acoplamento das vibrações δ (NH) e ν(C-N), ela pode ser comparada com dados da literatura (Tabela 2). SAGDINC, et al. 2009, em trabalhos com estruturas semelhantes observaram uma banda forte na região de 1530 cm^{-1}, atribuindo ao acoplamento das vibrações δ (NH), ν(C-N).

A segunda banda mais intensa, observada no espectro da Figura 31, ocorre em 1147 cm^{-1} sendo atribuída ao modo de vibração ν(N-N). Na literatura essa banda ocorre na região de 1132 cm^{-1}, conforme é demonstrado na Tabela 2. A frequência de vibração da ligação, enxofre tiocarbonil é atribuída a uma banda de forte intensidade em 798 cm^{-1}, este dado condiz com resultados obtidos para outras tiossemicarbazonas substituídas, elas apresentam freqüência de vibração para ligação (C=S) 857cm^{-1}(AKINCHAN, et al. 2002).

5.1.3 – Espectro do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), ligante (3)

O espectro da Figura 32, referente ao ligante (3), revela as principais bandas que auxiliam na elucidação da estrutura do mesmo. Entre essas bandas destaca-se a presença dos estiramentos ν (NH) para 3165cm^{-1} e ν (C=N) para 1693cm^{-1}.

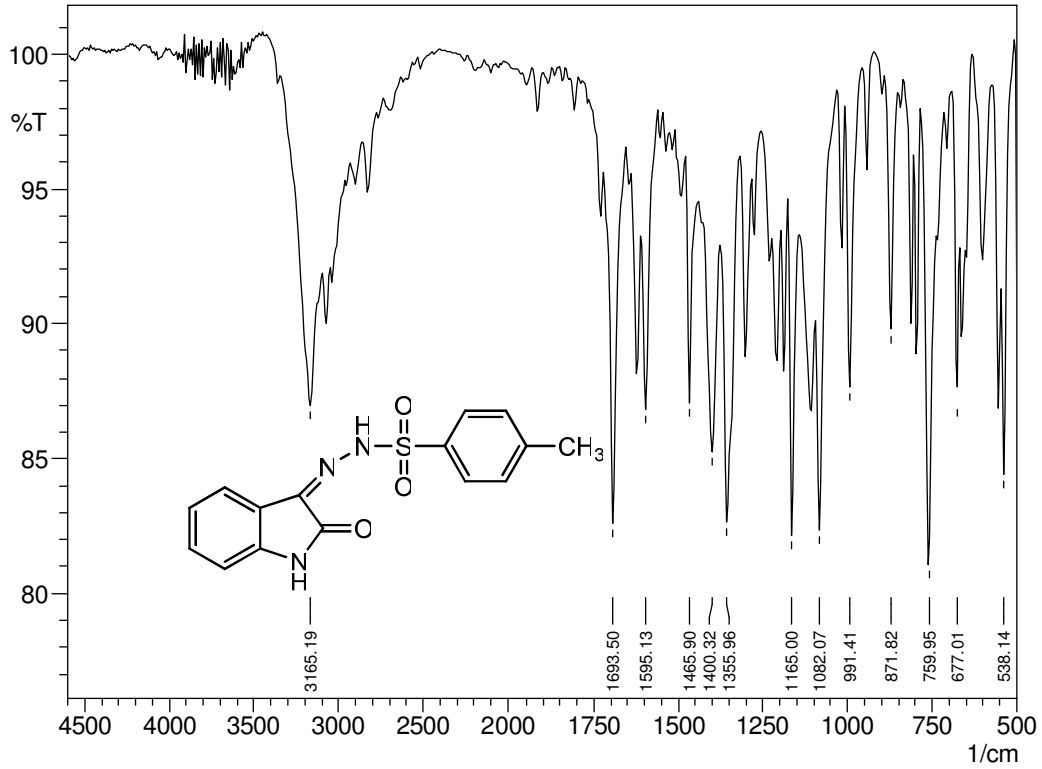


Figura 32 – Espectro no infravermelho para o ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1} .

A Tabela 3 mostra as principais bandas que caracterizam os grupos funcionais presentes no ligante (3). Esses dados são comparados com os encontrados na literatura para compostos similares.

Tabela 3 - Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina ρ-toluenosulfonohidrazona e encontradas na literatura, para compostos semelhantes; (BARBOSA, 2007; CASAS, et al. 2000; SILVERSTEIN, et al. 2007).

Atribuição	Ligante (3)		**Dados da Literatura**	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
ν (N-H)	3165	F	3300-3250	F
ν (C=O)	1693	MF	1699	MF
ν (C=N)	1595	M	1622-1595	F
ν_{as} S(=O)$_2$	1355	MF	1355	F

ν_s S(=O)$_2$	1165	MF	1177	F
ν (N-N)	1082	MF	1150-1030	F
ν (C-H)	759	MF	-----	-----

m = média, F = forte, f = fraca, MF = muito forte

A observação do espectro da Figura 32 revela a presença do grupo sulfono, representado pelas bandas na região de 1355 cm^{-1} e 1165 cm^{-1}, esses valores podem ser comparados com aqueles encontrados na literatura, conforme Tabela 3. As bandas de forte intensidade em 1693 cm^{-1} e 1595 cm^{-1}, revelam respectivamente a presença dos grupamentos C=O e C=N, presentes na estrutura do composto. Os respectivos valores são concordantes com aqueles encontrados na literatura (CASAS, et al. 2000), para compostos que apresentam em sua estrutura o fragmento de isatina.

A ocorrência de uma banda de forte intensidade em 3165 cm^{-1}, como pode ser visto no espectro da Figura 32, é atribuída para ν(N-H) segundo dados documentados na literatura (BARBOSA, 2007), o grupo sulfonamida (R-SO_2-NH_2) quando substituído (R-SO_2-NHR'), apresenta uma única banda de ν(N-H). Essa banda é forte e observada entre 3250 e 3300cm^{-1}, na estrutura do ligante (3) essa banda desloca-se para menor número de onda, possivelmente devido ao efeito de ressonância. O exame do espectro da Figura 32 permite ainda observar uma banda de fraca intensidade logo abaixo de 3165 cm^{-1}, essa banda é identificada como ν(N-H) do grupo isatina.

Por outro lado, a presença de uma banda muito forte em 1082 cm^{-1} é atribuída para o grupamento (N-N) presente na estrutura do ligante (3). Esse valor está de acordo com valores obtidos na literatura, como pode ser visto na Tabela 3.

5.1.4 - Complexo com o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona, complexo (1).

As principais bandas que contribuem para caracterização e identificação dos complexos metálicos provenientes do ligante (1), podem ser encontradas dentro de uma região espectral entre 500 e 4600 cm^{-1}. Essas bandas referem-se principalmente aos estiramentos ν(C=N), ν(C=S) e aquelas pertencentes ao anel da piridina. O átomo de "N" presente no anel

aromático é o responsável pela possibilidade de coordenação tridentada deste ligante, é o que se observa para a maioria dos seus complexos.

O espectro de infravermelho da Figura 33 permite a identificação das principais bandas que caracterizam o complexo formado, destaca-se nesse espectro o deslocamento das bandas de ν(N-H). No espectro do ligante (Figura 30, página 55) são observadas duas bandas de forte intensidade em 3300 e 3242 cm^{-1}, enquanto no espectro do complexo (Figura 33) destaca-se nessa região uma banda de média intensidade em 3290 cm^{-1} que sugere coordenação do ligante na forma aniônica.

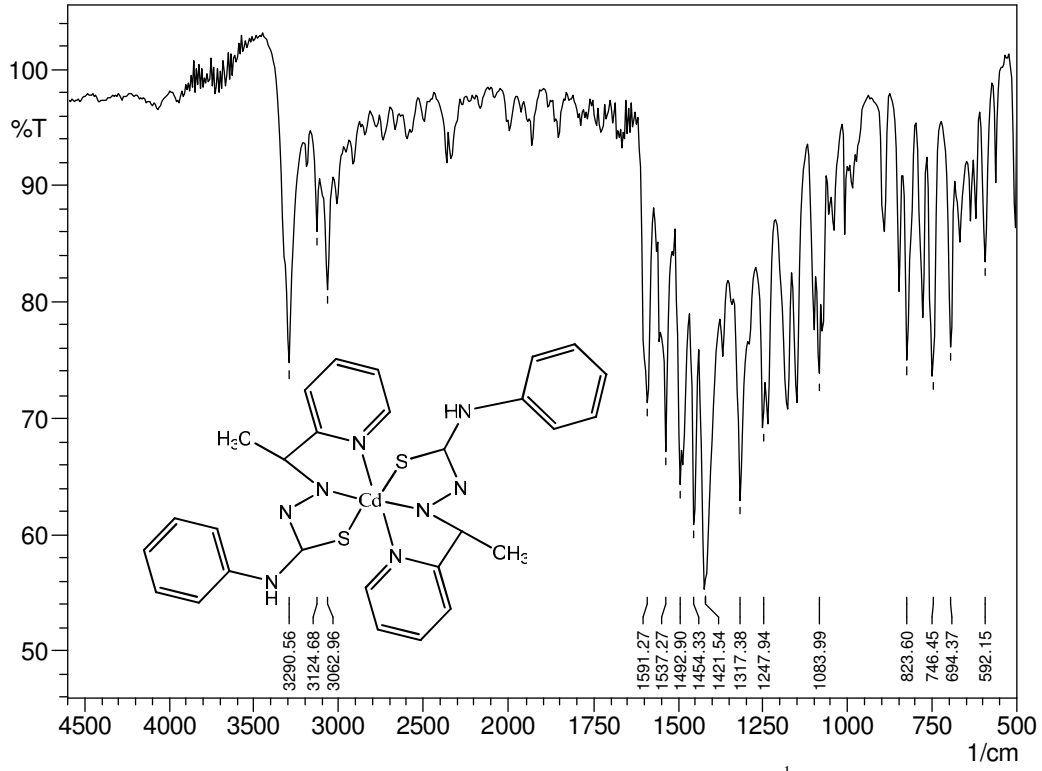


Figura 33 – Espectro no infravermelho abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}, para o complexo de Cd(II) com 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona.

A Tabela 4 apresenta uma comparação entre as principais bandas do ligante (1) e do complexo de Cd(II). Demonstra as mudanças que ocorrem nas intensidades e deslocamentos nos valores destas bandas, destacando-se principalmente as mudanças ocorridas nos estiramentos dos grupos (C=N, N-N e C=S), devido à formação do complexo.

Tabela 4 - Comparativo entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona e o complexo [bis(2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S) Cd (II)].

Atribuição	Ligante (1)		Complexo	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
ν(N-H)	3300 - 3242	F	3290 - 3124	m
ν(C-H)	3049	F	3062	f
ν(C=N)	1579	F	1591	F
ν(C=C)	1435 - 1523	F	1421-1492	MF, F
ν(N-N)	1068	f	1083	m
ν_s(C=S)	781	F	823	m

m = média, F = forte, f = fraca, MF = muito forte

Os principais grupos funcionais presentes no composto e que permitem a caracterização da estrutura do complexo estão destacados na Tabela 4. As mudanças nos estiramentos ν(C=S) e (C=N) para maiores números de onda deixam evidente a coordenação do centro metálico pelos átomos de "S" tiocarbonil e "N" hidrazínico. A coordenação através destes átomos leva a formação de anéis com cinco membros, o que aumenta a rigidez do esqueleto molecular exigindo maior energia para ativar a vibração desses fragmentos. Também se ressalta a diminuição de intensidade dessas bandas no espectro do complexo, em relação ao do ligante, isso decorre da menor flexibilidade da ligação devido ao comprometimento eletrônico desses átomos com o centro metálico.

A comparação entre os espectros do ligante (1) e do seu complexo com cádmio, demonstra fortes deslocamentos das bandas atribuídas à deformação axial dos anéis. A banda em 1435 cm^{-1} desloca-se para maiores números de onda no complexo (varia 57 cm^{-1}), adquirindo intensidade muito forte. As mudanças significativas, observadas nessas bandas sugerem que elas são na verdade pertencentes ao anel da piridina e resultariam da coordenação do ligante (1) através do nitrogênio do anel.

Ainda é observada uma banda de média intensidade em 1083 cm^{-1}, essa banda é atribuída ao estiramento ν(N-N) que se desloca 15 cm^{-1} em relação ao espectro do ligante (1).

5.1.5 - Complexos com o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, complexos (2) e (3).

As bandas na região entre 500 e 4600 cm^{-1} são de relevante interesse para identificação não só do ligante (2), mas principalmente dos seus complexos. O ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona pode ser considerado um quelante em potencial, devido a sua capacidade de atuar como "NSO - doador", ou seja, pode ligar-se a centros metálicos de forma tridentada através dos átomos de (S, N e O), ou bidentada pelos átomos de (S e N).

A coordenação através destes átomos é favorável, pois leva a formação de anéis com cinco membros de alta estabilidade. Estando estes átomos envolvidos na quelação as freqüências destas ligações estão sujeitas a mudanças, o que permite a espectroscopia de infravermelho contribuir, na elucidação da estrutura dos complexos.

O espectro de infravermelho da Figura 34 apresenta as principais freqüências de estiramento para o complexo formado entre Hg(II) e o ligante (2), complexo (2).

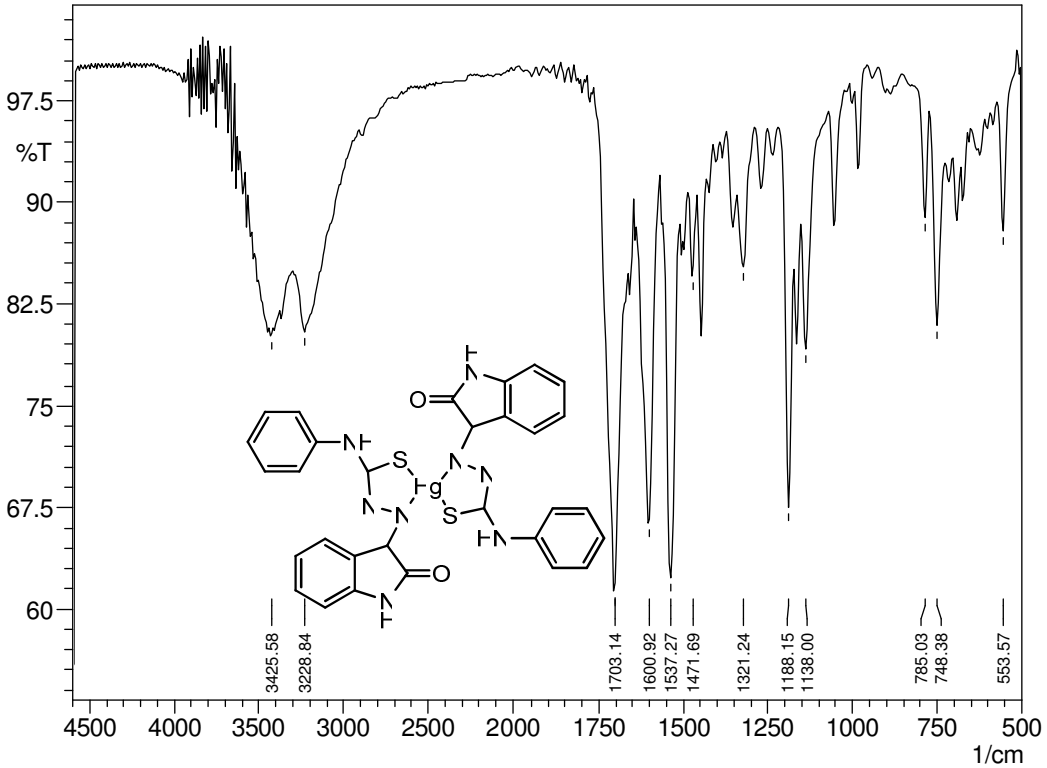


Figura 34 – Espectro no infravermelho abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}, para o complexo de Hg(II) com isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona.

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre as bandas observadas para o ligante (2) (Figura 31 página 57) e o novo complexo formado com mercúrio. Os deslocamentos das bandas referentes às vibrações das ligações e suas intensidades, evidenciam a coordenação do ligante ao átomo metálico.

Tabela 5 - Comparativo entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona e o complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)].Etanol.

Atribuição	Ligante (2)		Complexo	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
ν (N-H)	3298 - 3178	m	3425 - 3228	m
ν(C=O)	1693	F	1703	MF
ν(C=N)	1620 - 1593	m - F	1600	F
δ (NH),ν(C-N)	1541	MF	1537	MF
ν(N-N)	1147	MF	1188	F
ν(C=S)	798	m	785	m

m = média, F = forte, MF = muito forte

Através de bandas de absorção selecionadas na tabela anterior e com o auxílio do espectro da Figura 34, torna-se possível identificar mudanças que auxiliam na elucidação do modo de coordenação do ligante (2) ao íon Hg(II).

As bandas correspondentes aos estiramentos ν(N-H), deslocam-se para números de ondas maiores no espectro do complexo (Figura 34). Mudam de intensidade e tornam-se mais largas, evidenciando a formação de ligações de hidrogênio na estrutura do complexo de mercúrio. A ocorrência de ligações intermoleculares é confirmada a partir dos dados de difração de raios-X em monocristal para o complexo, página 83.

Destaca-se ainda a presença de uma molécula de etanol como solvato de cristalização (omitido nas estruturas cristalinas do complexo para melhor vizualização), o que resulta em bandas de estiramento de O-H. Essas bandas têm a característica de serem mais largas que as bandas de N-H, podendo sobrepor estas últimas, evidências similares foram constatadas por (Casas, et al. 2000), em complexos de estanho com isatina-3-tiossemicarbazona.

As bandas atribuídas às freqüências de estiramentos das ligações C=O e C=N, são deslocadas respectivamente, 10 cm^{-1} para maiores números de onda e 20 cm^{-1} para menores números de onda. Observa-se também que as duas bandas em 1620 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} atribuídas a ν(C=N), que aparecem no espectro do ligante (2), desaparecem no espectro do complexo e surge uma nova banda mais larga e de maior intensidade em 1600 cm^{-1}, conforme Figuras 31 e 34.

Esses dados são discutidos por (LABISBAL, et al. 2000), que atribuem os deslocamentos de 10 cm^{-1} positivos para ν(C=O) a não coordenação do átomo de oxigênio, o que é confirmado por difração de raios-X em monocristal, página 85. O deslocamento do estiramento ν(C=N) é discutido por (SAMUS, et al. 2002), sugerindo que nos complexos essa banda se desloca negativamente 20 cm^{-1}. Na comparação entre os espectros do ligante (2) e do complexo observa-se ainda, o aumento de intensidade e alargamento dessas bandas, que é justificado por ligações entre metal e ligante.

A comparação entre os valores no estiramento de ν(C=S) do ligante (2) e do complexo, vistos na Tabela 4, sugere envolvimento do enxofre tiocarbonil com o átomo de mercúrio. O exame do espectro no infravermelho do complexo (Figura 34) confirma este dado, demonstra que a banda deslocou-se negativamente e diminuiu de intensidade, quando comparada à banda no espectro do ligante (2) (Figura 31).

Mudanças nas bandas de ν(C=N) e ν(C=S) sugerem a coordenação do íon Hg(II) pelos átomos de "N" e "S", o que é confirmado pelos dados de difração de raios-X em monocristal apresentados na página 85. Destaca-se também, que diferente do complexo (1) em que são formados quatro anéis quelato, no complexo (2) são formados apenas dois anéis desse tipo sugerindo menor rigidez na estrutura, o que promoveria o deslocamento de alguns estiramentos de freqüência para menores números de onda.

A Figura 35 apresenta o espectro do complexo envolvendo o ligante (2) e o metal Zn(II), complexo (3).

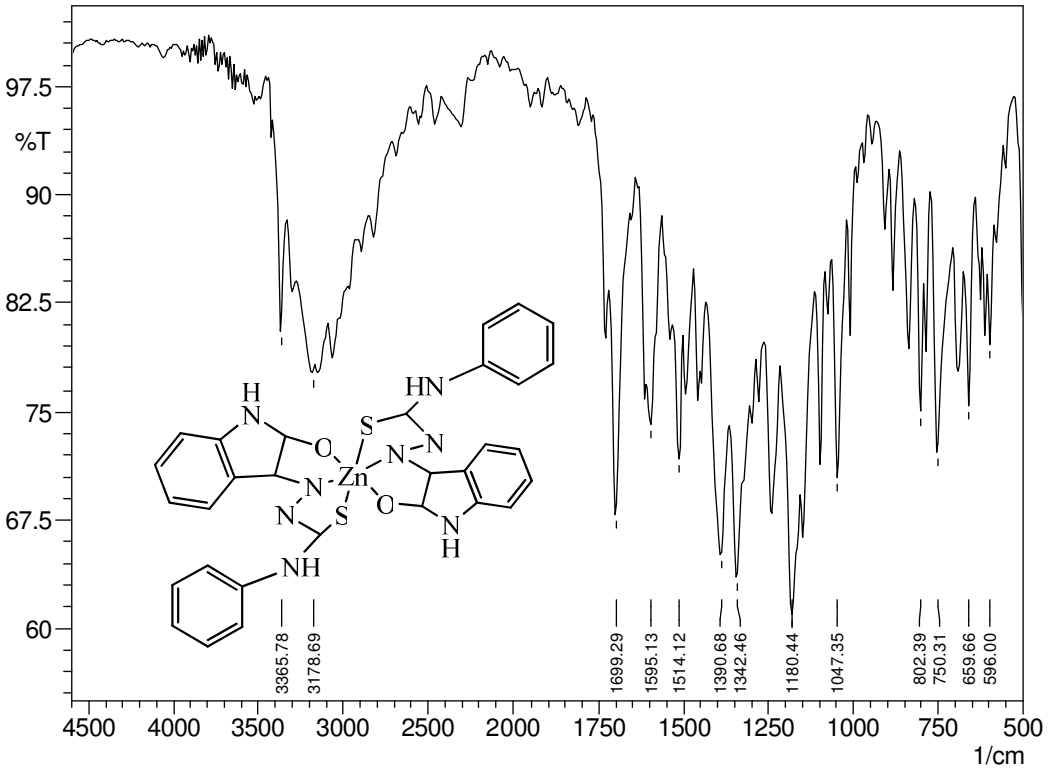


Figura 35 – Espectro no infravermelho abrangendo a região entre 500 e 4600cm^{-1}, para o complexo de Zn(II) com isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre as principais bandas encontradas para o ligante (2) e o novo complexo formado com zinco. As principais mudanças de freqüência de vibração dos grupos funcionais do ligante evidenciam a coordenação deste com o centro metálico.

Tabela 6 - Comparativo entre bandas de infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona e o complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O)Zn(II)].DMF.

Atribuição	Ligante (2)		Complexo	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
ν (N-H)	3298 - 3178	m	3365 - 3178	m
ν(C=O)	1693	F	1699	F
ν(C=N)	1620 - 1593	m - F	1595	m

δ (NH), ν(C-N)	1541	MF	1514	m
ν(N-N)	1147	MF	1180	MF
ν(C=S)	798	m	802	m

m = média, F = forte, MF= muito forte

Os principais grupos que caracterizam a formação de complexo, pelo ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona estão selecionados na Tabela 6. A variação nos valores de frequências dos estiramentos das ligações do ligante para o complexo com zinco não são muito pronunciadas. Assim, como no complexo de mercúrio (Figura 34, página 64) as frequências das ligações C=O, C=N e C=S não variam muito em relação ao espectro do ligante (2) (Figura 31, página 57), maiores mudanças são observadas para as frequências de ligação dos grupos N-H, C-N e N-N.

Os deslocamentos para ν(N-H) são esperados, devido a forma desprotonada do ligante no complexo de Zn(II), porém o deslocamento para essa banda é também justificado pela formação de ligações de hidrogênio na estrutura do complexo, fato que é confirmado pelos dados de difração de raios-X em monocristal, discutidos nas páginas 89 a 99. Essas interações ocorrem a partir do átomo de oxigênio do fragmento de isatina e do oxigênio do solvente de cristalização (DMF), podendo desta forma apresentar sobreposição de bandas na região entre 3000 e 3500 cm^{-1}.

As bandas características dos grupos C=O e C=S, apesar de não sofrerem grandes variações numéricas aumentam de intensidade e tornam-se mais largas no espectro de infravermelho do complexo. O que é característico de ligações entre metal e ligante sugerindo o envolvimento dos átomos de enxofre e oxigênio com o centro metálico. Apesar do baixo deslocamento observado, esse é positivo e da mesma forma que no complexo de cádmio, pode ser atribuído a maior rigidez na estrutura devido à formação de anéis quelato.

A freqüência da ligação C=O varia 4 cm^{-1} para maiores números de onda, contrapondo-se aos estudos descritos na literatura (LABISBAL, et al. 2000), na qual essa variação é de 8 cm^{-1}, e para menores números de onda em complexos como este, onde o oxigênio do fragmento de Isatina está envolvido na coordenação com o íon metálico.

No presente trabalho, justifica-se essa coordenação pelo aumento de intensidade e alargamento da banda de ν(C=O), o que pode ser observado pelos espectros das Figuras 31 (página 57) e 35 (página 67). Neste contexto, ou seja, considerando-se os dados de espectroscopia no infravermelho apresentados para os três ligantes e quatro complexos deste

trabalho, indica-se como principais grupos funcionais presentes nas estruturas os grupamentos: C=N, C=O, C=S, C_6H_5 e SO_2.

Os estiramentos de freqüência observados para esses grupos, nos ligantes e complexos, dão uma idéia do tipo de coordenação que será evidenciado nos complexos, porém a determinação precisa das estruturas dos novos compostos formados é obtida somente pela difração de raios-X em monocristal. Conforme segue abaixo.

5. 2 - Discussão das Estruturas Cristalinas e Moleculares

A técnica de difração de raios-X em monocristal é uma das ferramentas mais importantes na determinação das estruturas cristalinas e moleculares de um composto. Ela permite a localização precisa dos átomos no âmbito da cela unitária componente de uma rede tridimensional no estado sólido. Como conseqüência da alta precisão na determinação de ângulos de ligação e de diedro, e do comprimento de ligação ela viabiliza a discussão da geometria tridimensional de moléculas e de arranjos moleculares em redes cristalinas com alto índice de confiabilidade.

Um monocristal de cada composto foi isolado fixado em fio de vidro e submetido à coleta de dados de raios-X. Os dados para as quatro estruturas descritas neste trabalho foram coletados no difratômetro Bruker APEX II com detector de área CCD e monocromatizador de grafite, radiação Mo-Kα, 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 SADABS, respectivamente. As quatro estruturas foram resolvidas através de métodos diretos e refinamento em F^2 com parâmetros de temperatura anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio ligados a nitrogênios foram encontrados experimentalmente no mapa da Fourier–diferença, já os hidrogênios aromáticos foram determinados geometricamente.

5.2.1 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), (ligante 3).

Os parâmetros cristalográficos, detalhes da coleta de dados e refinamento da estrutura do ligante (3) encontram-se na Tabela abaixo, entre estes dados destaca-se que, o composto cristaliza no sistema monoclínico e pertence ao tipo de Bravais *P* (primitivo) com grupo espacial $P2_1/c$, conforme dados da análise de 4204 reflexões independentes, obtidas a partir do refinamento de 15630 reflexões totais.

Tabela 7 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante (3). Desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Fórmula empírica	$C_{30}\,H_{26}\,N_6\,O_6\,S_2$
Massa molecular (g/mol)	630,69
Nome	isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona)
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensões da cela unitária	a = 14,9050(3) Å α= 90°. b = 5,78490(10) Å β= 110,4270(10)°. c = 17,8112(3) Å γ= 90°.
Volume	1439,18(5) $Å^3$
Z	2
Densidade calculada	1,455 mg/m^3
Coeficiente de absorção	0,242 mm^{-1}
F(000)	656
Tamanho do cristal	0,56 x 0,16 x 0,10 mm^3
Cor do cristal	amarelo claro
Região angular de varredura para coleta de dados	2,92 a 30,06°.
Regiões de índices	$-20 \leq h \leq 21$, $-8 \leq k \leq 5$, $-25 \leq l \leq 23$
Reflexões coletadas	15630
Reflexões independentes	4204 [$R_{(int)}$ = 0.0258]
Complementos para teta = 30,06°	99,8 %
Transmissão max. min.	0,9763 e 0,8766

Método de refinamento	mínimos-quadrado, matriz-completa incluindo F^2
Dados / restrições / parâmetros	4204 / 0 / 208
S, índice de confiança incluindo F^2	1,009
Índices finais de discordância [*I*>2sigma(*I*)]	$R_1 = 0,0416$ $wR_2 = 0,0967$
Índices de discordância de todas as reflexões	$R_1 = 0,0592$ $wR_2 = 0,1069$
Densidade eletrônica residual (Máx. e mín.)	0,275 e –0,440 e.Å^{-3}

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona)

A projeção da molécula do isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), com as coordenadas atômicas dos átomos não-hidrogenóides na forma de elipsóides térmicas, representadas com nível de probabilidade de 50% (Figura 36), os átomos hidrogenóides foram encontrados experimentalmente no mapa da Fourier-diferença. Na Tabela 8 estão dispostos os principais comprimentos e ângulos de ligação para o ligante (3), a tabela completa se encontra no anexo 1.

Com base nesses dados tem-se que a ligação N(2)-C(7), que conecta os fragmentos de *p*-toluilsulfono-hidrazina e isatina apresenta comprimento de 1,2851(18) Å condizente com o de uma ligação dupla, quando comparada com a soma dos raios covalentes (1,51Å). Esse dado confirma a banda de média intensidade na região de 1595 cm^{-1} (Figura 32), obtida pelos dados de espectroscopia na região do Infravermelho e atribuída ao ν (C=N).

O grupo sulfono (SO_2), cuja a banda foi observada por espectroscopia no infravermelho (Tabela 3, Figura 32) é confirmado por difração de raios-X em monocristal, com comprimentos das ligações (S(1)-O(2) = 1,4216(12)Å, S(1)-O(3) = 1,4246(12)Å), condizentes com duas ligações duplas considerando-se a soma dos raios covalentes (1,78Å). O ângulo formado entre os dois oxigênios e o enxofre (O(2)-S(1)-O(3)) é 120,65(8)°, já os dois ângulos formados pelo grupo sulfono e o nitrogênio hidrazínico (O(2)-S(1)-N(3) e O(3)-S(1)-N(3)), diferenciam-se em 5,25°, conforme Tabela 8.

No que se refere aos ângulos que formam a cadeia principal do ligante (3), nota-se uma grande similaridade para C(7)-N(2)-N(3) = 116,73°(12) e N(2)-N(3)-S(1) = 116,82°(10), enquanto que há uma grande disparidade entre estes valores e o encontrado para N(3)-S(1)-C(9) = 106,44°(7).

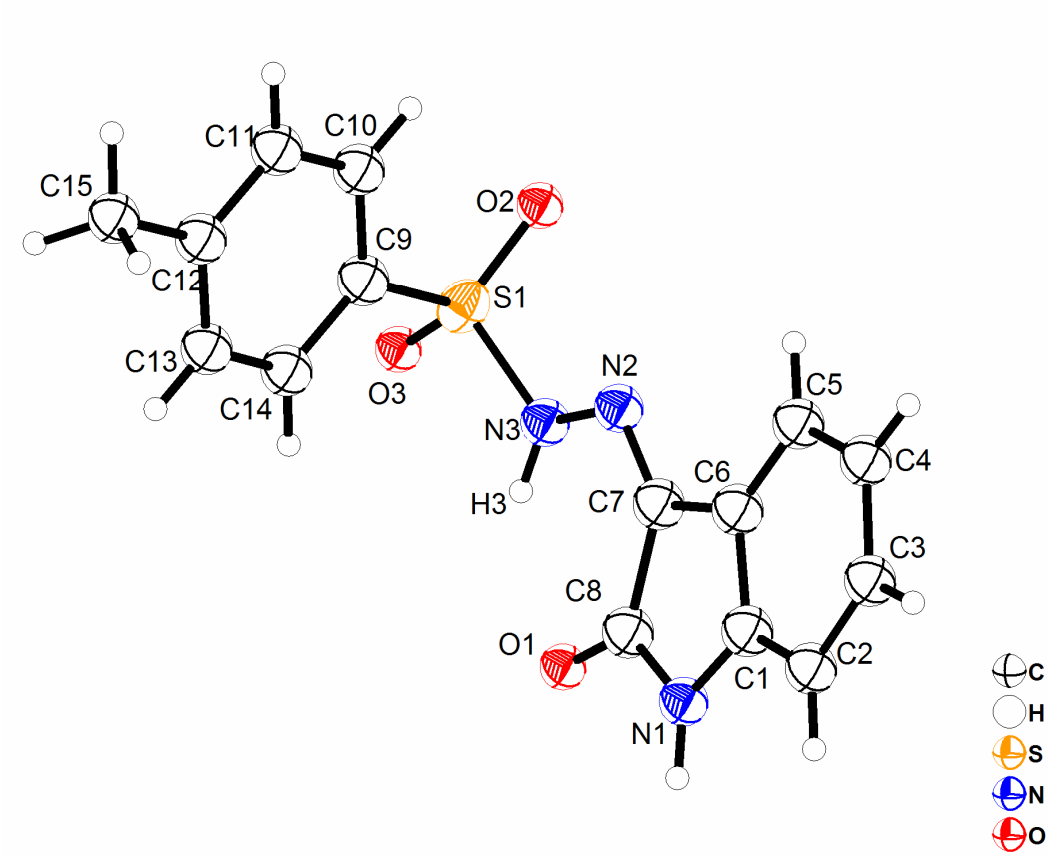


Figura 36 – Projeção da estrutura cristalina/molecular do ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), [K. Brandenburg, DIAMOND].

Tabela 8- Comprimentos de ligação (Å) ângulos (°) selecionados para o ligante (3). Desvio padrão entre parênteses.

Comprimento de ligação	[Å]
S(1)-O(2)	1,4216(12)
S(1)-O(3)	1,4246(12)
S(1)-N(3)	1,6491(14)
S(1)-C(9)	1,7562(15)

N(3)-N(2)	1,3639(17)
N(2)-C(7)	1,2851(18)
Ângulo de ligação	[°]
O(2)-S(1)-O(3)	120,65(8)
O(2)-S(1)-N(3)	108,23(7)
O(3)-S(1)-N(3)	102,97(7)
N(3)-S(1)-C(9)	106,44(7)
N(2)-N(3)-S(1)	116,82(10)
C(7)-N(2)-N(3)	116,73(12)

Em relação à conformação espacial do ligante (3), pode-se inferir que os dois anéis presentes na estrutura correspondentes aos fragmentos *p*-toluil (rms=0,0079Å) e isatina (rms=0,1079Å) estão praticamente planos, porém observa-se um ângulo diedro de 85,89°(3) entre os fragmentos (S1C9C10-C15/N3N2C7C6-O1) (Figura 37). Salienta-se ainda, que o ligante (como pode ser visto na Figura 36) adota a conformação "Z", em que os dois substituintes de prioridades mais altas estão do mesmo lado da ligação dupla (C(7)=N(2)).

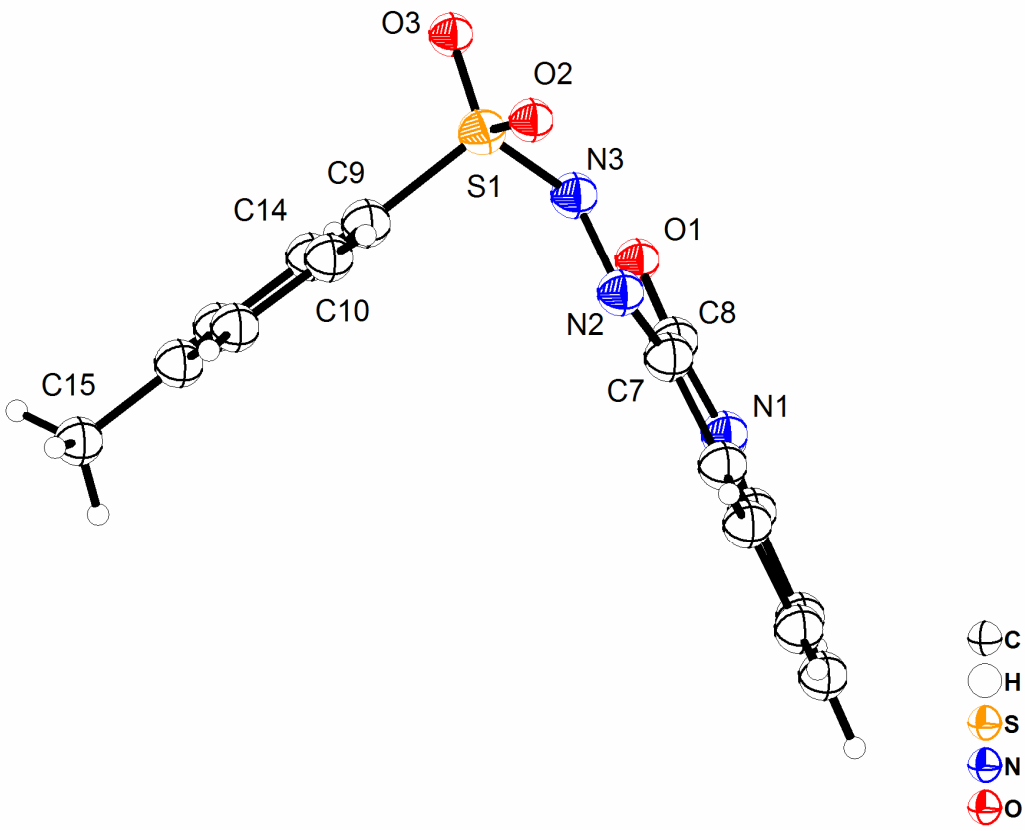


Figura 37 – Representação da disposição espacial do ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), evidenciando a planaridade dos anéis aromáticos, [[K. Brandenburg, DIAMOND].

O ligante (3) cristaliza com duas fórmulas elementares por cela unitária, as moléculas apresentam ligações de hidrogênio do tipo N1-H···O1 com distância de ligação D-H···A = 2,90 Å e ângulo = 173°. Essas interações centrossimétricas permitem a formação de dímeros, como pode ser visto na Figura 38. À distância para todas as ligações de hidrogênio do composto, bem como os ângulos dessas estão reunidos na Tabela 9.

A formação de ligações de hidrogênio intramoleculares clássicas e não-clássicas também são observadas na estrutura do ligante, elas decorrem das interações entre os átomos N3-H3···O1’ (D-H···A = 2,75 Å, ângulo 138°) e C10-H10···O2’, (distância D-H···A = 2,90Å, ângulo = 104°).

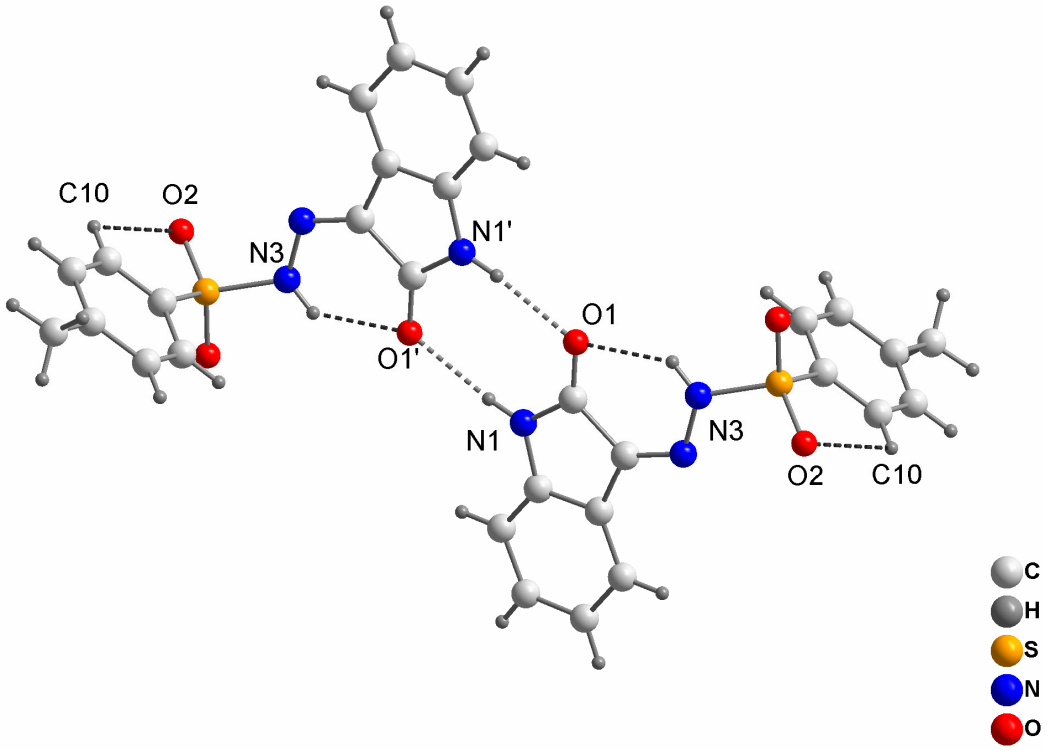


Figura 38 – Representação estrutural e molecular do ligante (3), evidenciando ligações de hidrogênio inter e intramoleculares [[K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de simetria (‘): -x, 2 – y, - z.

Tabela 9 – Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio na estrutura do ligante (3).

Doador-H···aceptor	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N1-H1··· O1’	0,85	2,05	2,9032	173
N3-H3···O1	0,84	2,08	2,7534	138
C10-H10···O2	0,93	2,53	2,9041	104

Operador de simetria: (‘) -x, 2 – y, - z.

5.2.2 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [bis (2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)],(1)

A resolução da estrutura para o complexo de Cd(II) com o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona foi feita a partir da coleta de dados, por difração de raios-X, em um

monocristal. Os dados de coleta são apresentados na Tabela 10, estes apresentam 29422 reflexões, das quais 8200 são reflexões simetricamente independentes.

Tabela 10 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (1). Desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Fórmula empírica	C_{28} H_{28} Cd N_8 S_2	
Massa molecular (g/mol)	653,10	
Nome	[bis (2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona -N,N,S)Cd(II)]	
Temperatura	296(2) K	
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	*P*(-1)	
Parâmetros da cela unitária	*a* = 9,8452(2) Å	α= 116,4950(10)°.
	b = 13,0116(3) Å	β= 105,7570(10)°.
	c = 13,1736(5) Å	γ = 96,1220(10)°.
Volume	1401,81(7) $Å^3$	
Z	2	
Densidade calculada	1,547 mg/m^3	
Coeficiente de absorção	0,962 mm^{-1}	
F(000)	664	
Tamanho do cristal	0,22 x 0,14 x 0,11 mm^3	
Cor do cristal	amarelo claro	
Região angular de varredura para coleta de dados	2,74 a 30,08°.	
Regiões de índices	$-13 \leq h \leq 13$, $-18 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 18$	
Reflexões coletadas	29422	
Reflexões independentes	8200 [$R_{(int)}$ = 0,0439]	
Complementos para teta = 30,08°	99,7 %	
Transmissão máx. e mín.	0,9016 e 0,8163	
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz-completa	

	incluindo F^2
Dados / restrições / parâmetros	8200 / 0 / 362
S, índice de confiança incluindo F^2	1,042
Índices finais de discordância [*I*>2sigma(*I*)]	R_1 = 0,0391, wR_2 = 0,0849
Índices de discordância de todas as reflexões	R_1 = 0,0633, wR_2 = 0,0951
Densidade eletrônica residual (Máx. e mín.)	0,740 e - 0,817 e $Å^{-3}$

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis (2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)], (1).

A projeção da molécula do complexo (1), com esquema de átomos numerados está representada na Figura 39. As elipsóides térmicas são representadas com nível de probabilidade de 50%.

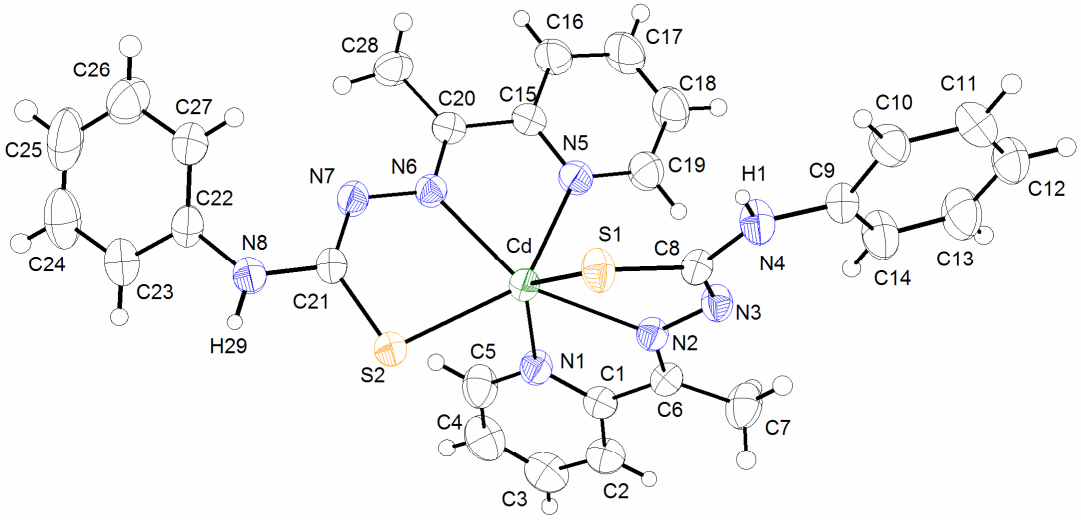


Figura 39 – Projeção da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis (2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)],(1) [[K. Brandenburg, DIAMOND].

Conforme representação estrutural, duas moléculas de ligante devidamente desprotonadas (forma aniônica) estão coordenadas ao íon metálico Cd(II). A coordenação ocorre através dos átomos de enxofre tiol (Cd(1)-S(1) = 2,5781(7) Å, Cd(1)-S(2) = 2,5810(7) Å), nitrogênio amino (Cd(1)-N(6) = 2,325(2) Å, Cd(1)-N(2) = 2,371(2) Å) e nitrogênio piridínico (Cd(1)-N(1) = 2,379(2), Cd(1)-N(5) = 2,449(2)) formando um complexo neutro. Esses comprimentos de ligação podem ser comparados à soma dos raios covalentes desses átomos, (Cd-N = 2,15 Å, Cd- S = 2,45 Å), o que confirma o caráter covalente e a estabilidade destas ligações.

Observa-se ainda que os comprimentos das ligações C-S, das duas moléculas de ligante (S(1)-C(8) = 1,750(2) Å e S(2)-C(21) = 1,737(3) Å) são maiores que aquela apresentada para o grupo tiona no ligante livre 1,677(2) Å (BERMEJO, et al. 1999). A mudança nesse valor caracteriza a forma aniônica do ligante, em que a densidade eletrônica está deslocalizada sobre toda a cadeia, de forma que o grupo (C=S) assume caráter de ligação simples no ligante coordenado.

Esse valor pode ser comparado à soma dos raios covalentes (C-S = 1,81Å), o que confirma a presença de ligação simples para o fragmento C-S, porém o mesmo não é observado para as ligações C(6)-N(2) = 1,283(3) Å e C(20)-N(6) = 1,289(3) Å. Dado que a soma do raio covalente para (C-N = 1,51 Å) é 0,23 Å maior, inferindo que estes átomos permanecem com ligações duplas.

Soma-se a este dado, a pequena variação observada pela espectroscopia no infravermelho para o estiramento ν(C=N) do complexo em relação ao ligante livre. Essa variação é positiva, como pode ser visto no espectro da Figura 33, sugerindo que o grau de liberdade dos átomos na ligação é menor o que requer maior energia, ou seja, que a variação é decorrente apenas do envolvimento do nitrogênio com o centro metálico.

A coordenação pelo átomo de enxofre também pode ser identificada pela espectroscopia no infravermelho. No entanto, o deslocamento de freqüência observado nos espectros das Figuras 30 e 33 e destacado na Tabela 4, não condiz com o esperado para a mudança de uma ligação dupla para simples.

Salienta-se também, que o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona atua na forma tridentada "NNS - doador", esse tipo de coordenação é favorecida pela formação de anéis quelato de cinco membros. A ocorrência de anéis quelato de cinco ou, seis membros resulta em estruturas de considerável estabilidade, já que os mesmos são livres de tensão angular e termodinamicamente favorecidos. No complexo de cádmio com o ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona são formados quatro anéis de cinco membros, como pode ser visto na Figura 39.

A coordenação de duas moléculas de ligante, na forma tridentada resulta em um complexo com número de coordenação seis e geometria octaédrica distorcida (Figura 41), distorção essa imposta pelo volume do ligante. O ângulo entre N6-Cd-N2 é 151,41° o que podemos inferir como átomos em posições axiais, os demais são ângulos menores que completam o octaedro distorcido.

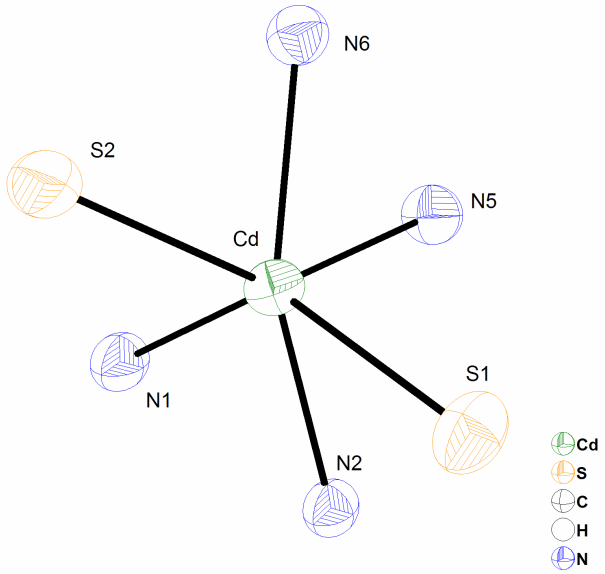


Figura 40 – Esfera de coordenação para o íon Cd(II), [programa DIAMOND]

Os ligantes apresentam-se praticamente planares (fragmento N5C15C20N6N7C21S2Cd; rms=0,0485Å), e (fragmento N1C1C6N2N3C8S1Cd; rms=0,0909Å) e entre os planos estabelecidos pelos ligantes há um ângulo diedro de 77,87 (4)°. A Tabela 11 apresenta as distâncias e ângulos de ligação selecionados, a Tabela completa pode ser vista no anexo1.

Os comprimentos de ligação entre o átomo metálico central e os átomos doadores do ligante, destacados na Tabela 11, não só concordam com a soma dos raios covalentes para esses átomos como também são similares aos comprimentos e ângulos de ligação observados para outro complexo de cádmio octaédrico com ligante "NNS - doador" (BERMEJO et al. 2004), (Tabela 11).

Tabela 11 – Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°), selecionados para o complexo $C_{28}H_{28}CdN_8S_2$ e encontradas na literatura para $C_{26}H_{36}CdN_{10}S_2$ (BERMEJO et al. 2004). Desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Comprimento de ligação (Å)	$C_{28}H_{28}CdN_8S_2$ (obtido)	$C_{26}H_{36}CdN_{10}S_2$ (literatura)[33]
Cd(1)-N(6)amino	2,325(2)	2,291(5)

Cd(1)-N(2)amino	2,371(2)	2,305(5)
Cd(1)-N(1)py	2,379(2)	2,442(5)
Cd(1)-N(5) py	2,449(2)	2,469(5)
Cd(1)-S(1)	2,5781(7)	2,361(1)
Cd(1)-S(2)	2,5810(7)	2,384 (1)
Ângulo de ligação (°)		
N(2)-Cd(1)-S(1)	71,92(5)	74,79(14)
N(6)-Cd(1)-S(2)	75,62(5)	98,60(14)
N(1)-Cd(1)-S(2)	93,66(6)	74,79(14)
N(5)-Cd(1)-S(1)	101,35(6)	124,17(12)
N(2)-Cd(1)-N(1)	67,84(7)	68,14(19)
N(6)-Cd(1)-N(5)	67,97(7)	67,5(2)

A representação estrutural para o complexo (1), com as possibilidades de interações de hidrogênio intermoleculares é apresentada na Figura 41.

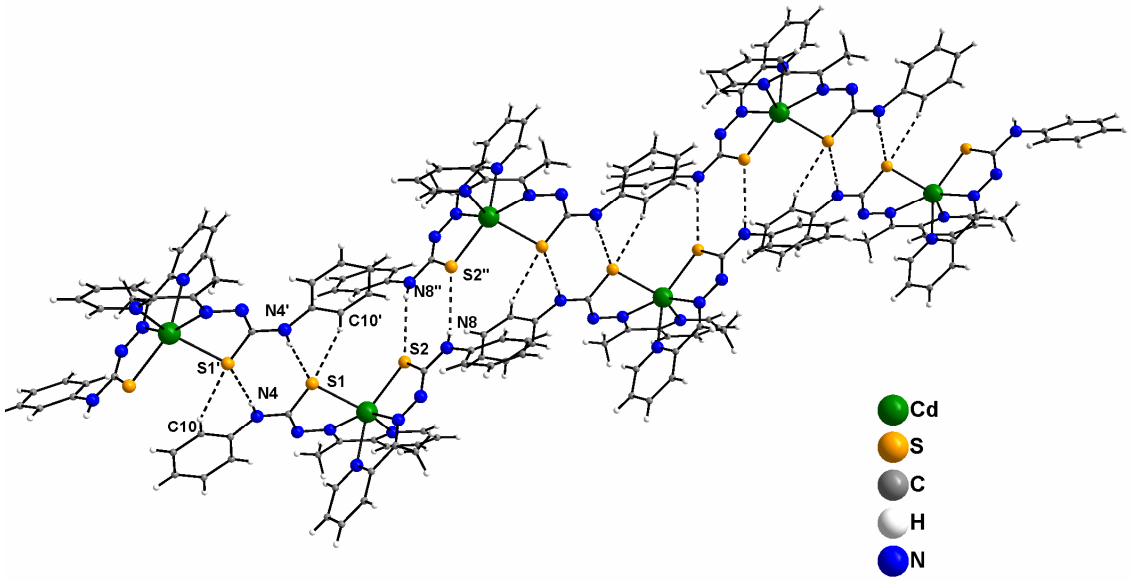


Figura 41 – Projeção da cadeia unidimensional formada por ligações de hidrogênio no complexo (1) [[K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de simetria (‘): –x, 1 – y, 1- z; (“): – x, -y - z.

As moléculas de complexo relacionam-se através de ligações de hidrogênio intermoleculares, não clássicas e bifurcadas. A estrutura cristalina do complexo apresenta interações de hidrogênio, do tipo não clássicas entre o átomo de enxofre de uma molécula e dois átomos de hidrogênio da molécula de complexo seguinte (C(10)'-H(10)···S(1)···H(1)-N(4)'), destacando-se as distâncias de ligação H(10)···S(1) = 2,81Å e H(1)···S(1) = 2,56Å, onde S(1) comporta-se como aceptor bifurcado.

Essas interações levam a formação de um dímero que se liga a outra unidade dimérica via ligações de hidrogênio intermoleculares entre enxofre da segunda molécula de ligante [S(2)] num complexo, e o hidrogênio do [N(8)] da segunda molécula de ligante no outro complexo (N(8)-H(29)···S(2))". As ligações resultam em H(29)···S(2) = 2,80Å e ângulo 147º.

As ligações de hidrogênio entre os dímeros permitem a correlação destes por translação formando uma cadeia polimérica unidimensional. Os anéis que se formam por interações de hidrogênio do tipo clássicas e não clássicas, são observados ao longo de toda a cadeia, conforme Figura 41.

A cadeia unidimensional é formada por anéis de seis membros tidos como os mais estáveis, o que sugere que a formação da cadeia polimérica é termodinamicamente favorecida. Duas unidades do complexo se interrelacionam através de um centro de inversão localizado no centro do anel descrito pelas interações de hidrogênio N(8)-H(29)···S(2)".

Destaca-se ainda, que o polímero de coordenação formado exemplifica e confirma claramente a capacidade do ligante 2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona em formar estruturas supramoleculares de amplo interesse biológico. Os comprimentos e ângulos de ligação das principais interações estão representados na Tabela abaixo (Tabela 12).

Tabela 12 – Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio no complexo de Cd(II).

Doador -H···aceptor	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N(4)-H(1)···S(1)'	0,88	2,56	3,4349	173
N(8)-H(29)···S(2)"	0,81	2,80	3,5129	147
N(10)-H(10)···S(1)'	0,93	2,81	3,6488	150

Operador de simetria('): –x, 1 – y, 1 – z; ("): – x, -y, -z.

5.2.3 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [bis-(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)]·Etanol, (2).

As informações estruturais para o complexo de Hg(II) com o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona obtidas a partir da coleta de dados por difração de raios-X são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (2). Desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Fórmula empírica	$C_{32}\ H_{28}\ Hg\ N_8\ O_3\ S_2$	
Massa molecular (g/mol)	837,33	
Nome	[bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S) Hg(II)]· Etanol	
Temperatura	295(2) K	
Comprimento de onda/ Radiação	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	*P*(-1) No. 2	
Dimensões da cela unitária	a = 9,5983(2) Å	α = 66,7750(10)°.
	b = 13,5747(3) Å	β = 71,9930(10)°.
	c = 14,3403(3) Å	γ = 78,8850(10)°.
Volume	1627,56(6) $Å^3$	
Z	2	
Densidade calculada e	1,709 Mg/m^3	
Coeficiente de absorção	4,904 mm^{-1}	
F(000)	824	
Tamanho do cristal	0,22 x 0,17 x 0,07 mm^3	
Cor do cristal	alaranjado	
Região angular de varredura para coleta de dados	2,67 a 30,07°	
Regiões de índices	$-13 \leq h \leq 10$, $-19 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$	

Reflexões coletadas	30333
Reflexões independentes	9482 [$R_{(int)}$ = 0,0274]
Complementos para teta = 30,08°	99,1 %
Transmissão máx. e mín.	0,7253 and 0,4118
Método de refinamento	mínimos-quadrados, matriz-completa, incluindo F^2
Dados / restrições / parâmetros	9482 / 0 / 432
S, índice de confiança incluindo F^2	1,012
Índices finais de discordância [*I*>2sigma(*I*)]	R_1 = 0.0279, wR_2 = 0.0534
Índices de discordância de todas as reflexões	R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.0590
Densidade eletrônica residual (Máx. e mín.)	0.544 e -0.645 e.$Å^{-3}$

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S) Hg(II)].Etanol,(2).

A projeção da molécula do complexo (2) (figura 44) mostra duas moléculas do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona devidamente desprotonadas e coordenadas ao íon mercúrio(II). Estas atuam no sistema "NS - doador" e formam com o átomo metálico central um complexo tetraédrico distorcido, com número de coordenação quatro.

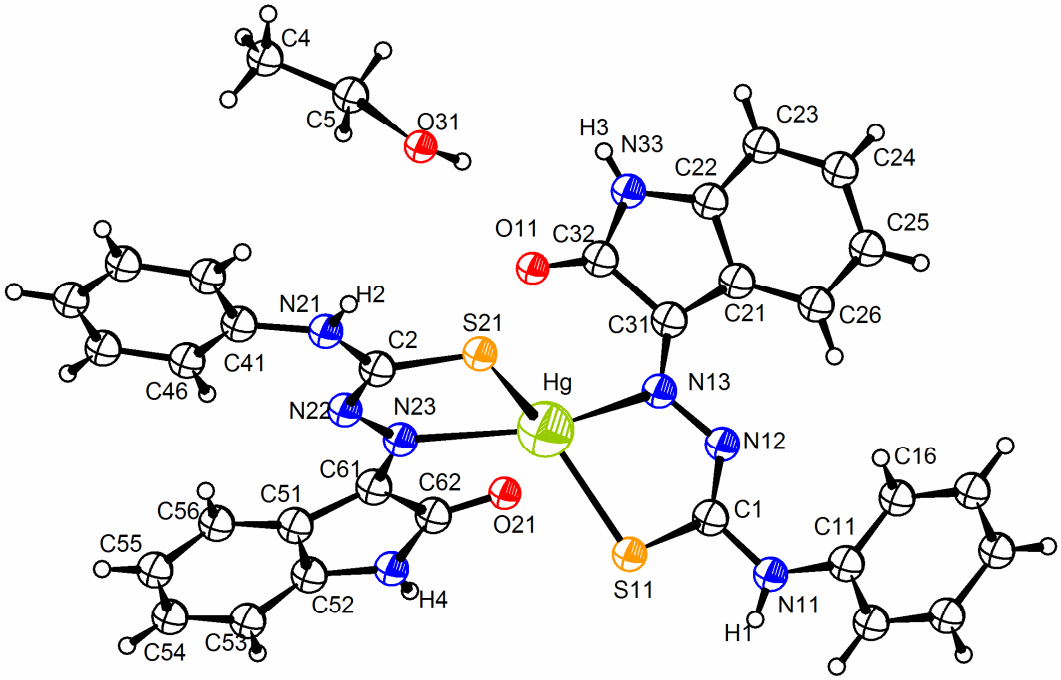


Figura 42 – Projeção da estrutura cristalina/molecular do complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)], (2) [[K. Brandenburg, DIAMOND].

A esfera de coordenação do íon metálico Hg(II) é formada pelas ligações (N(13)-Hg = 2,389(2)Å, N(23)-Hg = 2,4298(19)Å) e (S(11)-Hg = 2,4465(7)Å S(21)-Hg = 2,4211(7)Å), Tabela 14. Os valores encontrados para os comprimentos destas ligações estão de acordo com os valores esperados, se comparados com a soma dos raios covalentes para S-Hg =2,48Å e N-Hg = 2,18Å, nota-se apenas um pequeno prolongamento (0,22Å) para as ligações N-Hg, que pode resultar de uma interação mais fraca entre estes átomos, já que se observa a ligação de um ácido mole com uma base dura.

As ligações que caracterizam a forma desprotonada, das duas moléculas de ligante, referem-se ao grupo tiona (C=S). Os valores apresentados para os comprimentos de ligação desse grupamento no complexo são (C(2)-S(21) =1,741(2) Å, C(1)-S(11) = 1,722(3) Å), esses comprimentos são maiores que o observado no ligante livre (C=S = 1,651(2) Å) (PERES, 2009), no entanto, estão muito próximos do comprimento encontrado para a soma dos raios covalentes destes átomos (1,81 Å), o que confirma a coordenação do ligante na forma aniônica.

Esta informação, também foi indicada pela espectroscopia de infravermelho, como pode ser visto na Tabela 5 o ν(C=S) desloca-se negativamente 13 cm^{-1}, demonstrando o caráter de ligação simples assumido por (CS).

Destacam-se também, os valores observados para (C(2)-N(22) = 1,318(3) Å, C(1)-N(12) = 1,326(3) Å), esses comprimentos se comparados à soma dos raios covalentes (1,51Å) e no ligante livre (1,383 Å), demonstram caráter parcial de ligação dupla. Esse encurtamento sugere a desprotonação do nitrogênio amino (N(22), N(12)), que promove deslocalização eletrônica sobre a cadeia tiossemicarbazona (N-N-C-S), aumentando a capacidade de quelação do composto. Em contrapartida as ligações (C(61)-N(23) = 1,292(3)Å, C(31)-N(13) = 1,292(3)Å), condizem com o comprimento de ligação dupla observado para o nitrogênio (amino) no ligante livre (1,293(2) Å) (PERES, 2009).

Tal fato soma-se, aos dados de espectroscopia no infravermelho confirmando-os, nestes ocorre um pequeno deslocamento positivo para ν(C=N) (Tabela 5), que resulta do envolvimento do nitrogênio amino com o centro metálico.

A geometria tetraédrica do átomo de mercúrio no complexo é imposta por duas moléculas de ligante coordenadas como quelante através dos átomos N(23), N(13), S(11) e S(21). Os ligantes são praticamente planos (fragmento N23N22C2S21Hg rms=0,0344Å), (fragmento N13N12C1S11Hg rms=0,0276Å) e entre estes planos pode-se observar um ângulo diedro de 80,30°. O modo de coordenação observado propicia a formação de dois anéis com cinco membros estáveis entre o átomo de mercúrio(II) e as duas moléculas de ligante, conforme observado na Figura 42.

Entretanto, apesar da geometria tetraédrica todos os ângulos entre mercúrio e os átomos diretamente envolvidos na esfera de coordenação, diferem dos ângulos de um tetraédro ideal (109°), como pode ser visto na Tabela 14. Este fato resulta em geometria tetraédrica distorcida (Figura 43), sendo que o maior desvio é observado para o ângulo S(21)-Hg-S(11), aproximadamente 24° de diferença, enquanto que o ângulo N(23)-Hg-S(11) é o que mais se aproxima com desvio de aproximadamente 9°, conforme Tabela 14.

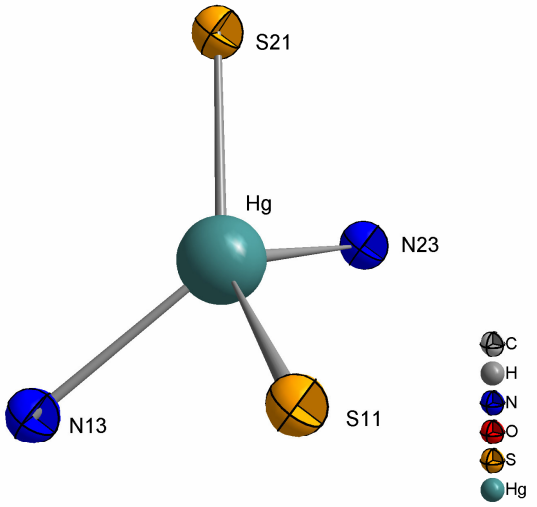


Figura 43 – Esfera de coordenação para o íon Hg (II), [K. Brandenburg, DIAMOND].

Tabela 14 – Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] de ligação para o complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)]· Etanol. Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos	[Å]
N(13)-Hg	2,389(2)
N(23)-Hg	2,4298(19)
S(11)-Hg	2,4465(7)
S(21)-Hg	2,4211(7)
ângulos	[°]
N(13)-Hg-S(21)	129,17(5)
N(13)-Hg-N(23)	130,32(6)
S(21)-Hg-N(23)	76,27(5)
N(13)-Hg-S(11)	76,79(5)
S(21)-Hg-S(11)	133,79(3)
N(23)-Hg-S(11)	118,72(5)

A projeção da molécula do complexo (2), evidenciando as possibilidades de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na estrutura é apresentada na Figura 44.

Duas fórmulas elementares interagem entre si através de ligações de hidrogênio clássicas, formando dímeros. O complexo dimeriza a partir de interações de hidrogênio clássicas entre N(63)-H(4)··· O(21)" (distância H-A = 2,08(3)Å e ângulo = 164(3)°). Também são observadas na estrutura ligações de hidrogênio intramoleculares pertinentes aos átomos N(33)-H(3) ··· O(11)' (distância H-A = 2,13 Å e ângulo = 165°). Os comprimentos e ângulos para todas as ligações de hidrogênio do complexo estão demonstrados na Tabela 15. A molécula de solvente, etanol, existente na estrutura, apresenta ligações de hidrogênio com outra molécula da mesma espécie, não interagindo com a molécula do complexo, por isso não foi discutida aqui.

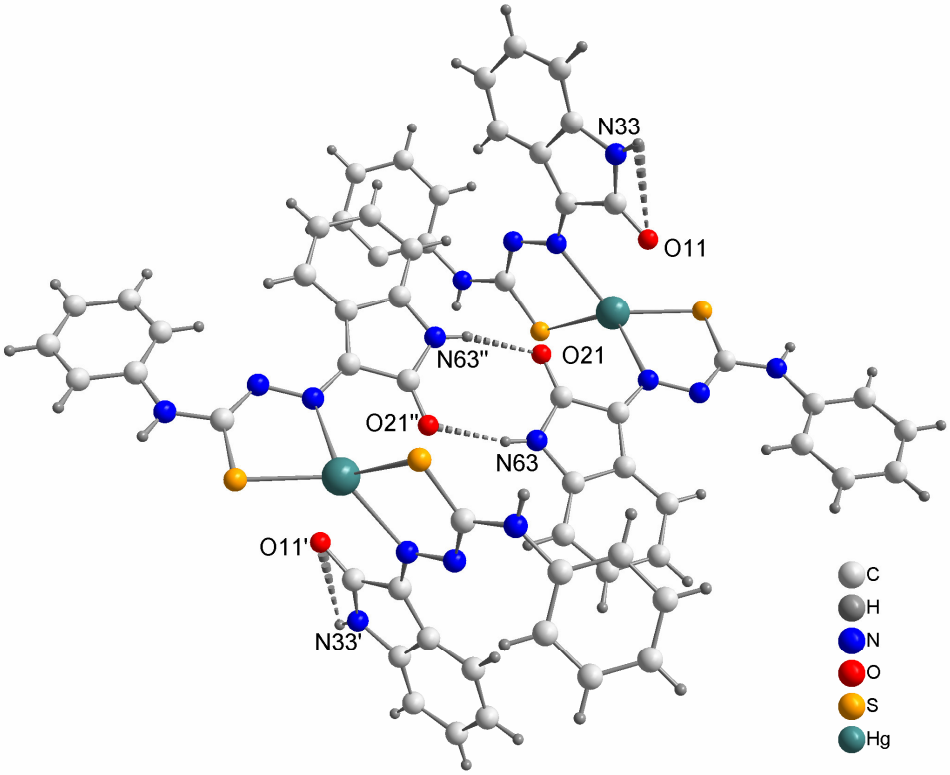


Figura 44 – Projeção estrutural e molecular para o complexo (2) com ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [[K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de simetria (‘): -x, -y, 1 – z ; (“): – x, 1-y, 1 – z

Ligações de hidrogênio, na maioria dos casos, contribuem para estabilização das estruturas formadas porque levam a formação de anéis estáveis. Aqui o que se observa é

formação de anéis com seis membros através de ligações de hidrogênio intermoleculares que, portanto contribuem para estabilização do complexo formado.

Tabela 15 – Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio no complexo de Hg(II).

Doador-H···aceptor	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N(33)-H(3)···O(11)`	0,76(3)	2,13(3)	2,873(4)	165(3)
N(63)-H(4)···O(21)''	0,81(3)	2,08(3)	2,863(3)	164(3)

Operador de simetria(‘): -x, -y, 1 – z; (“): – x, 1-y, 1 – z.

5.2.4 - Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo de [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O)Zn(II)]· DMF, (3).

Fez-se a coleta de dados para o complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, a partir de um monocristal e os dados obtidos por difração de raios-X são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo (3). Desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Formula empírica	C33 H29 N9 O3 S2 Zn	
Formula molecular (g/mol)	729,14	
Nome	[bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O) Zn(II)]. DMF	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	*P*(-1)	
Dimensões da célula unitária	a = 12,472 Å	α = 115,42°.
	b = 12,623(2) Å	β = 103,01°.

	c = 13,098(2) Å γ = 103,09°.
Volume	1687,8 Å^3
Z	2
Densidade calculada	1,435 mg/m^3
Coeficiente de absorção	0,900mm^{-1}
F(000)	752
Tamanho do cristal	0,32 x 0,22 x 0,14 mm^3
Cor do cristal	alaranjado
Região angular de varredura para coleta de dados	2,58 a 30,09°
Regiões de índices	$-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-1718 \leq l \leq 18$
Reflexões coletadas	36095
Reflexões independentes	9896 [$R_{(int)}$ = 0,0172]
Complementos para teta = 30,08°	99,6 %
Transmissão max. e min.	0,8843 e 0,7616
Método de Refinamento	mínimos-quadrados, matriz-completa, incluindo F^2
Dados / restrições / parâmetros	9896 / 0 / 451
S, índice de confiança incluindo F^2	1,045
Índices finais de discordância [I>2sigma(I)]	R_1 = 0,0400, wR_2 = 0,1013
Índices de discordância de todas as reflexões	R_1 = 0,0682, wR_2 = 0,1144
Densidade eletrônica residual (Máx. e mín.)	0,429 e -0,381 e Å^{-3}

- Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo de [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O)Zn(II)]· DMF, (3).

A representação estrutural e molecular do complexo (3), com esquema de átomos numerados está representada na Figura 45. As elipsóides térmicas são representadas com nível de probabilidade de 50%.

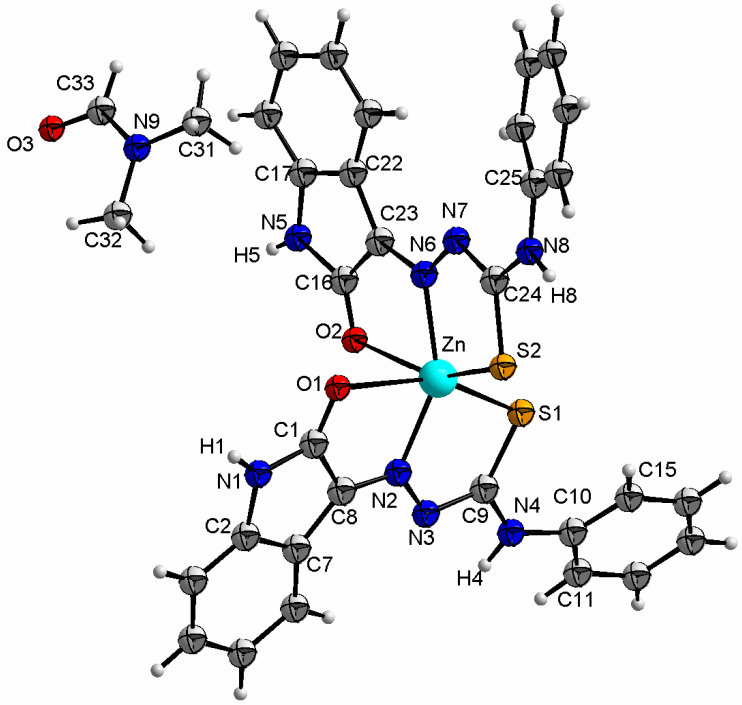


Figura 45 – Projeção da estrutura cristalina/molecular do complexo de [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O)Zn(II)],(3) [[K. Brandenburg, DIAMOND].

Como visto na figura acima, duas moléculas do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona devidamente desprotonadas (forma aniônica) estão coordenadas ao íon metálico Zn(II), formando um complexo neutro. O ligante atua como "NSO - doador" de forma tridentada, comprovando a versatilidade de coordenação de tiossemicarbazonas substituídas. A incorporação de um terceiro átomo doador (oxigênio do grupo amida do fragmento isatina) à estrutura do ligante, possibilitou a formação de um complexo de zinco octaédrico, também se observa à presença de uma molécula de dimetilformamida como solvato de cristalização.

A coordenação do átomo metálico central se dá pelos átomos de enxofre tiol (S(1)-Zn(1) = 2,3698(6) Å, S(2)-Zn(1) = 2,3805(6) Å) nitrogênio amino (N(2)-Zn(1) = 2,0915(15)

Å, N(6)-Zn(1) = 2,1044(14) Å) e oxigênio carbonílico (O(1)-Zn(1) = 2,4069(14) Å O(2)-Zn(1) = 2,4816(14)Å, conforme Tabela 17. Quando comparadas com a soma dos respectivos raios covalentes, pode-se dizer que as ligações S-Zn e N-Zn são perfeitamente covalentes (2,29 Å, 1,99 Å, respectivamente). Enquanto que as ligações O-Zn se afastam ligeiramente dos valores esperados para uma ligação covalente, envolvendo estes dois átomos (1,99 Å). A elongação nos comprimentos das ligações (O-Zn) é atribuída a fraca interações entre estes átomos, o que surgiria do impedimento estérico (volume do ligante), ou mesmo da característica ácido/base "mole" ou "duro" destes átomos. Conforme a teoria de Pearson ácidos moles interagem mais fortemente com bases moles e ácidos duros com bases duras (SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W., 2003), nesse caso, o "O" é uma base dura, enquanto que o "Zn" possui um caráter de ácido intermediário.

A forma desprotonada do ligante isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona, no complexo (3) é evidenciada pelo caráter de ligação simples do grupo tiona (C(24)-S(2) = 1,7269(19) Å, C(9)-S(1) = 1,7043(18) Å) comparado a soma do raio covalente para C-S(1,81Å) e o comprimento desta ligação no ligante livre de (C=S = 1,651(2) Å) (PERES, 2009). Assim como no complexo de mercúrio, o mesmo não é observado para os grupamentos (C(8)-N(2) = 1,302(2) Å, C(23)-N(6) = 1,296(2) Å).

Sabendo-se que no ligante livre (PERES, 2009) essa ligação é dupla correspondendo a 1,293(2) Å e dada a soma dos raios covalentes (C-N = 1,51 Å) pode-se inferir que no complexo (3) ela permanece inalterada, o que justifica o baixo deslocamento de ν(C=N), observado na Tabela 6, que apresenta os dados de espectroscopia de infravermelho.

O terceiro átomo envolvido na esfera de coordenação do íon Zn(II) é o oxigênio, os comprimentos da ligação C=O no complexo são, (C(16)-O(2) = 1,225(2) Å, C(1)-O(1) = 1,239(2) Å), comparando-se com o comprimento desta ligação no ligante 1,231(2) Å (PERES, 2009) e com a soma do raio covalente para C-O = 1,51 Å, pode-se inferir que estas ligações são duplas. Esses dados confirmam o ínfimo deslocamento da freqüência ν(C=O), conforme Tabela 6, sugerindo que a ligação permanece com caráter de dupla no complexo de zinco e uma fraca interação na ligação com o metal.

Assim como já observado para o complexo anterior [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)].Etanol (2), as mudanças constatadas principalmente para o grupo (C=S) demonstram que ocorreu desprotonação do nitrogênio hazometínico, gerando deslocalização eletrônica sobre a cadeia tiossemicarbazona (N-N-C-S) em direção ao centro metálico, os comprimentos para as principais ligações e ângulos do complexo (3) selecionados estão na Tabela 17. A variação do ν(C=S) (Tabela 6, página 67) é muito pouco

pronunciada, a banda desloca-se apenas 4 cm^{-1} positivamente, o que acaba por torná-la concordante com os dados de difração de raios-X em monocristal.

Em relação à geometria do complexo (3), pode-se observar o octaédro distorcido onde a formação de quatro anéis quelato de cinco membros é favorecida, como visto na Figura 48. A geometria de coordenação observada (Figura 48), de acordo com a análise dos principais ângulos (Tabela 17) é imposta pela coordenação de dois ligantes tridentados e torna o complexo aqui apresentado um dos poucos exemplos de complexos octaédricos de zinco e tiossemicarbazonas, assim como $C_{24}H_{32}N_8O_4S_2Zn_2$ (BRESOLIN, 1998).

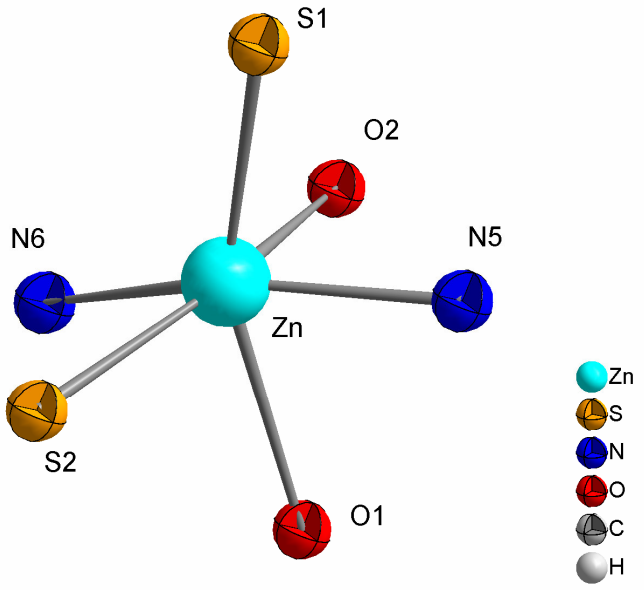


Figura 46 – Esfera de coordenação para o íon Zn(II), [K. Brandenburg, DIAMOND].

Da observação da estrutura constatou-se que a melhor representação para a base quadrada do octaedro distorcido é aquela formada pelos ângulos O(2)-Zn(1)-N(6) = 74,40(5)° e S(2)-Zn(1)-N(2) = 119,72(4)°, enquanto que o eixo axial é indicado pelo ângulo formado entre S(1)-Zn(1)-O(1) = 156,47(4)°(11), o que mais se aproxima do ângulo ideal 180°. Entre os ângulos que formam a base quadrada, o que mais se aproxima do ângulo ideal (90°) é N(6)-Zn-S(2) = 80,26(4)°, a soma dos ângulos que delimitam a base quadrada do octaedro distorcido é 355°, estes parâmetros e os demais selecionados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos [°] de ligação para o complexo [bis (isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O)Zn(II)]·DMF, (3). Desvio padrão entre parênteses.

Comprimentos	[Å]
C(23)-N(6)	1,296(2)
C(8)-N(2)	1,302(2)
C(9)-S(1)	1,7043(18)
C(24)-S(2)	1,7269(19)
C(16)-O(2)	1,225(2)
C(1)-O(1)	1,239(2)
N(2)-Zn(1)	2,0915(15)
N(6)-Zn(1)	2,1044(14)
O(1)-Zn(1)	2,4069(14)
O(2)-Zn(1)	2,4816(14)
S(1)-Zn(1)	2,3698(6)
S(2)-Zn(1)	2,3805(6)
Ângulos	(°)
C(9)-S(1)-Zn(1)	96,01(7)
C(24)-S(2)-Zn(1)	95,68(7)
N(6)-Zn(1)-N(2)	149,75(6)
N(6)-Zn(1)-S(1)	119,45(4)
N(2)-Zn(1)-S(1)	80,79(4)
N(6)-Zn(1)-S(2)	80,26(4)
N(2)-Zn(1)-S(2)	119,72(4)
S(1)-Zn(1)-S(2)	101,80(2)
N(6)-Zn(1)-O(1)	82,71(5)
N(2)-Zn(1)-O(1)	75,71(5)
S(1)-Zn(1)-O(1)	156,47(4)
S(2)-Zn(1)-O(1)	89,06(4)
N(6)-Zn(1)-O(2)	74,40(5)
N(2)-Zn(1)-O(2)	81,65(5)

No que tange as ligações de hidrogênio, optamos por discutí-las em figuras separadas para melhor visualização, pois há ocorrência de múltiplas ligações intermoleculares para a estrutura do complexo (3) levando a uma rede bidimensional.

As moléculas do complexo formam dímeros através de ligações de hidrogênio clássicas N1-H1···O1^{I} (distância H···A = 2.02(3) Å, ângulo 164(3)º) e não-clássicas C3-H3···N^{I} (distância H···A = 2.53 Å, ângulo 174.8º), os comprimentos e ângulos para todas as ligações de hidrogênio são destacados na Tabela 18 e o dímero representado na Figura 47.

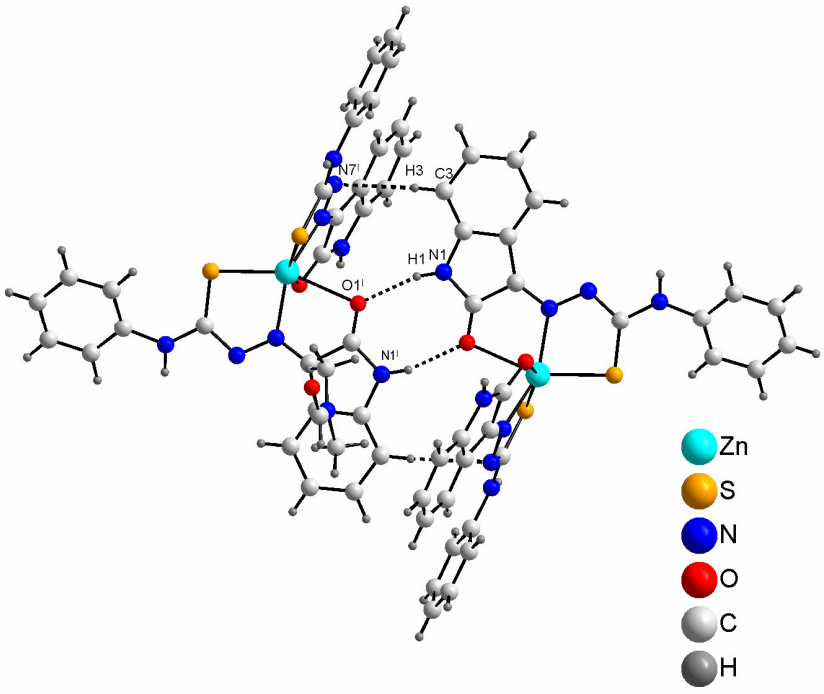


Figura 47- Representação do dímero formado através de ligações de hidrogênio intermoleculares clássicas e não-clássicas, no complexo (3) [K. Brandenburg, DIAMOND].Operador de simetria I: -x+1,-y,-z

Tabela 18 – Representação de todos os comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio no complexo de Zn(II).

Doador-H··· aceptor	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N(1) -H(1)···O(1)^{I}	0,85(3)	2,02(3)	2,846(2)	164(3)
C(3)-H(3)···N(7)^{I}	0,93	2,53	3,460(3)	174,8
N(4)-H(4A)···O(2)^{II}	0,88(2)	2,15(2)	3,027(2)	169,8(19)
N(8)-H(8)···S(2)^{III}	0,71(2)	2,63(2)	3,305(2)	158(2)

C(20)-H(20)···S(1)^{IV}	0,93	2,87	3,555(2)	131,3
N(5)-H(5A)···O(3)^{V}	0,75(3)	1,99(3)	2,711(3)	162(3)

Operador de simetria I: -x+1,-y,-z; II: -x,-y,-z; III: -x+1,-y+1,-z ; IV: -x+1,-y+1,-z+1; V: -x+1,-y,-z+1

Os dímeros centrossimétricos são interligados através de ligações de hidrogênio clássicas do tipo N4-H4···O2^{II}(distância H···A = 2,5(2) Å, ângulo 169,8 (19)° formando uma cadeia unidimensional na direção [100] como mostra a Figura 48.

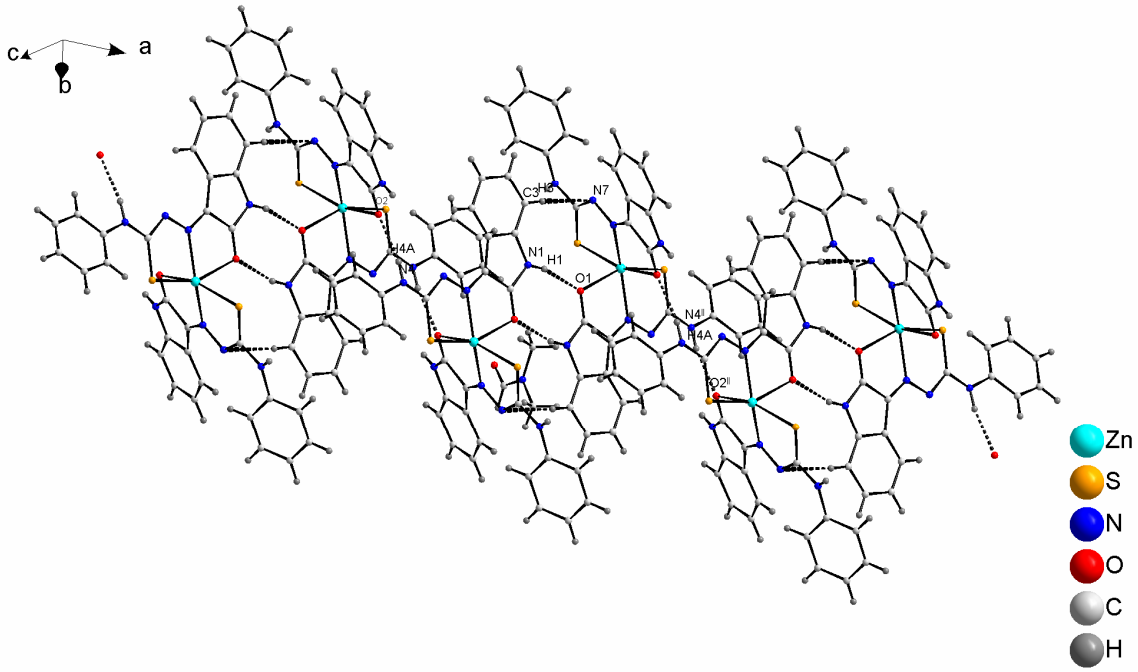


Figura 48- Representação da cadeia unidimensional formada através de ligações de hidrogênio clássicas, [K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de Simetria II: -x,-y,-z;

A presença de ligações de hidrogênio não clássicas nessa cadeia permite a polimerização bidimensional da mesma, o que é observado considerando-se as interações intermoleculares do tipo C20-H20···S1^{IV} (distância H···A = 2,87Å, ângulo 131,3)° conforme Figura 49.

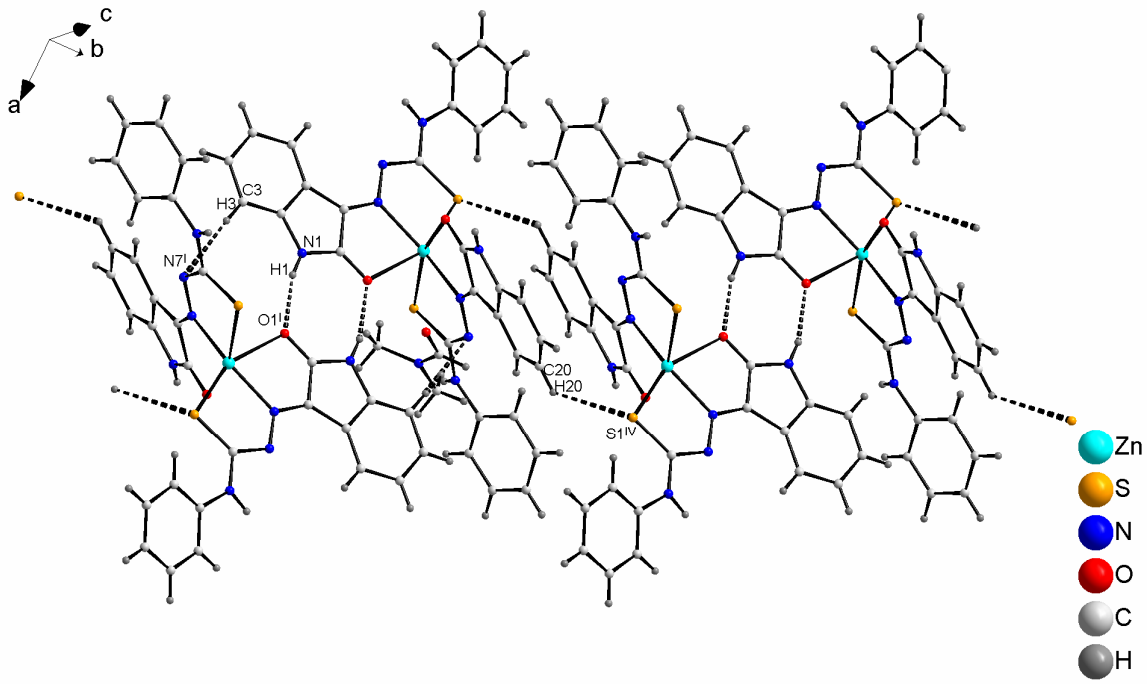


Figura 49- Representação da polimerização bidimensional do complexo (3), [K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de simetria IV: -x+1,-y+1,-z+1

As unidades assimétricas da molécula do complexo apresentam ainda interações do tipo N8-H8···S2^{III} (distância H···A = 2,63(2) Å, ângulo 158(2)º) ao longo da direção [010], como se pode observar na Figura 50, que por sua vez polimeriza através de ligações de hidrogênio devido à presença de moléculas de dimetilformamida. As ligações de hidrogênio observadas com as moléculas do solvente DMF são do tipo (N5-H5···O3$_{DMF}$ (distância H···A = 1,99(3) Å, ângulo 162(3)º e C31-H31B···C$_{ar}^{*}$ 3,57(64)Å; 123,41°) conforme Figura 51. (* C$_{ar}$ é o centro do anel descrito por C17-C22)

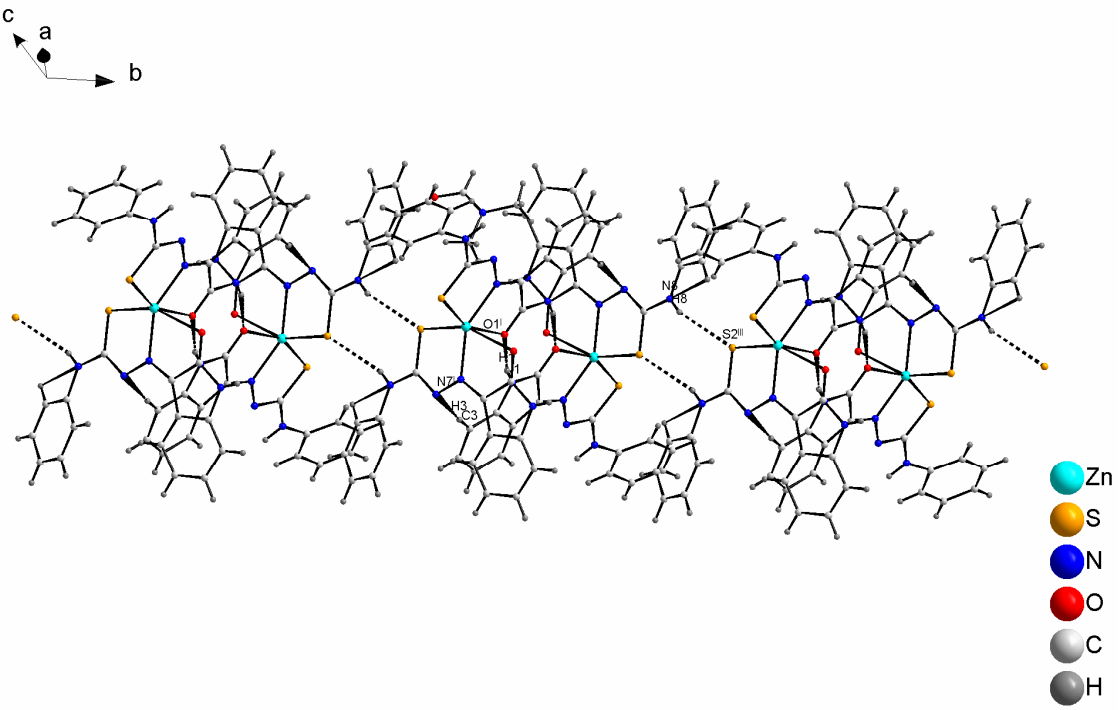


Figura 50- Representação da cadeia unidimensional formada por interações de hidrogênio do tipo N8-H8···S2, [K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de simetria III: -x+1,-y+1,-z

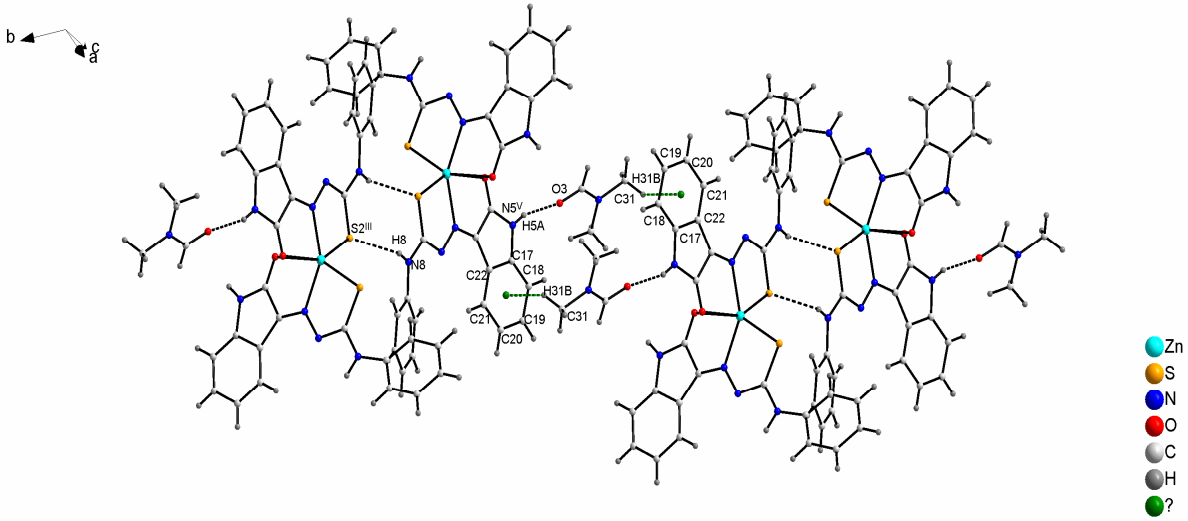


Figura 51- Representação da cadeia unidimensional com ligações de hidrogênio que decorrem de (N5-H5···$O3_{DMF}$ e C31-H31B···C_{ar}), [K. Brandenburg, DIAMOND]. Operador de simetria V: -x+1,-y,-z+1

A polimerização deste complexo de zinco através de interações de hidrogênio, não só possibilita a estabilização da estrutura, mas também sugere pesquisas mais aprofundadas com

respeito às propriedades químicas e farmacológicas do composto. Uma vez que, o zinco é considerado um metal essencial para os seres vivos. Além do fato que, a maioria das moléculas protéicas possuem mecanismos para atuar através de ligações de hidrogênio.

6 – CONCLUSÃO

A partir dos objetivos propostos e expectativas criadas, no início deste trabalho pode-se concluir:

- a síntese, caracterização e elucidação de quatro estruturas inéditas incluindo três complexos formados por ligantes nitrogenados, derivados de tiossemicarbazonas, com os três metais do grupo 12 (zinco, cádmio e mercúrio) e ainda, a obtenção de uma estrutura inédita de ligante derivado de isatina e ρ-toluilsulfono-hidrazina;

- que a formação de complexos estáveis com estes metais sugere um novo campo de investigação para essa classe de ligantes, realçando sua capacidade quelante frente a metais tóxicos como “Hg” e “Cd” e essenciais como o “Zn”;

- que a obtenção de monocristais dos três complexos e do novo ligante permitiu a elucidação estrutural por difração de raios-X possibilitando assim, o estudo mais aprofundado destes compostos;

- que os três complexos e o novo ligante apresentam ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. No complexo de Hg(II) e no novo ligante as interações centrossimétricas permitem a associação das moléculas em unidades dímeras, essas também são observadas nos complexos de Zn(II) e Cd(II), sendo que nestes ocorre ligações de hidrogênio entre os dímeros o que permite a polimerização das estruturas;

- que a obtenção dos três complexos permite o melhor entendimento do modo de coordenação quelante dos ligantes investigados, auxiliando nos estudos de atividade biológica dessas moléculas.

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Ao presente trabalho, somam-se mais três amostras cristalinas de complexos formados com os metais (Zn(II), Ag(I),Co(II)) e ligantes tiossemicarbazonas derivados de isatina. Esses complexos foram identificados por ponto de fusão e caracterizados por espectroscopia de infravermelho, porém aguardam a análise por difração de raios-X em monocristal, que será determinante na comprovação de suas estruturas. A obtenção de um novo composto o isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), permite novas investigações no campo da química de coordenação com derivados de isatina e faz despertar o interesse em testes biológicos com esse composto, uma vez que, outros derivados de isatina possuem eficácia comprovada. Portanto, diante dessas perspectivas entende-se que o trabalho terá continuidade, sendo os estudos finais efetuados por outros alunos do grupo LCSI-FURG.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKINCHAN, N. T.; DROZDZEWSKI, M. P.; HOLZER, W. Syntheses and spectroscopic studies on zinco(II) and mercury (II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone. **Journal of Molecular Structure**,V. 641, p. 17 – 22, 2002.

- AFRASIABI, Z. et al. Nickel (II) complexes of naphthaquinone thiosemicarbazone and semicarbazone: Syntesis, structure, spectroscopy, and biological activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, V. 99, p. 1526-1531, 2005.

- 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, 1997.

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

- BERALDO, H. Semicarbazonas e Tiossemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, V. 27, p. 461- 471, 2004.

- BERMEJO, E. et al. Synthesis, characterization and antifungal activity of group 12 metal complexes of 2-acetylpyridine- ^{4}*N*-ethylthiosemicarbazone (H4EL) and 2-acetylpyridine-*N*-oxide- ^{4}*N*-ethylthiosemicarbazone (H4ELO). **Polyhedron**.V.18, p. 3695 – 3702, 1999.

- BERMEJO, E. et al. Preparation, Structural Characterization, and Antifungal Activities of Complexes of Group 12 Metals with 2-Acetylpyridine- and 2-Acetylpyridine- N-oxide-^{4}N-phenylthiosemicarbazones. **Z. Anorg. Allg. Chem**. V. 625, p. 961 – 968, 1999.

- BERMEJO, E. et al. Complexes of Group 12 Getal Dihalides with 2 – Acetylpyridine – N-oxide ^{4}N- methylthiosemicarbazone (H4MLO). The Crystal Structures and Organization of [Zn(H4MLO)X_2] (X= Br, I). **Z. Anorg. Allg. Chem.** V. 626, p. 878 – 884, 2000.

- BERMEJO, E. et al. Structural and Coordinative variability in zinc(II), cadmium(II), and Mercury(II) complexes of 2-pyridineformamide 3-hexamethyleneiminyl-thiosemicarbazone. **Z. Anorg. Allg. Chem.** V. 630, p. 1096-1109, 2004.

- BRESOLIN, L. **Dissertação de mestrado**. DQ-UFSM,1998.

- BRUKER AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2005, COSMO (Version 1.481), SAINT (Version 7.06°), SADARS (Version 2.10).

- CASAS, S.J. et al Reactions of diorganotin(IV) oxides with isatin 3- and 2-thiosemicarbazones and with isatin 2,3-bis(thiosemicarbazone): influence of diphenyldithiophosphinic acid (isatin = 1*H*-indole-2,3-dione). **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** --4056 – 4063, 2000.

- CASAS, J.S.; GARCIA-TASENDE, M. S.; SORDO, j. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 209, p.197 – 261, 2000.

- COLILLA, M. et al.Application of a Carbon Paste Electrode Modified with a Shiff Base Ligand to Mercury Speciation in Water. **Electroanalysis**, V.17, p. 933 – 939, 2005.

- COSTA, P. et al. **Substâncias Carboniladas e Derivados**. Bookman, Porto Alegre, 2003.

- FERRARI, M.B.et al.Preparation, characterization and X- ray structure of 1 – methylisatin 3- thiosemicarbazone copper, nickel and cobalt complexes. **Polyhedron.** V.21, p.2593 – 2599, 2002.

- K. Brandenburg, DIAMOND, 1997 – 2005, (Version 1.1a) Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

- KONSTANTINOVIC, S. S.; RADOVANOVIC, B. C.; KRKLJES, A. Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pd(II) complexes with isatin – β – thiosemicarbazone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 90, p. 525 – 531, 2007.

- LABISBAL, E. et al. Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3 – hexamethyleneiminylthiosemicarbazone prepared electrochemically. **Polyhedron,** V. 19, p. 1255 – 1262, 2000.

- LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª edição, Edgard Blücher, São Paulo, 1999.

- LOBANA, T. S. et al . Versatility of Thiosemicarbazones in the Construction of Monomers, Dimers and Hydrogen-Bonded Networks of Silver(I) Complexes. **Crystal Growth Design.** V. 8, p. 1203-1212, 2008.

- LOBANA, T.S.; REKHA; CASTIÑEIRAS, A. First discrete six – coordinate [Hg(N^4,N^3,S – pytsc)$_2$] Complex with a uninegative pyridine – 2 – carbaldehyde thiosemicarbazonate. **Inorganic Chemistry Communications.** V.8, p. 1094 – 1096, 2005.

- MALCOLM J. A., IVAN R. G., KOCH K.R., Synthesis and spectral studies of platinum complexes of para-substituted 4-phenylthiosemicarbazides. **Spectrochimica Acta**. V 53 p.1537- 1545, 1997.
- OFFIONG, E. O.; SANTE, M. Stereochemistry and antitumour activity of platinum metal complexes of 2-acetylpyridine thiosemicarbazones. **Transit. Met. Chem.** V.22, p.263-269, 1997.

- PERES, L. **Dissertação de mestrado**; DQ-FURG, 1998.

- PIRRUNG, M. C.et al. Combinatorial Optimization of Isatin -β- thiosemicarbazones as Anti-poxvirus Agents. **J. Med. Chem.** V.48, p.3045 – 3050, 2005.

- PRABHAKARAN, R. et al.Coordiantion behaviour of ferrocenylthiosemicarbazone in a novel hetero trinuclear nickel(II) complex: Synthesis, spectral, electrochemistry and X-ray crystallography. **Inorganica Chimica Acta.** V.361, p. 2547-2552, 2008.

- RICHARDSON, D. R. 2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones are Potent Iron Chelators and Antiproliferative Agents: Redox Activity, Iron Complexation and Characterization of their Antitumor Activity. **Journal. Med. Chem.** V. 52, p. 1459 – 1470, 2009.

- RODRÍGUEZ – ARGÜELLES, M. C. Transition – metal complexes of isatin- β – thiosemicarbazone. X- ray crystal structure of two nickel complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry.** V.73, p.7 – 15, 1999.

- RÔMULO, T. P. et al. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. Química Nova, V.28, p. 1030-1037, 2005.

- SAGDINC, S. 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.

- SAMUS, N. M.; TSAPKOV, V. I.; GULYA A. P.; Coordination Compounds of copper(II), nickel(II), cobalt(II) with β-thiosemicarbazones of isatin and N-methylisatin. **Russian Journal of General Chemistry**. V. 74, p. 1428 – 1432, 2002.

- SEBASTIAN, L. et al. N-methylisatin-beta-thiosemicarbazone derivate (SCH 16) is an inhibitor of Japanase encephalitis virus infection in vitro and in vivo. **Virology Journal**. May, 2008.

- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Trad. Ricardo Bicca de Alencastro, 7ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; **Química Inorgânica**. Trad. Maria Aparecida Gomes, 3ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2003.

- TORRES, L. E. et al Versatile Chelating Behavior of Benzil bis (thiosemicarbazone) in Zinc, Cadmium, and Nickel Complexes. **Inorganic Chemistry**, V. 43, p.5222-5230, 2004.

- VATSA, G.; SENGUPTA S. K.; PANDEY O. P. Synthesis, spectroscopic and toxicity studies of titanocene chelates of isatin-3-thiosemicarbazones. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, V.3 ,Nos. 3-4, 2005.

9 - ANEXOS

Anexo 1- Tabelas com dados de difração de raios-X em monocristais.

- Tabelas para o ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona).

Tabela 1 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, U(eq)($Å_2x10^{-4}$) do ligante (1). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(3)	1127(1)	10172(3)	3247(1)	39(1)
C(11)	5381(1)	3669(4)	1769(1)	57(1)
C(12)	5462(1)	5683(4)	1390(1)	53(1)
C(10)	4528(1)	2441(3)	1540(1)	49(1)
C(13)	4672(2)	6454(4)	764(1)	61(1)
C(14)	3819(1)	5253(3)	520(1)	54(1)
C(15)	6381(2)	7038(5)	1650(2)	76(1)
S(1)	2675(1)	1678(1)	601(1)	35(1)
N(3)	1836(1)	3473(2)	648(1)	35(1)
N(2)	1906(1)	4241(2)	1390(1)	32(1)
C(8)	820(1)	7533(3)	730(1)	30(1)
O(1)	660(1)	7184(2)	12(1)	38(1)
C(9)	3752(1)	3244(3)	918(1)	35(1)
N(1)	514(1)	9330(2)	1058(1)	33(1)
C(7)	1418(1)	6049(3)	1418(1)	29(1)
C(1)	863(1)	9203(2)	1901(1)	30(1)
O(3)	2400(1)	1214(2)	-235(1)	51(1)
C(5)	1771(1)	6607(3)	2951(1)	35(1)
C(2)	736(1)	10743(3)	2440(1)	35(1)
C(6)	1394(1)	7169(2)	2143(1)	30(1)
C(4)	1621(1)	8121(3)	3497(1)	40(1)
O(2)	2754(1)	-145(2)	1155(1)	48(1)

Tabela 2. Comprimentos e ângulos de ligação para o ligante(1). desvio padrão entre parenteses.

C(3)-C(4)	1.385(2)
C(3)-C(2)	1.389(2)
C(11)-C(12)	1.373(3)
C(11)-C(10)	1.387(3)
C(12)-C(13)	1.382(3)
C(12)-C(15)	1.505(3)
C(10)-C(9)	1.373(2)
C(13)-C(14)	1.380(3)
C(14)-C(9)	1.383(2)
S(1)-O(2)	1.4216(12)
S(1)-O(3)	1.4246(12)
S(1)-N(3)	1.6491(14)
S(1)-C(9)	1.7562(15)
N(3)-N(2)	1.3639(17)
N(2)-C(7)	1.2851(18)
C(8)-O(1)	1.2333(17)
C(8)-N(1)	1.3470(19)
C(8)-C(7)	1.5059(19)
N(1)-C(1)	1.4101(18)
C(7)-C(6)	1.457(2)
C(1)-C(2)	1.371(2)
C(1)-C(6)	1.3991(19)
C(5)-C(4)	1.384(2)
C(5)-C(6)	1.3881(19)
C(4)-C(3)-C(2)	121.40(15)
C(12)-C(11)-C(10)	121.27(18)
C(11)-C(12)-C(13)	118.31(17)
C(11)-C(12)-C(15)	121.2(2)
C(13)-C(12)-C(15)	120.5(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.40(18)
C(14)-C(13)-C(12)	121.55(19)
C(13)-C(14)-C(9)	119.00(18)

O(2)-S(1)-O(3)	120.65(8)
O(2)-S(1)-N(3)	108.23(7)
O(3)-S(1)-N(3)	102.97(7)
O(2)-S(1)-C(9)	108.31(8)
O(3)-S(1)-C(9)	109.33(8)
N(3)-S(1)-C(9)	106.44(7)
N(2)-N(3)-S(1)	116.82(10)
C(7)-N(2)-N(3)	116.73(12)
O(1)-C(8)-N(1)	127.08(13)
O(1)-C(8)-C(7)	126.54(14)
N(1)-C(8)-C(7)	106.37(12)
C(10)-C(9)-C(14)	120.47(16)
C(10)-C(9)-S(1)	120.20(13)
C(14)-C(9)-S(1)	119.30(13)
C(8)-N(1)-C(1)	111.47(12)
N(2)-C(7)-C(6)	125.83(13)
N(2)-C(7)-C(8)	127.96(13)
C(6)-C(7)-C(8)	106.07(12)
C(2)-C(1)-C(6)	122.20(13)
C(2)-C(1)-N(1)	128.49(13)
C(6)-C(1)-N(1)	109.31(12)
C(4)-C(5)-C(6)	118.31(14)
C(1)-C(2)-C(3)	117.32(14)
C(5)-C(6)-C(1)	119.78(13)
C(5)-C(6)-C(7)	133.53(13)
C(1)-C(6)-C(7)	106.69(12)
C(5)-C(4)-C(3)	120.90(14)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

Tabela 3. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($Å^2x10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo (ou ligante se for o caso)(1). Os parâmetros Uij correspondem à expressão $-2\pi\ 2[h2(a^*)2U_{11}+...+2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.Desvio padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(3)	42(1)	40(1)	37(1)	-6(1)	13(1)	0(1)
C(11)	39(1)	67(1)	55(1)	-7(1)	6(1)	-2(1)
C(12)	40(1)	59(1)	63(1)	-23(1)	23(1)	-11(1)
C(10)	45(1)	51(1)	47(1)	4(1)	11(1)	-2(1)
C(13)	56(1)	48(1)	79(2)	4(1)	25(1)	-13(1)
C(14)	42(1)	49(1)	64(1)	9(1)	10(1)	-4(1)
C(15)	50(1)	85(2)	96(2)	-31(1)	30(1)	-27(1)
S(1)	34(1)	31(1)	42(1)	-6(1)	15(1)	-1(1)
N(3)	35(1)	36(1)	34(1)	1(1)	12(1)	6(1)
N(2)	33(1)	30(1)	33(1)	2(1)	13(1)	3(1)
C(8)	28(1)	31(1)	31(1)	7(1)	10(1)	1(1)
O(1)	42(1)	42(1)	29(1)	5(1)	11(1)	5(1)
C(9)	32(1)	33(1)	41(1)	-6(1)	16(1)	-1(1)
N(1)	36(1)	31(1)	31(1)	9(1)	11(1)	8(1)
C(7)	28(1)	29(1)	30(1)	6(1)	10(1)	1(1)
C(1)	29(1)	28(1)	32(1)	5(1)	11(1)	1(1)
O(3)	51(1)	56(1)	47(1)	-22(1)	18(1)	-7(1)
C(5)	34(1)	37(1)	32(1)	6(1)	8(1)	7(1)
C(2)	36(1)	29(1)	40(1)	2(1)	13(1)	4(1)
C(6)	29(1)	30(1)	31(1)	4(1)	11(1)	3(1)
C(4)	40(1)	46(1)	29(1)	1(1)	7(1)	2(1)
O(2)	45(1)	34(1)	69(1)	8(1)	24(1)	3(1)

Tabela 4. Coordenadas atômicas ($x10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, U(eq)($Å^2x10^{-3}$) do ligante (1). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1057	11189	3627	47
H(11)	5907	3117	2187	68
H(10)	4482	1087	1806	59
H(13)	4717	7815	501	73
H(14)	3296	5786	94	65
H(15A)	6297	8452	1899	114
H(15B)	6554	7386	1191	114
H(15C)	6880	6141	2025	114
H(3)	1550(15)	4310(40)	255(12)	58(6)
H(1)	168(14)	10410(40)	778(12)	54(6)
H(5)	2115	5247	3120	42
H(2)	400	12115	2272	42
H(4)	1855	7756	4040	48

- Tabelas para o complexo de [bis (2-acetilpiridina-N^4-benziltiossemicarbazona-N,N,S)Cd(II)], (1).

Tabela 1 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, U(eq)($Å_2x10^{-4}$) do complexo (1). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	2262(1)	2085(1)	4312(1)	33(1)
S(1)	475(1)	3413(1)	4586(1)	39(1)
S(2)	1113(1)	732(1)	1983(1)	43(1)
C(1)	2081(3)	378(2)	5480(2)	36(1)
C(5)	3029(4)	-430(3)	3971(3)	54(1)
C(2)	1986(3)	-639(3)	5584(3)	47(1)
C(3)	2434(4)	-1566(3)	4842(3)	58(1)
C(4)	2973(4)	-1466(3)	4036(3)	63(1)
C(8)	831(3)	3846(2)	6116(2)	32(1)
C(6)	1612(3)	1414(2)	6253(2)	33(1)
C(9)	829(3)	5626(2)	8007(2)	36(1)
C(10)	616(3)	6756(2)	8374(3)	44(1)
C(14)	1170(4)	5243(3)	8845(3)	53(1)
C(7)	1280(4)	1484(3)	7319(3)	56(1)
C(12)	1049(4)	7098(3)	10385(3)	53(1)
C(11)	712(4)	7480(3)	9551(3)	52(1)
C(13)	1272(4)	5987(3)	10024(3)	62(1)
N(2)	1521(2)	2201(2)	5921(2)	33(1)
N(4)	634(3)	4941(2)	6766(2)	40(1)
N(3)	1190(2)	3218(2)	6637(2)	35(1)
N(1)	2591(3)	473(2)	4668(2)	40(1)
C(21)	2506(3)	1294(2)	1647(2)	34(1)
C(20)	5235(3)	3366(2)	4312(2)	34(1)
C(15)	5532(3)	3897(2)	5638(2)	34(1)
C(22)	3273(3)	928(3)	-112(2)	41(1)
C(23)	3292(4)	-92(3)	-1100(3)	51(1)

C(16)	6780(3)	4786(3)	6490(3)	50(1)
C(27)	4216(4)	1993(3)	277(3)	58(1)
C(19)	4772(3)	3928(3)	7152(3)	49(1)
C(18)	6001(4)	4812(3)	8044(3)	60(1)
C(17)	7008(4)	5246(3)	7719(3)	65(1)
C(24)	4254(4)	-36(4)	-1664(3)	69(1)
C(26)	5182(4)	2042(4)	-292(3)	79(1)
C(25)	5197(5)	1019(5)	-1263(4)	84(1)
N(6)	3994(2)	2590(2)	3599(2)	33(1)
N(5)	4531(2)	3474(2)	5971(2)	39(1)
N(7)	3729(2)	2108(2)	2384(2)	38(1)
N(8)	2267(3)	796(2)	430(2)	43(1)
C(28)	6344(3)	3736(3)	3881(3)	48(1)

Tabela 2. Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo(1). Desvio padrão entre parenteses.

Cd(1)-N(6)	2.325(2)
Cd(1)-N(2)	2.371(2)
Cd(1)-N(1)	2.379(2)
Cd(1)-N(5)	2.449(2)
Cd(1)-S(1)	2.5781(7)
Cd(1)-S(2)	2.5810(7)
S(1)-C(8)	1.750(2)
S(2)-C(21)	1.737(3)
C(1)-N(1)	1.345(3)
C(1)-C(2)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.493(3)
C(5)-N(1)	1.331(3)
C(5)-C(4)	1.384(4)
C(2)-C(3)	1.379(4)
C(3)-C(4)	1.357(5)
C(8)-N(3)	1.302(3)
C(8)-N(4)	1.364(3)
C(6)-N(2)	1.283(3)
C(6)-C(7)	1.494(4)
C(9)-C(14)	1.380(4)
C(9)-C(10)	1.388(4)
C(9)-N(4)	1.413(3)
C(10)-C(11)	1.379(4)
C(14)-C(13)	1.383(4)
C(12)-C(11)	1.374(4)
C(12)-C(13)	1.369(4)
N(2)-N(3)	1.375(3)
C(21)-N(7)	1.300(3)
C(21)-N(8)	1.371(3)
C(20)-N(6)	1.289(3)
C(20)-C(15)	1.489(4)
C(20)-C(28)	1.489(4)
C(15)-N(5)	1.342(3)
C(15)-C(16)	1.377(4)
C(22)-C(27)	1.371(4)

C(22)-C(23)	1.390(4)
C(22)-N(8)	1.407(4)
C(23)-C(24)	1.367(5)
C(16)-C(17)	1.393(4)
C(27)-C(26)	1.373(5)
C(19)-N(5)	1.332(3)
C(19)-C(18)	1.375(4)
C(18)-C(17)	1.346(5)
C(24)-C(25)	1.357(6)
C(26)-C(25)	1.380(6)
N(6)-N(7)	1.366(3)

N(6)-Cd(1)-N(2)	151.32(8)
N(6)-Cd(1)-N(1)	111.84(7)
N(2)-Cd(1)-N(1)	67.84(7)
N(6)-Cd(1)-N(5)	67.97(7)
N(2)-Cd(1)-N(5)	83.36(8)
N(1)-Cd(1)-N(5)	94.07(8)
N(6)-Cd(1)-S(1)	113.51(5)
N(2)-Cd(1)-S(1)	71.92(5)
N(1)-Cd(1)-S(1)	134.63(6)
N(5)-Cd(1)-S(1)	101.35(6)
N(6)-Cd(1)-S(2)	75.62(5)
N(2)-Cd(1)-S(2)	132.67(6)
N(1)-Cd(1)-S(2)	93.66(6)
N(5)-Cd(1)-S(2)	143.06(6)
S(1)-Cd(1)-S(2)	98.55(2)
C(8)-S(1)-Cd(1)	95.22(8)
C(21)-S(2)-Cd(1)	96.74(9)
N(1)-C(1)-C(2)	121.4(3)
N(1)-C(1)-C(6)	116.8(2)
C(2)-C(1)-C(6)	121.8(3)
N(1)-C(5)-C(4)	123.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	118.3(3)
N(3)-C(8)-N(4)	119.9(2)
N(3)-C(8)-S(1)	126.64(19)

N(4)-C(8)-S(1)	113.41(18)
N(2)-C(6)-C(1)	115.0(2)
N(2)-C(6)-C(7)	124.4(2)
C(1)-C(6)-C(7)	120.6(2)
C(14)-C(9)-C(10)	119.1(2)
C(14)-C(9)-N(4)	125.1(2)
C(10)-C(9)-N(4)	115.8(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.7(3)
C(13)-C(14)-C(9)	119.3(3)
C(11)-C(12)-C(13)	119.0(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.7(3)
C(6)-N(2)-N(3)	118.1(2)
C(6)-N(2)-Cd(1)	121.69(16)
N(3)-N(2)-Cd(1)	119.49(15)
C(8)-N(4)-C(9)	131.8(2)
C(8)-N(3)-N(2)	113.6(2)
C(5)-N(1)-C(1)	118.4(2)
C(5)-N(1)-Cd(1)	123.0(2)
C(1)-N(1)-Cd(1)	117.68(16)
N(7)-C(21)-N(8)	116.4(2)
N(7)-C(21)-S(2)	129.1(2)
N(8)-C(21)-S(2)	114.6(2)
N(6)-C(20)-C(15)	116.1(2)
N(6)-C(20)-C(28)	123.9(2)
C(15)-C(20)-C(28)	120.0(2)
N(5)-C(15)-C(16)	121.3(3)
N(5)-C(15)-C(20)	117.2(2)
C(16)-C(15)-C(20)	121.5(3)
C(27)-C(22)-C(23)	119.1(3)
C(27)-C(22)-N(8)	123.8(3)
C(23)-C(22)-N(8)	117.1(3)
C(24)-C(23)-C(22)	120.5(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.2(3)
C(22)-C(27)-C(26)	120.1(3)
N(5)-C(19)-C(18)	122.9(3)
C(17)-C(18)-C(19)	119.0(3)
C(18)-C(17)-C(16)	119.2(3)

C(25)-C(24)-C(23)	120.1(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.0(4)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(3)
C(20)-N(6)-N(7)	115.7(2)
C(20)-N(6)-Cd(1)	122.73(17)
N(7)-N(6)-Cd(1)	121.52(15)
C(19)-N(5)-C(15)	118.5(2)
C(19)-N(5)-Cd(1)	125.5(2)
C(15)-N(5)-Cd(1)	115.52(17)
C(21)-N(7)-N(6)	116.8(2)
C(21)-N(8)-C(22)	127.5(2)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes:

Tabela 3. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($Å^2x10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo(1). Os parâmetros Uij correspondem à expressão $-2\pi 2[h_2(a^*)2U_{11}+...+2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.Desvio padrão entre parênteses.

Cd(1)	36(1)	33(1)	32(1)	16(1)	16(1)	9(1)
S(1)	51(1)	41(1)	32(1)	20(1)	18(1)	23(1)
S(2)	42(1)	44(1)	31(1)	11(1)	14(1)	-3(1)
C(1)	36(1)	35(1)	35(1)	19(1)	8(1)	10(1)
C(5)	71(2)	51(2)	53(2)	27(2)	32(2)	30(2)
C(2)	53(2)	42(2)	53(2)	30(2)	16(2)	16(1)
C(3)	69(2)	42(2)	67(2)	33(2)	16(2)	23(2)
C(4)	74(2)	46(2)	66(2)	23(2)	26(2)	34(2)
C(8)	35(1)	36(1)	32(1)	20(1)	16(1)	14(1)
C(6)	33(1)	37(1)	36(1)	22(1)	13(1)	12(1)
C(9)	39(2)	39(1)	32(1)	17(1)	16(1)	14(1)
C(10)	55(2)	38(2)	40(2)	19(1)	17(1)	14(1)
C(14)	82(2)	49(2)	43(2)	26(2)	31(2)	33(2)
C(7)	79(2)	61(2)	56(2)	42(2)	39(2)	33(2)
C(12)	60(2)	54(2)	33(2)	12(2)	20(2)	11(2)
C(11)	62(2)	37(2)	44(2)	9(1)	20(2)	12(1)
C(13)	89(3)	68(2)	39(2)	31(2)	28(2)	26(2)
N(2)	37(1)	30(1)	34(1)	17(1)	16(1)	13(1)
N(4)	57(2)	39(1)	36(1)	22(1)	22(1)	25(1)
N(3)	45(1)	37(1)	30(1)	18(1)	19(1)	17(1)
N(1)	48(1)	36(1)	44(1)	22(1)	23(1)	16(1)
C(21)	37(1)	36(1)	30(1)	16(1)	14(1)	11(1)
C(20)	31(1)	32(1)	36(1)	16(1)	11(1)	10(1)
C(15)	29(1)	32(1)	39(1)	16(1)	8(1)	10(1)
C(22)	38(2)	54(2)	31(1)	20(1)	15(1)	15(1)
C(23)	57(2)	61(2)	37(2)	23(2)	18(1)	24(2)
C(16)	34(2)	51(2)	47(2)	15(2)	9(1)	2(1)
C(27)	67(2)	59(2)	41(2)	19(2)	26(2)	4(2)
C(19)	48(2)	53(2)	37(2)	19(1)	11(1)	7(1)
C(18)	51(2)	70(2)	36(2)	14(2)	6(2)	7(2)
C(17)	42(2)	69(2)	41(2)	8(2)	-1(1)	-6(2)
C(24)	62(2)	104(3)	44(2)	29(2)	28(2)	42(2)
C(26)	66(3)	97(3)	59(2)	33(2)	25(2)	-12(2)

C(25)	63(3)	143(4)	52(2)	45(3)	34(2)	25(3)
N(6)	31(1)	35(1)	32(1)	15(1)	13(1)	8(1)
N(5)	36(1)	41(1)	34(1)	17(1)	9(1)	6(1)
N(7)	33(1)	48(1)	34(1)	20(1)	16(1)	5(1)
N(8)	40(1)	46(1)	32(1)	12(1)	14(1)	1(1)
C(28)	38(2)	53(2)	53(2)	27(2)	17(1)	5(1)

Tabela 4. Coordenadas atômicas ($x10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, U(eq)($Å^2x10^{-3}$) do ligante (1). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	3391	-362	3416	65
H(2)	1624	-696	6144	57
H(3)	2366	-2259	4891	70
H(4)	3298	-2076	3540	75
H(10)	407	7027	7819	53
H(14)	1328	4493	8617	64
H(7A)	2149	1537	7908	83
H(7B)	538	784	7055	83
H(7C)	934	2176	7675	83
H(12)	1124	7586	11181	63
H(11)	547	8229	9779	63
H(13)	1498	5726	10586	74
H(3A)	1218	3420	7361	42
H(23)	2648	-816	-1378	61
H(16)	7463	5076	6249	59
H(27)	4202	2684	929	70
H(19)	4081	3635	7384	59
H(18)	6133	5107	8859	72
H(17)	7844	5845	8307	77
H(24)	4262	-723	-2322	83
H(26)	5827	2765	-20	94
H(25)	5857	1053	-1643	101
H(7)	4342	2333	2118	46
H(28A)	6048	3233	3016	72
H(28B)	7275	3665	4274	72
H(28C)	6422	4548	4068	72
H(1)	410(30)	5320(20)	6390(20)	37(8)
H(29)	1550(30)	250(20)	0(30)	42(9)

- Tabelas para o complexo de [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S)Hg(II)], (2).

Tabela 1 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, U(eq)($Å_2x10^{-4}$) do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4947(3)	3364(2)	3874(2)	42(1)
C(2)	774(3)	3116(2)	1267(2)	39(1)
C(11)	6607(3)	3279(2)	4949(2)	46(1)
C(12)	6719(3)	3904(3)	5488(3)	58(1)
C(13)	7425(4)	3464(3)	6287(3)	71(1)
C(14)	8008(4)	2420(3)	6546(3)	70(1)
C(15)	7882(3)	1795(3)	6027(3)	71(1)
C(16)	7197(3)	2231(3)	5219(3)	59(1)
C(21)	3302(3)	395(2)	5971(2)	40(1)
C(22)	2360(3)	-438(2)	6355(2)	44(1)
C(23)	2494(3)	-1350(2)	7208(2)	57(1)
C(24)	3575(3)	-1430(2)	7690(2)	61(1)
C(25)	4495(3)	-619(2)	7331(2)	58(1)
C(26)	4377(3)	303(2)	6462(2)	46(1)
C(31)	2906(2)	1182(2)	5038(2)	39(1)
C(32)	1660(3)	770(2)	4904(2)	44(1)
C(41)	-902(3)	3218(2)	158(2)	40(1)
C(42)	-1012(4)	2761(3)	-506(3)	71(1)
C(43)	-2243(5)	3013(3)	-894(3)	83(1)
C(44)	-3325(4)	3740(3)	-657(3)	67(1)
C(45)	-3182(4)	4197(3)	-18(4)	96(1)
C(46)	-1977(4)	3943(3)	393(3)	86(1)
C(51)	-1497(2)	5514(2)	2549(2)	36(1)
C(52)	-1715(3)	6073(2)	3229(2)	42(1)
C(53)	-2725(3)	6951(2)	3197(2)	57(1)
C(54)	-3544(3)	7265(2)	2469(2)	59(1)

C(55)	-3340(3)	6737(2)	1786(2)	55(1)
C(56)	-2325(3)	5856(2)	1818(2)	45(1)
C(61)	-347(2)	4657(2)	2808(2)	37(1)
C(62)	41(3)	4737(2)	3711(2)	42(1)
N(11)	5945(3)	3760(2)	4103(2)	54(1)
N(12)	4466(2)	2430(2)	4571(2)	39(1)
N(13)	3400(2)	2085(2)	4365(2)	37(1)
N(21)	359(2)	2885(2)	553(2)	45(1)
N(22)	-80(2)	3806(2)	1678(2)	37(1)
N(23)	357(2)	3921(2)	2439(2)	37(1)
N(33)	1382(3)	-172(2)	5723(2)	49(1)
N(63)	-774(2)	5606(2)	3890(2)	48(1)
O(11)	1015(2)	1201(2)	4211(2)	55(1)
O(21)	901(2)	4124(2)	4203(2)	56(1)
S(11)	4483(1)	4174(1)	2724(1)	59(1)
S(21)	2435(1)	2416(1)	1484(1)	70(1)
Hg	2723(1)	3070(1)	2754(1)	51(1)
C(4)	-1260(11)	-178(7)	612(15)	286(11)
C(5)	20(20)	-143(7)	1017(8)	257(8)
O(31)	2000(30)	115(10)	269(15)	618(19)

Tabela 2. Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo(2). Desvio padrão entre parenteses.

C(1)-N(12)	1.326(3)
C(1)-N(11)	1.358(3)
C(1)-S(11)	1.722(3)
C(2)-N(22)	1.318(3)
C(2)-N(21)	1.362(3)
C(2)-S(21)	1.741(2)
C(11)-C(16)	1.374(4)
C(11)-C(12)	1.389(4)
C(11)-N(11)	1.412(3)
C(12)-C(13)	1.383(4)
C(13)-C(14)	1.366(5)
C(14)-C(15)	1.372(5)
C(15)-C(16)	1.380(4)
C(21)-C(26)	1.381(3)
C(21)-C(22)	1.412(3)
C(21)-C(31)	1.451(3)
C(22)-C(23)	1.374(4)
C(22)-N(33)	1.404(3)
C(23)-C(24)	1.380(4)
C(24)-C(25)	1.380(4)
C(25)-C(26)	1.391(4)
C(31)-N(13)	1.292(3)
C(31)-C(32)	1.505(3)
C(32)-O(11)	1.223(3)
C(32)-N(33)	1.356(4)
C(41)-C(46)	1.342(4)
C(41)-C(42)	1.362(4)
C(41)-N(21)	1.415(3)
C(42)-C(43)	1.387(4)
C(43)-C(44)	1.348(5)
C(44)-C(45)	1.343(5)
C(45)-C(46)	1.383(4)
C(51)-C(56)	1.391(3)
C(51)-C(52)	1.404(3)
C(51)-C(61)	1.459(3)

C(52)-C(53)	1.378(4)
C(52)-N(63)	1.396(3)
C(53)-C(54)	1.386(4)
C(54)-C(55)	1.375(4)
C(55)-C(56)	1.385(4)
C(61)-N(23)	1.292(3)
C(61)-C(62)	1.500(3)
C(62)-O(21)	1.227(3)
C(62)-N(63)	1.353(3)
N(12)-N(13)	1.354(2)
N(13)-Hg	2.389(2)
N(22)-N(23)	1.355(2)
N(23)-Hg	2.4298(19)
S(11)-Hg	2.4465(7)
S(21)-Hg	2.4211(7)
C(4)-C(5)	1.532(17)
C(5)-O(31)	1.89(3)

N(12)-C(1)-N(11)	115.7(2)
N(12)-C(1)-S(11)	130.03(18)
N(11)-C(1)-S(11)	114.27(19)
N(22)-C(2)-N(21)	118.5(2)
N(22)-C(2)-S(21)	129.78(18)
N(21)-C(2)-S(21)	111.68(18)
C(16)-C(11)-C(12)	119.5(3)
C(16)-C(11)-N(11)	121.7(3)
C(12)-C(11)-N(11)	118.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.7(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	119.9(3)
C(11)-C(16)-C(15)	120.4(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.8(2)
C(26)-C(21)-C(31)	134.1(2)
C(22)-C(21)-C(31)	106.1(2)
C(23)-C(22)-N(33)	129.2(2)
C(23)-C(22)-C(21)	121.4(2)
N(33)-C(22)-C(21)	109.4(2)

C(22)-C(23)-C(24)	118.1(3)
C(25)-C(24)-C(23)	121.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)	121.0(3)
C(21)-C(26)-C(25)	118.4(2)
N(13)-C(31)-C(21)	133.6(2)
N(13)-C(31)-C(32)	119.4(2)
C(21)-C(31)-C(32)	107.1(2)
O(11)-C(32)-N(33)	127.1(2)
O(11)-C(32)-C(31)	127.3(2)
N(33)-C(32)-C(31)	105.7(2)
C(46)-C(41)-C(42)	118.7(3)
C(46)-C(41)-N(21)	124.6(2)
C(42)-C(41)-N(21)	116.7(2)
C(41)-C(42)-C(43)	120.2(3)
C(44)-C(43)-C(42)	121.1(3)
C(45)-C(44)-C(43)	117.8(3)
C(44)-C(45)-C(46)	122.1(3)
C(41)-C(46)-C(45)	120.1(3)
C(56)-C(51)-C(52)	119.0(2)
C(56)-C(51)-C(61)	134.9(2)
C(52)-C(51)-C(61)	106.2(2)
C(53)-C(52)-N(63)	128.1(2)
C(53)-C(52)-C(51)	122.1(2)
N(63)-C(52)-C(51)	109.8(2)
C(52)-C(53)-C(54)	117.6(3)
C(55)-C(54)-C(53)	121.4(3)
C(54)-C(55)-C(56)	121.0(3)
C(55)-C(56)-C(51)	118.9(2)
N(23)-C(61)-C(51)	135.3(2)
N(23)-C(61)-C(62)	118.4(2)
C(51)-C(61)-C(62)	106.3(2)
O(21)-C(62)-N(63)	126.8(2)
O(21)-C(62)-C(61)	126.9(2)
N(63)-C(62)-C(61)	106.3(2)
C(1)-N(11)-C(11)	128.7(2)
C(1)-N(12)-N(13)	114.77(19)
C(31)-N(13)-N(12)	115.84(19)
C(31)-N(13)-Hg	124.75(15)

N(12)-N(13)-Hg	119.18(14)
C(2)-N(21)-C(41)	132.3(2)
C(2)-N(22)-N(23)	114.39(19)
C(61)-N(23)-N(22)	117.70(19)
C(61)-N(23)-Hg	121.66(14)
N(22)-N(23)-Hg	118.98(14)
C(32)-N(33)-C(22)	111.8(2)
C(62)-N(63)-C(52)	111.4(2)
C(1)-S(11)-Hg	98.93(8)
C(2)-S(21)-Hg	100.07(8)
N(13)-Hg-S(21)	129.17(5)
N(13)-Hg-N(23)	130.32(6)
S(21)-Hg-N(23)	76.27(5)
N(13)-Hg-S(11)	76.79(5)
S(21)-Hg-S(11)	133.79(3)
N(23)-Hg-S(11)	118.72(5)
C(4)-C(5)-O(31)	129.0(10)

Transformações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes:

Tabela 3. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($Å^2x10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo(2). Os parâmetros Uij correspondem à expressão $-2\pi^2[h_2(a^*)^2U_{11}+...+2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.Desvio padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	38(1)	49(2)	43(1)	-17(1)	-13(1)	-7(1)
C(2)	43(1)	49(2)	33(1)	-18(1)	-14(1)	-5(1)
C(11)	39(1)	56(2)	47(2)	-14(1)	-16(1)	-14(1)
C(12)	60(2)	55(2)	70(2)	-23(2)	-27(2)	-13(1)
C(13)	80(2)	79(2)	76(2)	-34(2)	-38(2)	-16(2)
C(14)	68(2)	91(3)	66(2)	-28(2)	-40(2)	0(2)
C(15)	65(2)	77(2)	86(2)	-39(2)	-40(2)	15(2)
C(16)	49(2)	74(2)	71(2)	-40(2)	-27(2)	6(1)
C(21)	42(1)	38(1)	41(1)	-17(1)	-14(1)	0(1)
C(22)	48(1)	42(2)	46(2)	-18(1)	-14(1)	-2(1)
C(23)	65(2)	47(2)	55(2)	-14(2)	-14(2)	-8(1)
C(24)	74(2)	51(2)	49(2)	-8(1)	-21(2)	4(2)
C(25)	59(2)	64(2)	57(2)	-22(2)	-30(1)	8(1)
C(26)	48(1)	47(2)	48(2)	-19(1)	-19(1)	1(1)
C(31)	36(1)	39(1)	47(2)	-20(1)	-13(1)	-3(1)
C(32)	44(1)	44(2)	51(2)	-20(1)	-16(1)	-5(1)
C(41)	54(1)	40(1)	32(1)	-13(1)	-19(1)	-7(1)
C(42)	88(2)	81(2)	77(2)	-52(2)	-48(2)	17(2)
C(43)	115(3)	88(3)	86(3)	-48(2)	-65(2)	2(2)
C(44)	80(2)	68(2)	65(2)	-14(2)	-49(2)	-4(2)
C(45)	98(3)	110(3)	133(4)	-80(3)	-88(3)	49(2)
C(46)	94(2)	98(3)	123(3)	-83(3)	-78(2)	41(2)
C(51)	40(1)	38(1)	33(1)	-14(1)	-9(1)	-9(1)
C(52)	47(1)	47(2)	36(1)	-18(1)	-10(1)	-6(1)
C(53)	70(2)	54(2)	54(2)	-31(2)	-16(2)	4(1)
C(54)	63(2)	55(2)	62(2)	-25(2)	-24(2)	11(1)
C(55)	58(2)	56(2)	57(2)	-17(2)	-31(1)	3(1)
C(56)	52(1)	48(2)	44(2)	-20(1)	-18(1)	-5(1)
C(61)	41(1)	46(1)	31(1)	-17(1)	-11(1)	-8(1)
C(62)	48(1)	51(2)	36(1)	-22(1)	-13(1)	-7(1)
N(11)	60(1)	54(2)	51(2)	-4(1)	-27(1)	-25(1)
N(12)	36(1)	46(1)	40(1)	-17(1)	-14(1)	-8(1)

N(13)	37(1)	39(1)	42(1)	-17(1)	-15(1)	-3(1)
N(21)	51(1)	55(1)	44(1)	-32(1)	-20(1)	8(1)
N(22)	42(1)	45(1)	34(1)	-21(1)	-15(1)	-2(1)
N(23)	42(1)	46(1)	32(1)	-19(1)	-14(1)	-5(1)
N(33)	51(1)	45(1)	56(2)	-14(1)	-20(1)	-15(1)
N(63)	59(1)	58(2)	45(1)	-33(1)	-22(1)	2(1)
O(11)	57(1)	55(1)	61(1)	-10(1)	-31(1)	-15(1)
O(21)	61(1)	74(1)	51(1)	-36(1)	-31(1)	10(1)
S(11)	67(1)	60(1)	49(1)	0(1)	-30(1)	-23(1)
S(21)	65(1)	96(1)	82(1)	-64(1)	-45(1)	32(1)
Hg	50(1)	63(1)	52(1)	-25(1)	-28(1)	0(1)
C(4)	128(6)	71(4)	530(30)	-89(10)	53(10)	14(4)
C(5)	412(19)	74(5)	167(8)	-45(5)	41(10)	59(9)
O(31)	1230(60)	131(7)	460(20)	-94(10)	-250(30)	72(19)

Tabela 4. Coordenadas atômicas ($x10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, U(eq)($Å^2x10^{-3}$) do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
H(12)	6321	4614	5312	69
H(13)	7503	3880	6649	85
H(14)	8494	2132	7077	84
H(15)	8258	1080	6219	85
H(16)	7134	1812	4856	71
H(23)	1874	-1897	7455	69
H(24)	3685	-2042	8267	73
H(25)	5206	-690	7676	70
H(26)	5007	844	6217	56
H(42)	-260	2278	-699	85
H(43)	-2323	2676	-1326	99
H(44)	-4142	3918	-927	80
H(45)	-3917	4700	154	116
H(46)	-1911	4275	833	103
H(53)	-2851	7319	3648	69
H(54)	-4248	7845	2441	71
H(55)	-3892	6975	1296	66
H(56)	-2199	5499	1358	54
H(1)	6040(30)	4390(20)	3750(20)	47(8)
H(2)	920(30)	2430(20)	330(20)	52(8)
H(3)	790(30)	-530(20)	5830(20)	47(8)
H(4)	-780(30)	5810(20)	4350(20)	43(7)
H(4A)	-2138	-303	1177	430
H(4B)	-1046	-748	339	430
H(4C)	-1400	496	65	430
H(5A)	76	-830	1583	309
H(5B)	-308	390	1349	309
H(31)	2457	107	669	927

- Tabelas para o complexo de [bis(isatina-3-N^4-benziltiossemicarbazona-N,S,O) Zn(II)], (3).

Tabela 1 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, U(eq)($Å_2x10^{-4}$) do complexo (3). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	2996(1)	2320(1)	779(1)	42(1)
S(1)	1315(1)	2900(1)	574(1)	48(1)
S(2)	4204(1)	3568(1)	227(1)	54(1)
N(3)	564(1)	362(2)	-1003(1)	39(1)
N(7)	5394(1)	4388(1)	2615(1)	38(1)
O(2)	2624(1)	1451(1)	2098(1)	49(1)
N(4)	-843(1)	1183(2)	-990(2)	46(1)
N(8)	6170(2)	5465(2)	1760(2)	53(1)
N(6)	4474(1)	3425(1)	2416(1)	35(1)
N(2)	1708(1)	559(1)	-570(1)	35(1)
C(8)	2048(2)	-394(2)	-978(2)	37(1)
N(1)	3499(2)	-1203(2)	-1056(2)	47(1)
O(1)	4080(1)	931(1)	327(1)	51(1)
N(5)	3836(2)	1872(2)	3954(2)	56(1)
C(23)	4541(2)	3132(2)	3256(2)	36(1)
C(7)	1492(2)	-1732(2)	-1847(2)	38(1)
C(22)	5400(2)	3584(2)	4444(2)	40(1)
C(16)	3534(2)	2053(2)	3003(2)	42(1)
C(3)	2209(2)	-3446(2)	-2592(2)	53(1)
C(10)	-1498(2)	1982(2)	-847(2)	46(1)
C(1)	3324(2)	-115(2)	-476(2)	41(1)
C(24)	5301(2)	4521(2)	1653(2)	40(1)
C(9)	323(2)	1427(2)	-513(2)	37(1)
C(21)	6469(2)	4591(2)	5192(2)	48(1)
C(6)	338(2)	-2547(2)	-2583(2)	48(1)
C(17)	4935(2)	2790(2)	4837(2)	49(1)
C(2)	2411(2)	-2200(2)	-1868(2)	41(1)
C(30)	8083(2)	6978(3)	2439(3)	73(1)

C(26)	7395(2)	6798(2)	3940(2)	59(1)
C(18)	5506(2)	2964(3)	5963(2)	69(1)
N(9)	7480(3)	1034(3)	4648(3)	101(1)
C(25)	7216(2)	6401(2)	2736(2)	51(1)
C(4)	1052(2)	-4245(2)	-3318(2)	63(1)
C(20)	7032(2)	4772(2)	6322(2)	61(1)
C(11)	-2677(2)	1454(3)	-1174(3)	65(1)
C(12)	-3388(3)	2157(3)	-1083(3)	82(1)
C(27)	8450(2)	7757(2)	4831(2)	73(1)
C(29)	9119(3)	7939(3)	3346(3)	96(1)
C(19)	6564(2)	3981(3)	6700(2)	69(1)
C(13)	-2936(3)	3388(3)	-687(3)	78(1)
C(5)	131(2)	-3808(2)	-3324(2)	63(1)
C(28)	9297(3)	8316(3)	4538(3)	89(1)
O(3)	7080(3)	-70(3)	5545(3)	155(1)
C(33)	7488(4)	901(4)	5585(4)	102(1)
C(15)	-1050(3)	3231(3)	-470(5)	138(2)
C(14)	-1787(3)	3913(3)	-389(5)	144(2)
C(31)	8001(5)	2254(4)	4784(5)	159(2)
C(32)	6954(6)	-29(6)	3454(5)	212(3)

Tabela 2. Comprimentos e ângulos de ligação para o complexo(3). Desvio padrão entre parenteses.

Zn(1)-N(2)	2.0915(15)
Zn(1)-N(6)	2.1044(14)
Zn(1)-S(1)	2.3698(6)
Zn(1)-S(2)	2.3805(6)
Zn(1)-O(1)	2.4069(14)
Zn(1)-O(2)	2.4816(14)
S(1)-C(9)	1.7043(18)
S(2)-C(24)	1.7269(19)
N(3)-N(2)	1.332(2)
N(3)-C(9)	1.356(2)
N(7)-C(24)	1.324(2)
N(7)-N(6)	1.350(2)
O(2)-C(16)	1.225(2)
N(4)-C(9)	1.350(2)
N(4)-C(10)	1.414(3)
N(8)-C(24)	1.348(3)
N(8)-C(25)	1.409(3)
N(6)-C(23)	1.296(2)
N(2)-C(8)	1.302(2)
C(8)-C(7)	1.446(3)
C(8)-C(1)	1.471(3)
N(1)-C(1)	1.351(3)
N(1)-C(2)	1.408(3)
O(1)-C(1)	1.239(2)
N(5)-C(16)	1.348(3)
N(5)-C(17)	1.406(3)
C(23)-C(22)	1.451(2)
C(23)-C(16)	1.480(3)
C(7)-C(6)	1.383(3)
C(7)-C(2)	1.404(3)
C(22)-C(17)	1.386(3)
C(22)-C(21)	1.389(3)
C(3)-C(2)	1.368(3)
C(3)-C(4)	1.379(3)
C(10)-C(11)	1.348(3)

C(10)-C(15)	1.361(4)
C(21)-C(20)	1.381(3)
C(6)-C(5)	1.384(3)
C(17)-C(18)	1.382(3)
C(30)-C(29)	1.383(4)
C(30)-C(25)	1.388(3)
C(26)-C(25)	1.379(3)
C(26)-C(27)	1.390(3)
C(18)-C(19)	1.384(4)
N(9)-C(33)	1.307(4)
N(9)-C(32)	1.419(6)
N(9)-C(31)	1.444(5)
C(4)-C(5)	1.382(3)
C(20)-C(19)	1.368(4)
C(11)-C(12)	1.379(4)
C(12)-C(13)	1.335(4)
C(27)-C(28)	1.357(4)
C(29)-C(28)	1.368(4)
C(13)-C(14)	1.320(5)
O(3)-C(33)	1.189(4)
C(15)-C(14)	1.387(5)

N(2)-Zn(1)-N(6)	149.75(6)
N(2)-Zn(1)-S(1)	80.79(4)
N(6)-Zn(1)-S(1)	119.45(4)
N(2)-Zn(1)-S(2)	119.72(4)
N(6)-Zn(1)-S(2)	80.26(4)
S(1)-Zn(1)-S(2)	101.80(2)
N(2)-Zn(1)-O(1)	75.71(5)
N(6)-Zn(1)-O(1)	82.71(5)
S(1)-Zn(1)-O(1)	156.47(4)
S(2)-Zn(1)-O(1)	89.06(4)
N(2)-Zn(1)-O(2)	81.65(5)
N(6)-Zn(1)-O(2)	74.40(5)
S(1)-Zn(1)-O(2)	96.05(4)
S(2)-Zn(1)-O(2)	153.91(4)
O(1)-Zn(1)-O(2)	81.73(5)
C(9)-S(1)-Zn(1)	96.01(7)

C(24)-S(2)-Zn(1)	95.68(7)
N(2)-N(3)-C(9)	113.19(15)
C(24)-N(7)-N(6)	113.09(15)
C(16)-O(2)-Zn(1)	103.85(12)
C(9)-N(4)-C(10)	132.01(18)
C(24)-N(8)-C(25)	132.4(2)
C(23)-N(6)-N(7)	117.82(15)
C(23)-N(6)-Zn(1)	118.69(12)
N(7)-N(6)-Zn(1)	123.38(11)
C(8)-N(2)-N(3)	118.82(15)
C(8)-N(2)-Zn(1)	117.71(12)
N(3)-N(2)-Zn(1)	123.44(12)
N(2)-C(8)-C(7)	136.61(17)
N(2)-C(8)-C(1)	116.29(16)
C(7)-C(8)-C(1)	107.10(16)
C(1)-N(1)-C(2)	110.43(16)
C(1)-O(1)-Zn(1)	104.77(12)
C(16)-N(5)-C(17)	110.95(19)
N(6)-C(23)-C(22)	136.01(18)
N(6)-C(23)-C(16)	116.77(16)
C(22)-C(23)-C(16)	107.20(16)
C(6)-C(7)-C(2)	119.52(18)
C(6)-C(7)-C(8)	134.51(18)
C(2)-C(7)-C(8)	105.97(16)
C(17)-C(22)-C(21)	119.91(18)
C(17)-C(22)-C(23)	105.82(17)
C(21)-C(22)-C(23)	134.22(19)
O(2)-C(16)-N(5)	128.0(2)
O(2)-C(16)-C(23)	125.97(18)
N(5)-C(16)-C(23)	106.06(17)
C(2)-C(3)-C(4)	117.3(2)
C(11)-C(10)-C(15)	116.7(2)
C(11)-C(10)-N(4)	117.7(2)
C(15)-C(10)-N(4)	125.5(2)
O(1)-C(1)-N(1)	127.50(18)
O(1)-C(1)-C(8)	125.47(18)
N(1)-C(1)-C(8)	107.03(16)
N(7)-C(24)-N(8)	117.78(17)

N(7)-C(24)-S(2)	127.03(15)
N(8)-C(24)-S(2)	115.13(15)
N(4)-C(9)-N(3)	111.01(16)
N(4)-C(9)-S(1)	122.46(15)
N(3)-C(9)-S(1)	126.53(14)
C(20)-C(21)-C(22)	118.1(2)
C(7)-C(6)-C(5)	118.4(2)
C(18)-C(17)-C(22)	122.0(2)
C(18)-C(17)-N(5)	128.1(2)
C(22)-C(17)-N(5)	109.87(18)
C(3)-C(2)-C(7)	122.26(19)
C(3)-C(2)-N(1)	128.35(19)
C(7)-C(2)-N(1)	109.38(17)
C(29)-C(30)-C(25)	120.1(3)
C(25)-C(26)-C(27)	119.2(2)
C(17)-C(18)-C(19)	117.2(2)
C(33)-N(9)-C(32)	120.6(4)
C(33)-N(9)-C(31)	121.7(4)
C(32)-N(9)-C(31)	117.7(4)
C(26)-C(25)-C(30)	119.4(2)
C(26)-C(25)-N(8)	124.1(2)
C(30)-C(25)-N(8)	116.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.6(2)
C(19)-C(20)-C(21)	121.5(2)
C(10)-C(11)-C(12)	121.7(3)
C(13)-C(12)-C(11)	121.1(3)
C(28)-C(27)-C(26)	121.2(3)
C(28)-C(29)-C(30)	120.1(3)
C(20)-C(19)-C(18)	121.4(2)
C(14)-C(13)-C(12)	118.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.9(2)
C(27)-C(28)-C(29)	119.9(3)
O(3)-C(33)-N(9)	125.5(4)
C(10)-C(15)-C(14)	120.2(3)
C(13)-C(14)-C(15)	122.2(3)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes:

Tabela 3. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($Å^2x10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo(2). Os parâmetros Uij correspondem à expressão $-2\pi^2[h_2(a^*)^2U_{11}+...+2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.Desvio padrão entre parênteses.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	28(1)	38(1)	44(1)	19(1)	1(1)	2(1)
S(1)	35(1)	35(1)	54(1)	14(1)	2(1)	8(1)
S(2)	43(1)	56(1)	45(1)	30(1)	1(1)	-7(1)
N(3)	24(1)	37(1)	46(1)	18(1)	6(1)	9(1)
N(7)	31(1)	33(1)	43(1)	20(1)	7(1)	4(1)
O(2)	35(1)	45(1)	51(1)	26(1)	2(1)	-1(1)
N(4)	25(1)	36(1)	65(1)	22(1)	7(1)	8(1)
N(8)	42(1)	52(1)	49(1)	31(1)	4(1)	-6(1)
N(6)	30(1)	31(1)	38(1)	18(1)	8(1)	8(1)
N(2)	26(1)	37(1)	40(1)	20(1)	8(1)	10(1)
C(8)	26(1)	40(1)	41(1)	19(1)	9(1)	11(1)
N(1)	27(1)	41(1)	55(1)	14(1)	8(1)	12(1)
O(1)	28(1)	39(1)	62(1)	13(1)	5(1)	7(1)
N(5)	51(1)	55(1)	53(1)	37(1)	8(1)	0(1)
C(23)	32(1)	34(1)	39(1)	20(1)	8(1)	9(1)
C(7)	31(1)	38(1)	39(1)	16(1)	10(1)	10(1)
C(22)	35(1)	42(1)	39(1)	20(1)	9(1)	13(1)
C(16)	40(1)	40(1)	45(1)	24(1)	13(1)	10(1)
C(3)	45(1)	43(1)	57(1)	16(1)	16(1)	17(1)
C(10)	36(1)	45(1)	56(1)	28(1)	9(1)	17(1)
C(1)	28(1)	39(1)	48(1)	19(1)	10(1)	10(1)
C(24)	31(1)	38(1)	44(1)	22(1)	7(1)	5(1)
C(9)	27(1)	37(1)	41(1)	21(1)	7(1)	8(1)
C(21)	39(1)	48(1)	45(1)	18(1)	10(1)	10(1)
C(6)	31(1)	49(1)	50(1)	19(1)	9(1)	10(1)
C(17)	46(1)	53(1)	45(1)	29(1)	11(1)	12(1)
C(2)	31(1)	40(1)	42(1)	16(1)	9(1)	10(1)
C(30)	49(1)	73(2)	74(2)	39(1)	9(1)	-9(1)
C(26)	54(1)	45(1)	57(1)	24(1)	6(1)	2(1)
C(18)	67(2)	89(2)	56(1)	48(1)	15(1)	20(2)
N(9)	120(3)	118(2)	135(3)	97(2)	76(2)	65(2)
C(25)	38(1)	42(1)	58(1)	27(1)	2(1)	0(1)

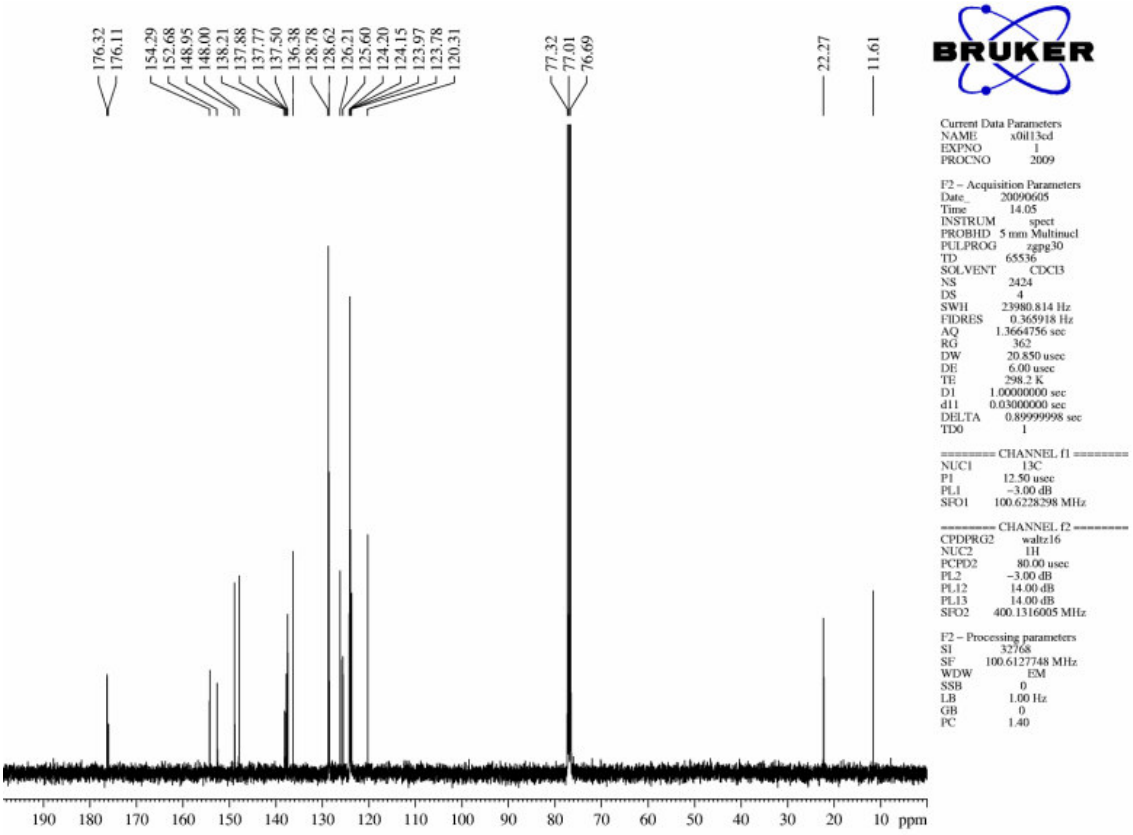
C(4)	52(1)	40(1)	65(1)	8(1)	13(1)	11(1)
C(20)	41(1)	71(2)	43(1)	16(1)	4(1)	11(1)
C(11)	41(1)	58(2)	95(2)	39(1)	18(1)	22(1)
C(12)	55(2)	91(2)	118(2)	58(2)	34(2)	44(2)
C(27)	67(2)	50(1)	61(1)	21(1)	-4(1)	-2(1)
C(29)	50(2)	93(2)	106(2)	51(2)	6(2)	-19(2)
C(19)	55(2)	98(2)	42(1)	34(1)	5(1)	23(2)
C(13)	79(2)	81(2)	86(2)	44(2)	24(2)	55(2)
C(5)	39(1)	49(1)	63(1)	9(1)	8(1)	1(1)
C(28)	56(2)	70(2)	88(2)	33(2)	-11(2)	-14(2)
O(3)	227(4)	114(2)	196(3)	122(2)	124(3)	53(2)
C(33)	137(3)	108(3)	129(3)	89(3)	85(3)	61(3)
C(15)	44(2)	59(2)	269(5)	76(3)	2(2)	15(2)
C(14)	79(3)	57(2)	241(5)	61(3)	-7(3)	28(2)
C(31)	244(6)	154(4)	256(6)	171(5)	189(5)	135(4)
C(32)	232(8)	206(7)	131(5)	84(5)	29(5)	7(6)

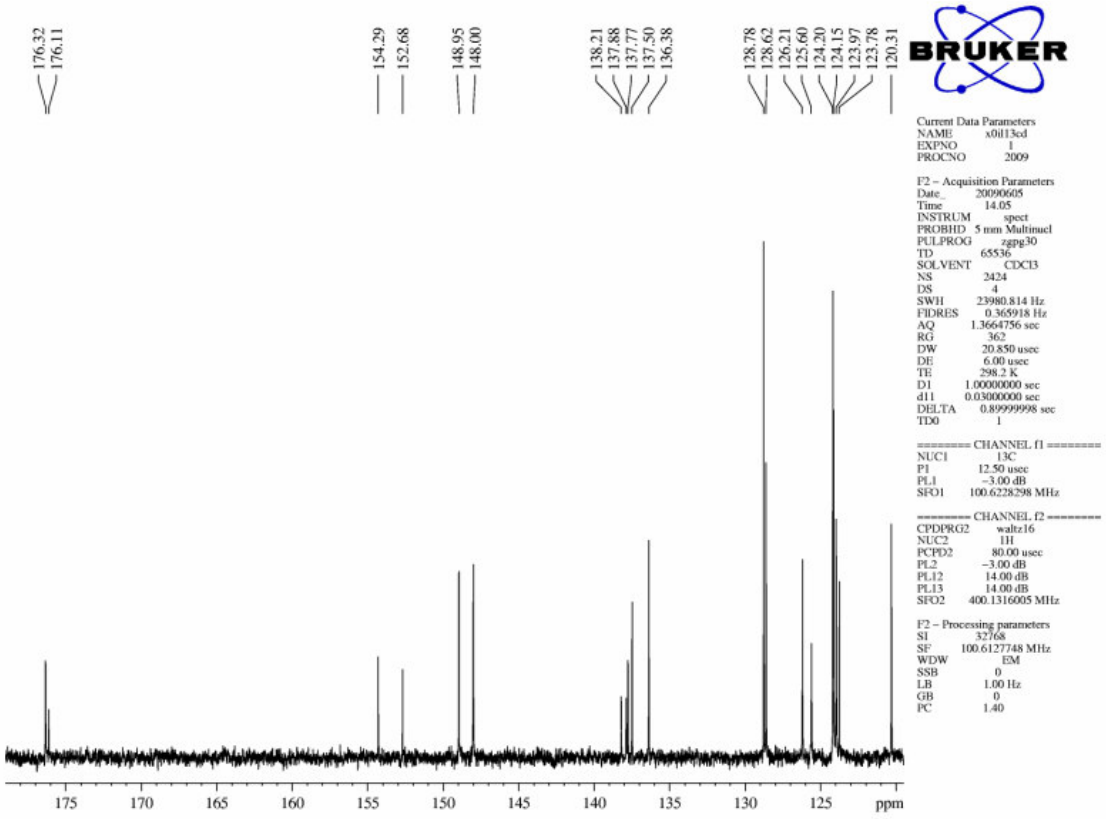
Tabela 4. Coordenadas atômicas ($x10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, U(eq)($Å^2x10^{-3}$) do complexo (2). Desvio padrão entre parênteses.

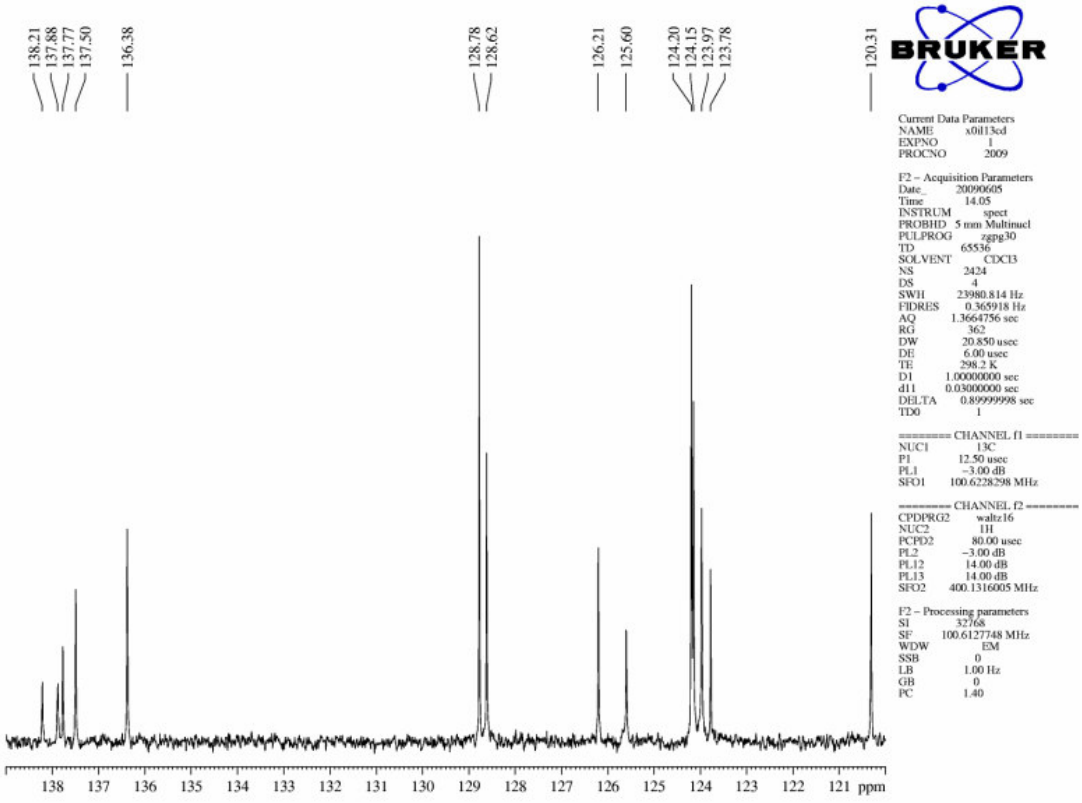
	x	y	z	U(eq)
H(3)	2826	-3744	-2594	63
H(21)	6797	5128	4938	58
H(6)	-283	-2256	-2581	58
H(30)	7967	6719	1629	88
H(26)	6817	6430	4154	70
H(18)	5193	2420	6216	82
H(4)	888	-5098	-3817	76
H(20)	7745	5446	6839	73
H(11)	-3019	594	-1469	78
H(12)	-4196	1766	-1301	98
H(27)	8577	8019	5644	88
H(29)	9696	8328	3145	115
H(19)	6965	4130	7467	83
H(13)	-3417	3861	-623	93
H(5)	-638	-4369	-3832	76
H(28)	9998	8956	5147	106
H(33)	7843	1627	6348	123
H(15)	-246	3630	-265	166
H(14)	-1461	4770	-115	173
H(31A)	8352	2884	5631	239
H(31B)	7399	2449	4379	239
H(31C)	8598	2241	4432	239
H(32A)	6803	-787	3495	318
H(32B)	7480	-1	3024	318
H(32C)	6222	-17	3035	318
H(5A)	3460(20)	1330(30)	3970(20)	63(8)
H(1)	4170(20)	-1270(30)	-930(20)	73(8)
H(4A)	-1330(20)	390(20)	-1388(19)	48(6)
H(8)	6060(20)	5480(20)	1210(20)	50(7)

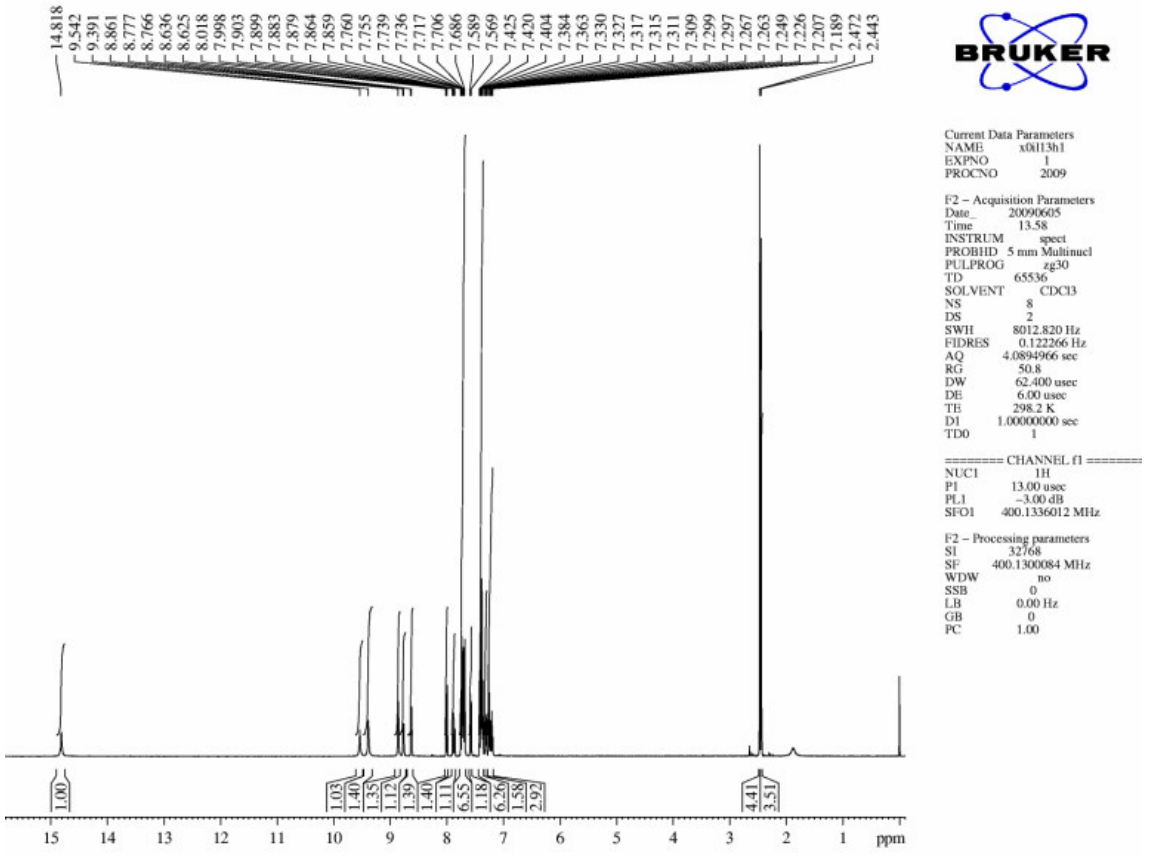
Anexo 2 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H e ^{13}C

- Ligante (1)




176.32
176.11
154.29
152.68
148.95
148.00
138.21
137.88
137.77
137.50
136.38
128.78
128.62
126.21
125.60
124.20
124.15
123.97
123.78
120.31
BRUKER
Current Data Parameters
NAME x0il13cd
EXPNO 1
PROCNO 2009
F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 14.05
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2424
DS 4
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.365918 Hz
AQ 1.3664756 sec
RG 362
DW 20.850 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TD0 1
======== CHANNEL f1 ========
NUC1 13C
P1 12.50 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 100.6228298 MHz
======== CHANNEL f2 ========
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 −3.00 dB
PL12 14.00 dB
PL13 14.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz
F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127748 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40
175 170 165 160 155 150 145 140 135 130 125 ppm


138.21
137.88
137.77
137.50
136.38
128.78
128.62
126.21
125.60
124.20
124.15
123.97
123.78
120.31
BRUKER
Current Data Parameters
NAME x0il13cd
EXPNO 1
PROCNO 2009
F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 14.05
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 2424
DS 4
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.365918 Hz
AQ 1.3664756 sec
RG 362
DW 20.850 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TD0 1
======== CHANNEL f1 ========
NUC1 13C
P1 12.50 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 100.6228298 MHz
======== CHANNEL f2 ========
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 −3.00 dB
PL12 14.00 dB
PL13 14.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz
F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127748 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40
138 137 136 135 134 133 132 131 130 129 128 127 126 125 124 123 122 121 ppm



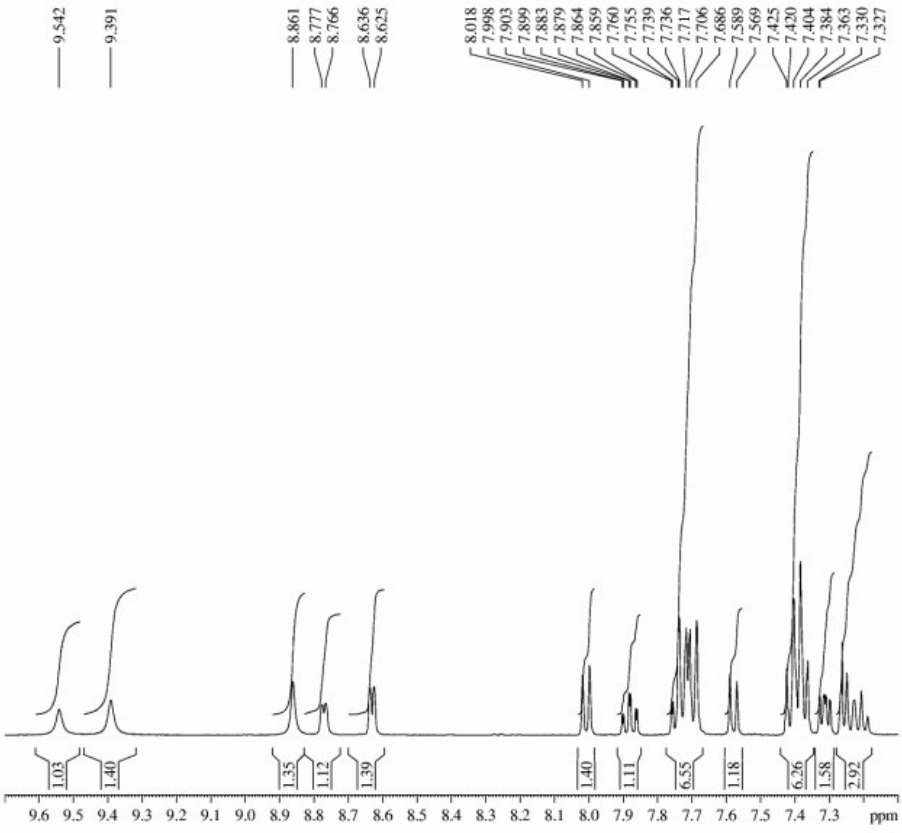
BRUKER

Current Data Parameters
NAME x0i113h1
EXPNO 1
PROCNO 2009

F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 13.58
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894966 sec
RG 50.8
DW 62.400 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ========
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 400.1336012 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300084 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00



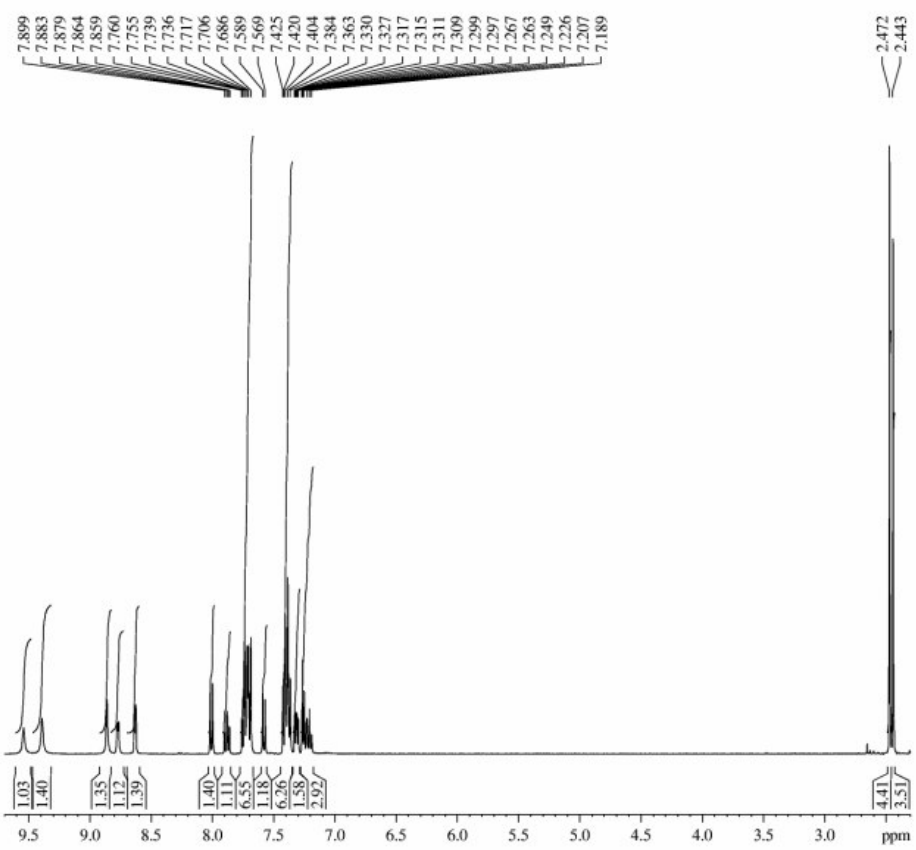
BRUKER

Current Data Parameters
NAME x0i113h1
EXPNO 1
PROCNO 2009

F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 13.58
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894966 sec
RG 50.8
DW 62.400 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ========
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 400.1336012 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300084 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00



BRUKER

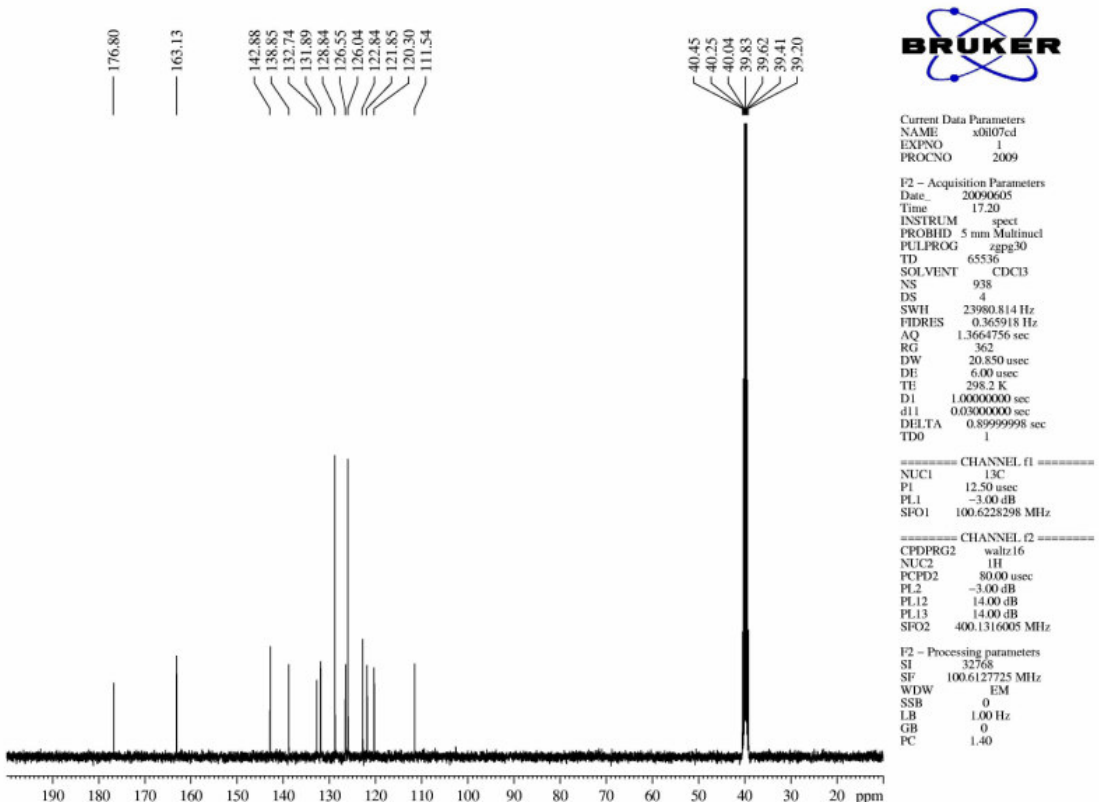
Current Data Parameters
NAME x0il13h1
EXPNO 1
PROCNO 2009

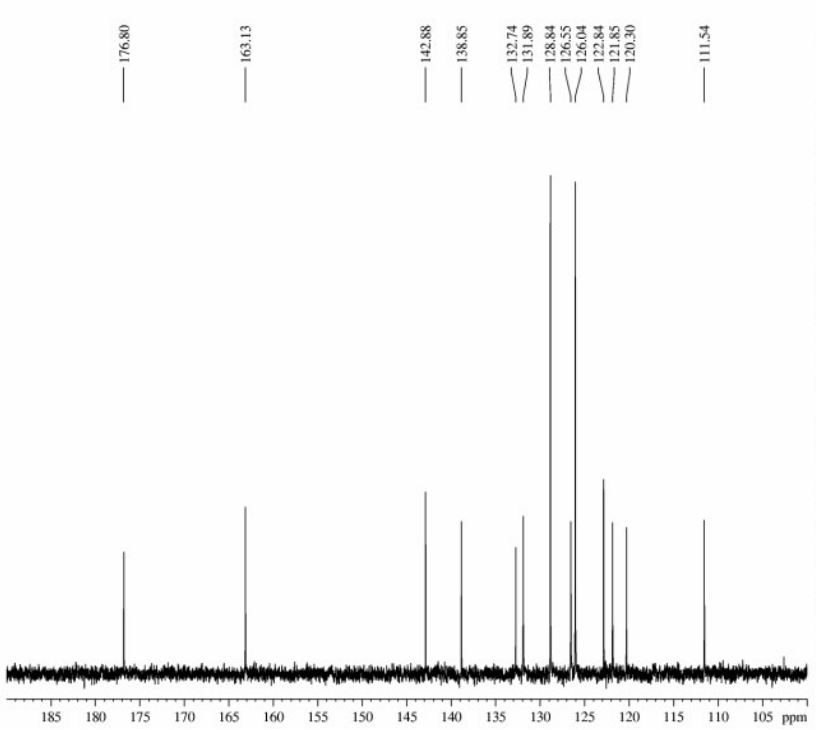
F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 13.58
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894966 sec
RG 50.8
DW 62.400 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ====
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 400.1336012 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300084 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

- Ligante (2)


176.80
163.13
142.88
138.85
132.74
131.89
128.84
126.55
126.04
122.84
121.85
120.30
111.54
40.45
40.25
40.04
39.83
39.62
39.41
39.20
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm
BRUKER
Current Data Parameters
NAME x0il07cd
EXPNO 1
PROCNO 2009
F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 17.20
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 938
DS 4
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.365918 Hz
AQ 1.3664756 sec
RG 362
DW 20.850 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TD0 1
======== CHANNEL f1 ========
NUC1 13C
P1 12.50 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 100.6228298 MHz
======== CHANNEL f2 ========
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 −3.00 dB
PL12 14.00 dB
PL13 14.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz
F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127725 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40



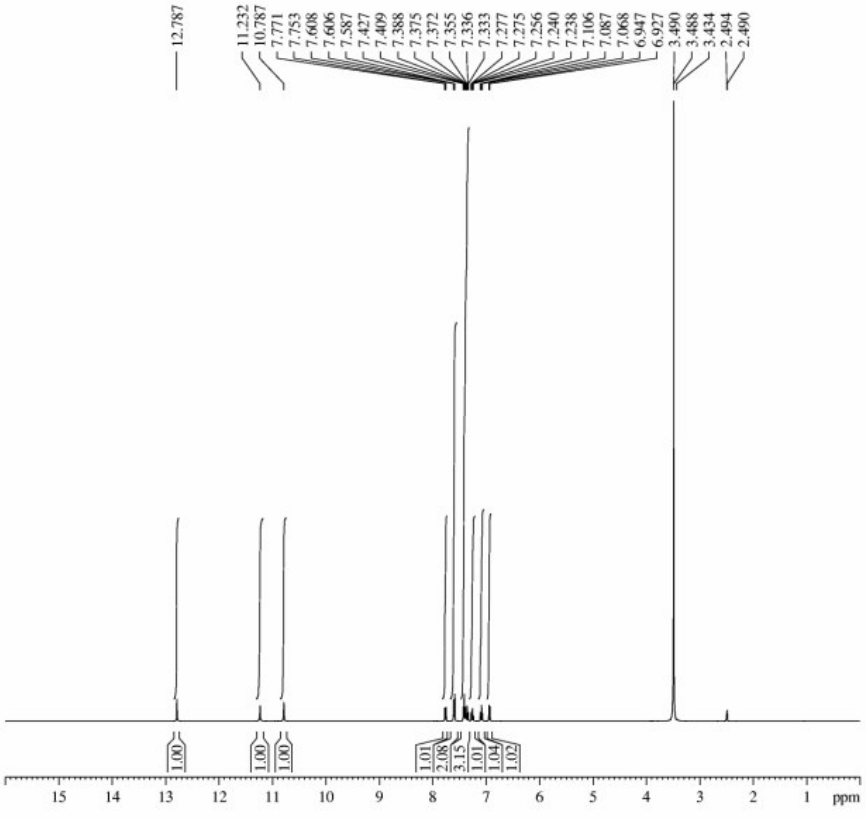
Current Data Parameters
NAME x0l107cd
EXPNO 1
PROCNO 2009

F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 17.20
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 938
DS 4
SWH 23980.814 Hz
FIDRES 0.365918 Hz
AQ 1.3664756 sec
RG 362
DW 20.850 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
DELTA 0.89999998 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ========
NUC1 13C
P1 12.50 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 100.6228298 MHz

======== CHANNEL f2 ========
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 −3.00 dB
PL12 14.00 dB
PL13 14.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 100.6127725 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

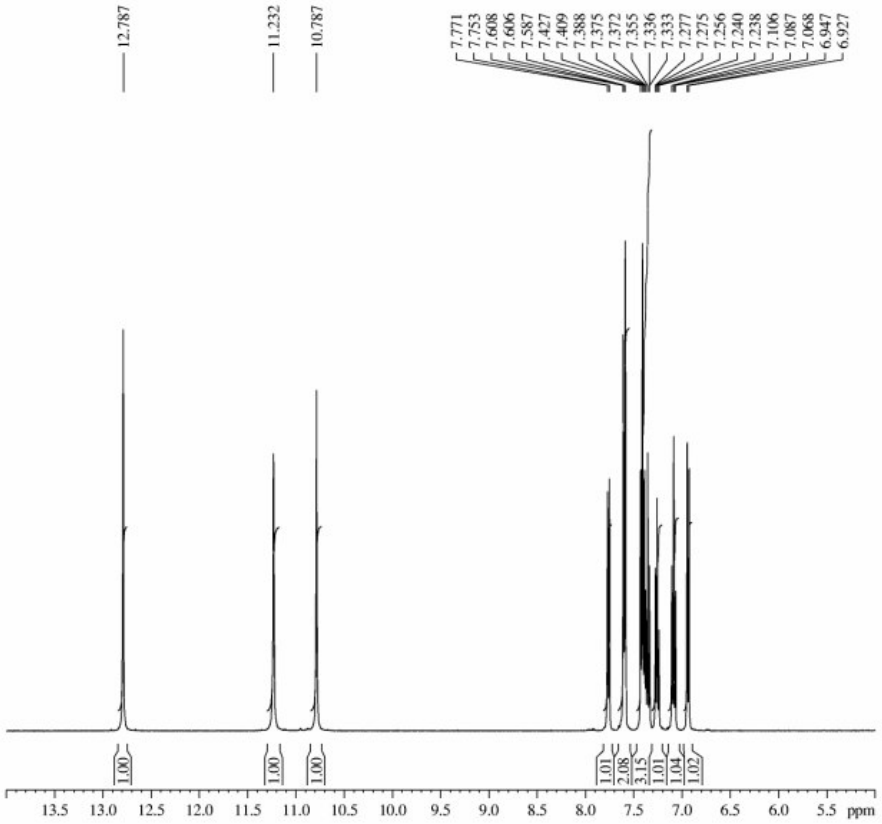


Current Data Parameters
NAME x0l107h1
EXPNO 1
PROCNO 2009

F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 17.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894966 sec
RG 50.8
DW 62.400 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ========
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 400.1336012 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300068 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00

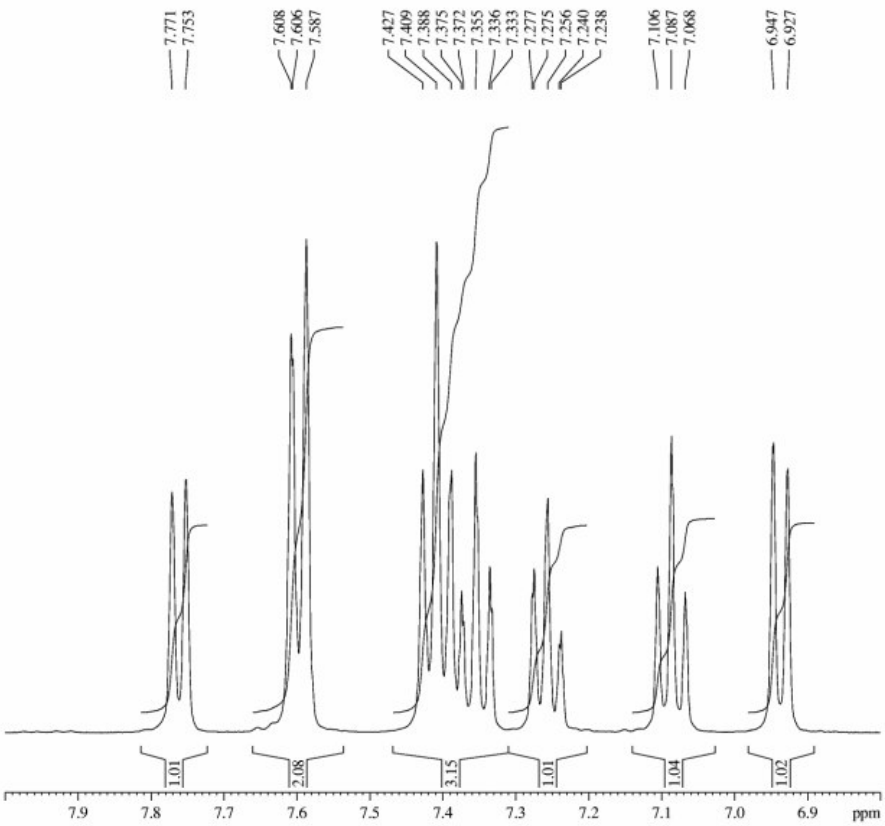


Current Data Parameters
NAME x0l107h1
EXPNO 1
PROCNO 2009

F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 17.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894966 sec
RG 50.8
DW 62.400 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ========
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 400.1336012 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300068 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00



Current Data Parameters
NAME x0l107h1
EXPNO 1
PROCNO 2009

F2 – Acquisition Parameters
Date_ 20090605
Time 17.07
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDCl3
NS 8
DS 2
SWH 8012.820 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894966 sec
RG 50.8
DW 62.400 usec
DE 6.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
TD0 1

======== CHANNEL f1 ========
NUC1 1H
P1 13.00 usec
PL1 −3.00 dB
SFO1 400.1336012 MHz

F2 – Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300068 MHz
WDW no
SSB 0
LB 0.00 Hz
GB 0
PC 1.00