

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

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTRUTURA
CRISTALINA DE UM NOVO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO
TRIDIMENSIONAL DE POTÁSSIO COM LIGANTE DERIVADO DE
ISATINAOXIMA SUBSTITUÍDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DIEGO PEREIRA SIQUEIRA

**Rio Grande, RS, Brasil
2013**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTRUTURA
CRISTALINA DE UM NOVO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO
TRIDIMENSIONAL DE POTÁSSIO COM LIGANTE DERIVADO DE
ISATINAOXIMA SUBSTITUIDA**

Por

Diego Pereira Siqueira

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

Orientadora: Prof^ª. Dra. Vanessa Carratú Gervini

**Rio Grande, RS, Brasil
2013**

“I get up, and nothing gets me down!”

Van Halen

À minha amada esposa.

À minha amiga.

À minha vida.

Maria Carolina

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Madrinha Vanessa Carratú Gervini pela dedicação, confiança, exemplo e principalmente pela paciência.

Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin pelas mil novecentas e trinta e sete ideias de reações, pela dedicação e amizade.

À Profa. Dra. Sabrina Nobre e ao Dr. Juliano Vicenti pela participação na banca de qualificação e as diversas contribuições para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira pela ajuda na publicação do artigo, bem como pela elucidação de diversas dúvidas durante a construção desse trabalho.

Aos colegas de laboratório que tive durante a minha passagem pelo LCSl pela amizade e diversos debates valiosíssimos: Alexandra, Anderson, Arthur, Gisele e Maria Carolina.

As agências de fomento CAPES, pela bolsa de mestrado e FAPERGS, pela bolsa de iniciação científica.

À UFSM, especialmente ao Prof. Dr. Manfredo Hörner, pela medida da difração de raios-X de monocristal.

À FURG pela possibilidade de realizar tanto a graduação como o mestrado na minha cidade de origem.

Aos colegas: Diego, Tamara, Rui, Marieli e Maria Angelis. Obrigado por cada segundo que dividimos juntos dentro do QTA, foi um prazer vos conhecer e desfrutar de vossa presença!

Aos meus grandes amigos: Rafael “dog” Wyse e Eduardo “dudinha” Amaral por mais de dez anos de amizade, pelas risadas intermináveis e por fazer um momento tão tenso ser (ligeiramente) divertido.

Aos meus pais, Paulo e Cléia, bem como minha irmã, Thayse, pela compreensão da minha ausência e incentivo.

À minha esposa Maria Carolina pelas diversas contribuições nesse trabalho, pelo amor, dedicação, carinho, por tentar me motivar e por toda a compreensão nos momentos difíceis desse mestrado. Sempre serei grato a ti por tudo isso. TE AMO, MINHA LINDA!

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA DE UM NOVO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO TRIDIMENSIONAL DE POTÁSSIO COM LIGANTE DERIVADO DE ISATINAOXIMA SUBSTITUIDA

AUTOR: Diego Pereira Siqueira

ORIENTADORA: Vanessa Carratú Gervini, Dra.

Rio Grande, 8 de Abril de 2013.

No presente trabalho foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis, infravermelho e ^1H RMN o pró-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona e seu complexo inédito técto-poli- $\{[\text{O-aqua}][\mu\text{O-aqua}][5-\mu\text{OO}'\text{-nitro-}\mu\text{O-oxoindoline-2,3-dione-3-}N\text{-oximato}] \text{potássio(I)}\}$, além disso, o complexo foi submetido à análise de difração de raios-X em monocristal. Os cristais do complexo polimérico foram obtidos a partir da evaporação lenta do solvente de cristalização, 3:2 acetonitrila/metanol. A espectroscopia na região do infravermelho confirma a obtenção do pró-ligante através do surgimento da banda em 1597cm^{-1} e a formação do polímero de coordenação pela diferença entre os estiramentos dos átomos doadores entre esses compostos. O pró-ligante apresenta transições eletrônicas compatíveis com C=N, indol e transições aromáticas. A última apresenta-se severamente afetada pelo substituinte nitro e, por isso, apresenta efeito batocrômico. O composto $\text{C}_8\text{H}_6\text{KN}_3\text{O}_5$ possui cela ortorrômbica e pertence ao grupo espacial *Pbca* com parâmetros de cela $a=6,8013(2)\text{ \AA}$, $b=13,2164(5)\text{ \AA}$ e $c=21,9549(8)\text{ \AA}$, $V=1973,50(12)\text{ \AA}^3$ e $Z=8$. A unidade assimétrica é composta por uma molécula do pró-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona, uma molécula de água coordenada e um íon potássio. O fragmento oximato apresenta uma desordem posicional, devido a isso o composto exibe singular característica em relação a sua esfera de coordenação, pois duas conformações isoméricas diferentes desse fragmento coexistem ao longo do sólido. O composto apresenta 77% dos seus grupos oximato em posição *cis* e apresenta número de coordenação igual a oito com geometria antiprismática quadrada distorcida. As moléculas do complexo fazem ligações de hidrogênio clássicas dos tipos $\text{O}(5)^i\text{-H}(51\text{D})^i\cdots\text{O}(1)^i$ e $\text{N}(2)\text{-H}(1)\cdots\text{O}(1)^j$ com distâncias $2,7832\text{ \AA}$ e $2,7718\text{ \AA}$ respectivamente.

ABSTRACT

AUTHOR: Diego Pereira Siqueira

ADVISOR: Vanessa Carratú Gervini, Ph. D.

Rio Grande, 8 April 2013.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW THREE-DIMENSIONAL POLYMER POTASSIUM WITH LIGAND DERIVED FROM ISATINAOXIMA REPLACED

The present work describe the synthesis and characterization by UV-Vis, infrared and ^1H NMR spectroscopy of pro-ligand (E)-3-(hydroxyimino)-5-nitroindolin-2-one and its new potassium tridimensional coordination polymer: *tecto-poly*[μ -aquo-(3-hidroxyimino- κ N-5-nitroindolin- κ O- μ -2-ona)potassium(I)]. Furthermore, a crystal of this compound was analyzed by single crystal X-Ray diffraction. Single crystals have been obtained by slow evaporation of crystallization solvent, 3:2 acetonitrile/methanol. The infrared spectroscopy data confirm the formation of pro-ligand thought C=N bond in 1597cm^{-1} and polymer formation by difference between donor pro-ligand/coordination polymer strach. pro-ligand UV-Vis spectroscopy has electronic transitions compatible with C=N, indol and aromatic transitions. The last one was severely affected by NO_2 substituent and show high bathochromic effect. The compound $\text{C}_8\text{H}_6\text{KN}_3\text{O}_5$ has orthorhombic cell and belongs to Pbca spacial group with cell parameters $a = 6,8013(2) \text{ \AA}$, $b=13,2164(5) \text{ \AA}$ e $c=21,9549(8) \text{ \AA}$, angles of 90° , $V=1973,50(12) \text{ \AA}^3$ and $Z=8$. The asymmetric unity has one molecule of ligand (E)-3-(hydroxyimino)-5-nitroindolin-2-one, one coordinated water molecule and a potassium ion. Oximate fragment exhibits positional disorder, due this compound has a singular characteristic about its coordination sphere, because two isomeric conformations coexist along the solid. The compound has 77% of oximate groups in *E* conformation and coordination number equal to eight with distorted square anti-prismatic geometry. The complex molecules form classic hydrogen bonds of the type $\text{O}(5)^i\text{-H}(51\text{D})^j\cdots\text{O}(1)^i$ and $\text{N}(2)\text{-H}(1)\cdots\text{O}(1)^i$ with distances 2.7832\AA and 2.7718\AA respectively.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura de uma base de Schiff,.....	13
Figura 2. Representação estrutural de uma oxima..	14
Figura 3. Mecanismo de reação para formação de oximas.....	15
Figura 4. Representação da molécula de Isatina-3-oxima substituída.....	18
Figura 5. Ilustração das estruturas de isatina-3-oximas sintetizadas.....	19
Figura 6. Ligações de hidrogênio do pré-ligante 6-Hidroxi-3-(hidroximino)indolin-2-ona.....	20
Figura 7. Representação das distâncias entre os centroides dos anéis do composto 6-Hidroxi-3-(hidroximino)indolin-2-ona.....	21
Figura 8. Representação das interações de empilhamento do pré-ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.....	21
Figura 9. Representação das distâncias e entre as centróides dos anéis do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona.....	22
Figura 10. Representação estrutural molecular do pré-ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona).....	23
Figura 11. Representação dos complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Hg(II) isatina-3-oxima	24
Figura 12. Representação do polímero formado pelo ligante isatina-3-oxima e sódio(I).....	24
Figura 13. Representação as distâncias e entre as centroides dos anéis.....	25
Figura 14. Isômeros de isatinas oximas patenteados pela Neurosearch.....	26
Figura 15. Estrutura cristalina do complexo heteronuclear $[K_2Cu(NPA)_2(H_2O)_4]$	27
Figura 16. Representação estrutural do polímero de coordenação $[K_2Cu(NPA)_2(H_2O)_4]$ ao longo do eixo <i>a</i>	28
Figura 17. Representação estrutural do complexo de potássio $[K_4L_4(H_2O)_8]$. Sendo L = ácido (E)-4-(2,4-didroxibenzildenamino)benzenosulfônico.....	29
Figura 18. Representação estrutural (a) da parte assimétrica do complexo; (b) ambiente de coordenação	30
Figura 19. Representação estrutural do composto $C_{44}H_{55}KO_4 \cdot 3C_4H_8O \cdot H_2O$	31
Figura 20. Representação estrutural do complexo $K_2Zn_2Mn(pdtc)_2$	32
Figura 21. Representação estrutural da cadeia polimérica do composto <i>via</i> pontes de oxigênio	32
Figura 22. Representação estrutural do complexo $K_2Znpdtc$	33

Figura 23. Representação da cadeia polimérica gerada através de ligantes água	33
Figura 24. Representação do ambiente de coordenação do íon potássio.....	34
Figura 25. Representação molecular do complexo heteronuclear de cobre e potássio.....	35
Figura 26. Representação estrutural do complexo.....	36
Figura 27. Espectro de infravermelho, abrangendo a região entre 450 e 4500 cm^{-1} para o pré-ligante.....	41
Figura 28. Espectro no infravermelho, abrangendo a região entre 450 e 4500 cm^{-1} para o complexo de potássio.....	43
Figura 29. Representação das transições eletrônicas possíveis em uma molécula orgânica...55	
Figura 30. Espectro do pré-ligante (<i>E</i>)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona deconvoluido.....	46
Figura 31. Espectro de ressonância magnética nuclear de átomos de hidrogênio do pré-ligante (<i>E</i>)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona.....	50
Figura 32. Projeção estrutural da parte assimétrica do complexo de potássio. Elipsóides com probabilidade de 50%.....	53
Figura 33. Representação estrutural do complexo com número de coordenação igual a nove.55	
Figura 34. Representação estrutural do complexo com número de coordenação igual a oito...55	
Figura 35. Representação (a) polígono regular antiprisma quadrado (b) ambiente de coordenação do íon potássio.....	57
Figura 36. Poliedro formado pelos átomos doadores ao redor do íon potássio.....	58
Figura 37. Representação do polímero de coordenação sobre o plano <i>bc</i> . Os átomos acima e abaixo do plano representado foram omitidos por clareza.....	59
Figura 38. Representação das distancias entre as centroides dos anéis do pré-ligante.....	60
Figura 39. Representação da cadeia polimérica na direção cristalográfica [100].....	62
Figura 40. Ligações de hidrogênio que ocorrem no polímero tridimensional.....	63
Figura 41. Representação do glide sobre o eixo <i>a</i> , deslizamento sobre a direção do eixo <i>c</i>	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o pré-ligante e encontradas na literatura para compostos semelhantes.....	41
Tabela 2. Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o pré-ligante e seu complexo de potássio.....	43
Tabela 3. Comparação entre o comprimento de onda das transições obtidas com a literatura.....	47
Tabela 4. Dados cristalográfico e refinamento da estrutura cristalina do <i>técto-poli</i> [μ -aquo-(3-hidroximino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)].....	53
Tabela 5. Comprimentos de ligação (Å) ângulos (°) selecionados para o complexo. Desvio padrão entre parênteses.....	56
Tabela 6. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio intermoleculares do complexo.....	63

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do pré-ligante (<i>E</i>)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona	38
Esquema 2. Síntese complexo <i>técto-poli</i> [μ -aquo-(3-hidroximino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)].....	39

Sumário

1- INTRODUÇÃO.....	13
2 - OBJETIVOS.....	17
2.1 - OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 - OBJETIVO ESPECÍFICO.....	17
3 - REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 – Isatina-3-oxima substituídas.....	18
3.1.1 – Pré ligantes Isatinas-3-oximas.....	19
3.1.2 – Complexos com ligantes isatina-3-oxima.....	23
3.1.3 – Patentes com isatina-3-oxima e derivados	26
3.2 – Complexos de potássio relevantes para esse trabalho.....	27
4 - PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1.1 - Determinação dos Pontos de Fusão.....	37
4.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho.....	37
4.1.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	37
4.1.4 - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	37
4.1.5 - Difração de raios-X em monocristal.....	38
4.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
4.2.1 – Síntese do pré-ligante (E)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona.....	38
4.2.2 – Síntese do complexo técto-poli[μ -aquo-(3-hidroximino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)].....	39
5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	40
5.1- Espectroscopia na região do infravermelho	40
5.1.1- Espectro de infravermelho do pré-ligante (E)-3-(hidroximino)-5-nitroindol -2-ona	40
5.1.2 Espectro de infravermelho do complexo técto-poli[μ -aquo-(3- hidroximino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)].....	42
5.2- Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	45
5.2.1- Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do pré- ligante (E)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona.....	46
5.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton.....	49
5.4- Difração de raios-X em monocristal.....	51
.....	51

5.4.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina composto	
técto-poli[μ -aquo-(3-hidroximino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)].....	52
6 - CONCLUSÃO.....	65
7 - PERSPECTIVAS FUTURAS.....	66
8 – REFERÊNCIAS.....	67
9 – ANEXOS.....	70

1- INTRODUÇÃO

A produção de fármacos, em conjunto à melhora de hábitos alimentares e comportamentais, tem proporcionado melhor qualidade de vida e longevidade da população em geral. Nesse sentido, é notório o desenvolvimento de compostos que proporcionaram não só paliativos para doenças crônicas, como também, a cura ou a remissão de enfermidades. Devido a isso o mercado farmacêutico tem obtido um expressivo crescimento econômico, com um lucro de 956 bilhões de dólares segundo a IMS (Health Market Prognosis, 2012) tornando-se um elemento social e econômico de valor inegável. Dentro desse contexto, sabe-se que o conhecimento químico tem sido fundamental, contribuindo determinantemente para obter-se tal sucesso.

Desta forma, observa-se o aumento do interesse de grupos de pesquisa em desenvolver compostos com potencial atividade biológica com o intuito, através de testes biológicos e estudo de mercado, desses tornarem-se fármacos. Esse crescimento proporcionou o aumento do número conhecido de fragmentos químicos que apresentam propriedades biologicamente promissoras, bem como, comprovadamente eficazes (DILMAGHANI, *et al.*, 2012)(ARISH & NAI, 2011). Um interessante fragmento são as bases de Schiff, Figura 1.

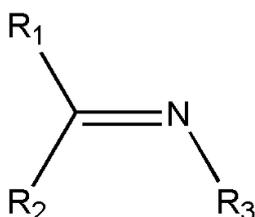


Figura 1. Representação da estrutura de uma base de Schiff, sendo R_1 e R_2 grupos alquil e $R_3 \neq H$ (IUPAC, 2007)

Essas foram sintetizadas primeiramente por Schiff em 1894 (DA SILVA, *et al.*, 2011). Devido ao alto rendimento, baixo custo e sua inserção na química verde essas bases têm sido extensamente estudadas. Nesse sentido, há diversos artigos publicados em periódicos que abordam as mais variadas propriedades dessa classe de compostos, por exemplo, sua aplicação tecnológica como inibidor à oxidação

metálica (AYTAC, ÖZMEN, KABASAKALOGLU, 2005) ou o de desenvolvimento de materiais híbridos óticamente ativos ou para catálise (LIU, XU, YAN, 2011).

Entretanto, na sua utilização em mecanismos biológicos, principalmente no uso como fármaco, reside à atenção da comunidade científica. Isso se deve a possibilidade desses compostos apresentar atividade biológica diversa, atuando contra um amplo espectro de agentes patogênicos.

Recentemente a eficácia de quatorze novas moléculas derivadas de bases de Schiff frente à *Mycobacterium smegmatis*, foi apresentada por (DILMAGHANI, *et al.*, 2012), cujas quais apresentaram resultados próximos ao fármaco usualmente usado, a Ciprofloxacina. Bactérias como *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Staphylococcus aureus*, bem como os fungos *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* e *Candida albicans* também apresentaram sensibilidade a bases de Schiff e seus complexos de cobalto, níquel e zinco, tendo o último um MIC (mínima concentração inibitória) menor que os fármacos usualmente utilizados, segundo (ARISH, NAI, 2011). Além disso, ensaios *in vitro* realizados por (MERLANI, *et al.*, 2004) e colaboradores apresentaram excelentes resultados contra as bactérias causadoras da tuberculose.

Como se pode observar na Figura 1, uma base de Schiff consiste na ligação dupla entre um átomo de carbono e um de nitrogênio e três substituintes, quando $R_3 \neq H$. Devido a sua estrutura é possível realizar diversas substituições em R_1 , R_2 e R_3 , proporcionando, assim, inúmeras possibilidades de compostos. Dentre essas, onde $R_3 = OH$, tem-se a oxima, como pode ser observado na Figura 2.

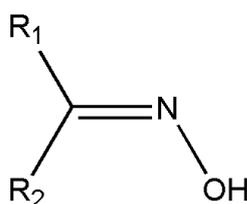


Figura 2. Representação estrutural de uma oxima.

As oximas são bases de Schiff, usualmente obtidas através da adição nucleofílica entre uma cetona ou aldeído e hidroxilamina, seguida da eliminação de água através de catálise básica, ou ácida (Solomons & Fryhle, 2009). A Figura 3 ilustra a rota sintética mais utilizada para a síntese de oximas.

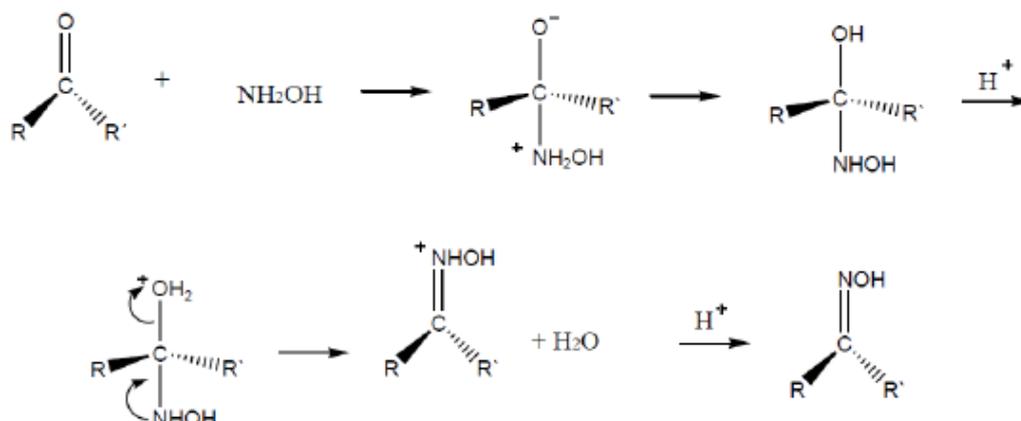


Figura 3. Mecanismo de reação para formação de oximas. Adaptado por BULHOSA, 2012 de SOLOMONS, 2009.

As oximas tem comprovada eficácia para o tratamento de contaminação por compostos organofosfatos ao atuar como reativador da acetilcolinesterase, sendo a pralidoxima o fármaco recomendado para essa finalidade (KOROLKOVAS, BURCKALTER, 1987). Entretanto, novos derivados dessa classe de compostos têm apresentado resultados notáveis (MUSILEK, *et al.*, 2011), igualmente eficientes ou ainda melhores que o tratamento convencional.

A atividade biológica de um composto também está ligada as interações intermoleculares que ele possa realizar. Assim, o estudo destes compostos faz-se necessário para a compreensão dos mecanismos bioquímicos nos quais atuam. Nesse sentido, ressalta-se a importância da utilização da técnica de difração de raios-X em monocristal, pois através dela pode-se obter dados quanto às interações intermoleculares no estado sólido que permitem, por sua vez, a compreensão do comportamento químico de cada fragmento do composto estudado quanto a possíveis interações com moléculas adjacentes. Dessa forma é possível prever se um fragmento seria um doador ou receptor de ligações de hidrogênio ou até mesmo se ele é suficientemente volumoso para realizar um impedimento estéreo; possibilitando, assim, a proposição de mecanismos pelos quais um determinado composto pode atuar.

Dessa forma, o presente trabalho trata da síntese e caracterização por medidas espectroscópicas, mormente difração de raios-X em monocristal, de compostos inéditos derivados de oximas.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo corroborar com o estudo de novos compostos derivados de oximas e isatinas, tendo em vista a relevância biológica desses compostos. Nesse sentido, apresenta-se a síntese e caracterização através de medidas espectroscópicas do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindolin-2-ona e seu polímero de coordenação de potássio. Além disso, também é discutida a estrutura cristalina desse composto de coordenação.

2.2 - OBJETIVO ESPECÍFICO

1. Sintetizar o pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindolin-2-ona e seu polímero de coordenação de potássio;
2. Caracterizar os compostos obtidos através de medidas espectroscópicas, cito: espectroscopia na região do infravermelho, UV/Vis e RMN de ^1H ;
3. Obtenção de cristais aptos à análise de difração de raios-X em monocristal;
4. Encaminhar amostra do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindolin-2-ona para estudo de sua atividade biológica;
5. Contribuir com o banco de dados cristalográficos;
6. Publicação de artigo científico.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

O presente trabalho apresenta um complexo inédito de potássio com o ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona. Neste sentido a revisão literária a seguir discorre acerca de pré-ligantes isatina-3-oxima substituídos (com ênfase na posição cinco), suas propriedades e similaridades com o composto em questão, as patentes registradas de compostos dessa importante classe, bem como complexos análogos de potássio.

3.1 – Isatina-3-oxima substituídas

Essa relevante classe de compostos se refere à estrutura apresentada na Figura 4, onde R₁ refere-se à substituição na posição quatro em relação a carbonila, R₂ a substituição na posição cinco e assim sucessivamente em torno dos anéis que formam a sua cadeia. (ABELE, *et al.*, 2003).

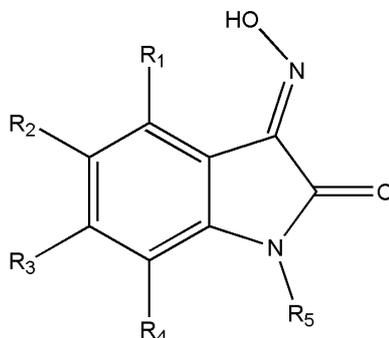


Figura 4. Representação da molécula de Isatina-3-oxima substituída

A notação das posições advém do usual precursor para a síntese dessa classe de compostos, a isatina, pois essa tem considerado como início de sua estrutura o carbono da carbonila α . Por se tratar de uma oxima, o meio reacional para a obtenção desses compostos é análogo ao das iminas e hidrazinas, tendo como reagente de partida a isatina-*n*-substituída (R1-R4) e rota reacional de adição nucleofílica seguida da eliminação de uma molécula de água. A reação em meio alcoólico ou alcoólico/aquoso é catalisada tanto por via ácida quanto básica. Já a substituição em R5 usualmente é realizada após a obtenção da isatina-*n*-substituída, conforme, Feng e colaboradores, 2011.

3.1.1 – Pré ligantes Isatinas-3-oximas

Feng e colaboradores, 2011, sintetizaram diversos compostos, dentre eles derivados de isatina-3-oxima e 8-OCH₃ ciprofloxacina (composto de mesma classe de um antibiótico comercial) com o intuito de avaliar o aumento ou a diminuição da atividade bactericida deste último. A Figura 5 ilustra parte da série de compostos, os quais relaciona-se com o presente trabalho.

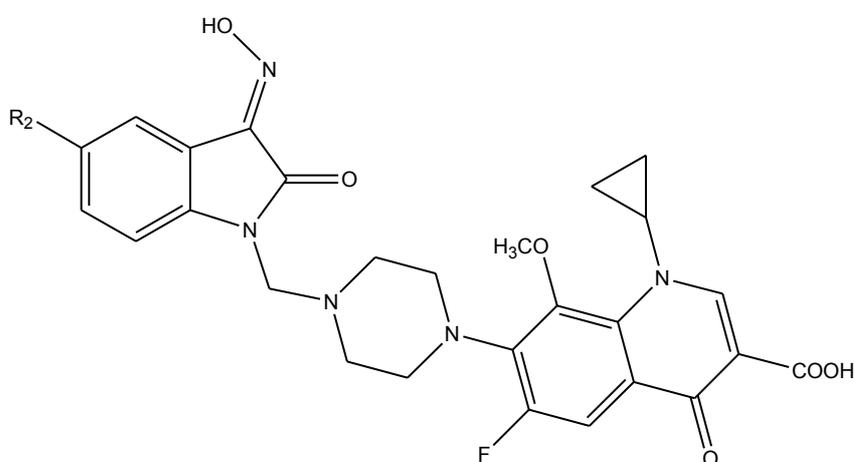


Figura 5. Ilustração das estruturas de isatina-3-oximas sintetizadas, sendo R₂=H,F (FENG, *et al.*, 2011)

Os autores relatam que os compostos fluorados na posição R₂ apresentam maior lipofilicidade que os seus análogos hidrogenados, assim esses podem ser capazes de penetrar em biomembranas, inclusive nas que formam as células de bactérias e, devido a isso, apresentam atividade bactericida usualmente maior que seus correspondentes que não apresentam essa substituição.

Yu, 2009 apresentou a estrutura cristalina de uma isatina-3-oxima substituída. Trata-se do pré-ligante 6-Hidroxi-3-(hidroximino)indolin-2-ona, o qual tem suas ligações de hidrôgeno representadas na Figura 6.

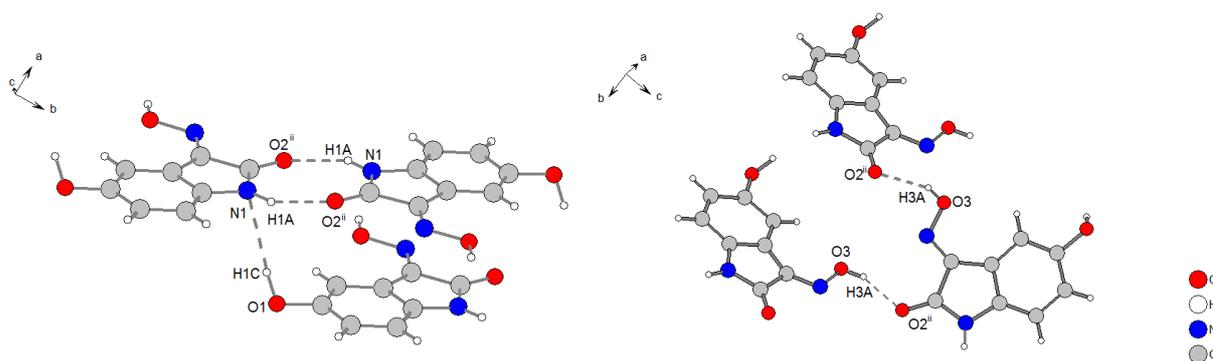


Figura 6. Ligações de hidrogênio do pré-ligante 6-Hidroxi-3-(hidroximino)indolin-2-ona (YU, 2009)

O composto apresenta estrutura monoclinica e o anel do sistema indol é planar, com o pequeno desvio de $-0,010(3)^\circ$. O ângulo diedro entre os anéis de cinco (N1/C4/C5/C7/C8) e de seis membros (C1-C6) é $0,560(112)^\circ$. O composto apresenta ligações de hidrogênio clássicas N1-H1A \cdots O2ⁱ, O1-H1C \cdots N1, e O3-H3A \cdots O2ⁱⁱ, sendo a distância H \cdots R igual a 2,05, 2,52 e 2,00 Å, respectivamente. Não obstante, contribuem para a estabilização da estrutura do referido sólido as interações entre os anéis de cinco e seis membros que constituem a cadeia principal do composto, conforme observado na Figura 7.

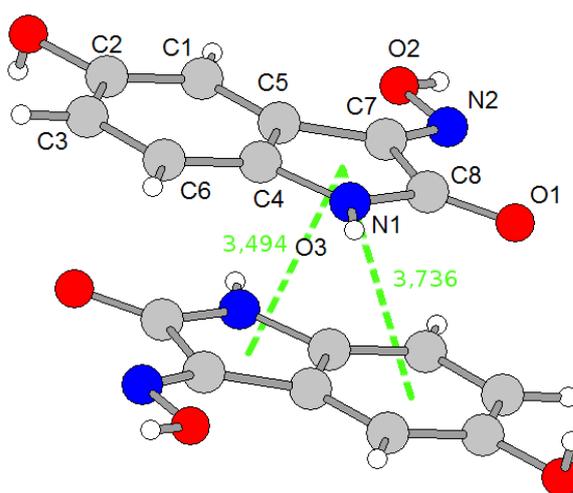


Figura 7. Representação das distâncias entre os centroides dos anéis do composto 6-Hidroxi-3-(hidroximino)indolin-2-ona.

As distâncias entre os anéis indol Cg1-Cg1ⁱ, Cg1-Cg2ⁱ, onde Cg1 e Cg2 são as centroides dos anéis (N1/C4/C5/C7/C8) e (C1-C6), são respectivamente, 3,494(1) e 3,736(1) Å. Valor o qual, segundo o autor, confirma a presença de interações de empilhamento $\pi \cdots \pi$.

Pederzoli, 2011 relatou um derivado de isatina substituída na posição cinco. Esse, embora não seja derivado de oxima, é relevante para a concepção do presente trabalho, pois apresenta a cadeia indol do fragmento isatina, trata-se do pré-ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, Figura 8.

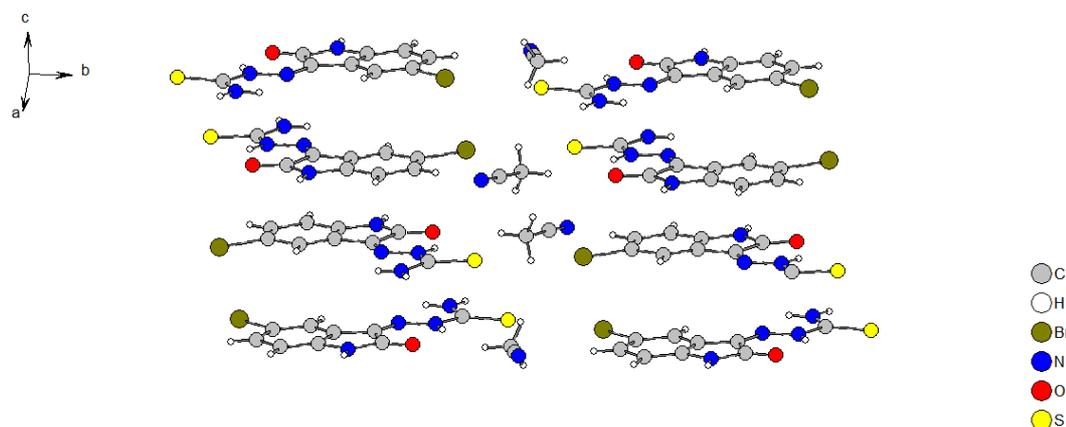


Figura 8. Representação das interações de empilhamento do pré-ligante 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona (PEDERZOLLI, 2011).

Como se pode observar, o composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona cristaliza com uma molécula de acetonitrila como solvato de cristalização. Esse apresenta sistema cristalino monoclinico e $Z=8$. A autora salienta que sobre o eixo *b* há um empilhamento de moléculas do ligante, o qual devido a sua planaridade, são paralelos entre si, como pode ser visto na Figura 9.

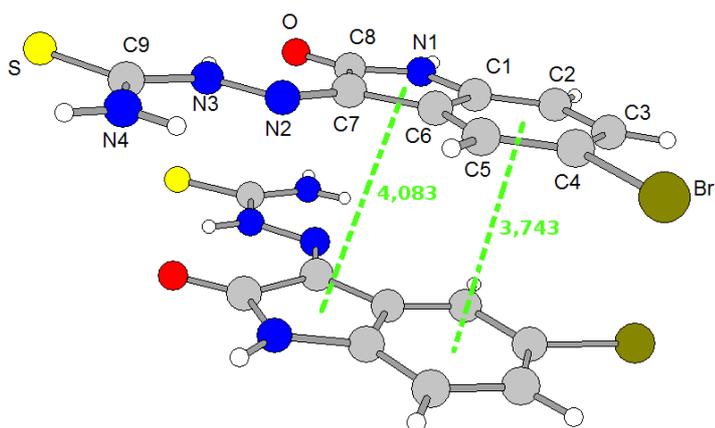


Figura 9. Representação das distâncias e entre as centróides dos anéis do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona

Este empilhamento é estabilizado por interações π - π de empilhamentos dos átomos de carbono que formam o anel indol. Ainda segundo a autora, as distâncias encontradas entre os átomos de carbonos das moléculas de pró-ligantes paralelos foram de [C...C] 3,20 e 3,40 Å valor inferior ou igual à soma dos raios de van der Waals (3,40 Å) dos átomos de carbono. Além disso, as distâncias entre Cg1-Cg1, Cg2-Cg2, onde Cg1 e Cg2 são as centróides dos anéis (N1/C1/C6/C7/C8) e (C1-C6), são respectivamente, 4,083 e 3,743 Å.

Embora também não se trate de uma isatina-3-oxima substituída, Fonseca 2009, apresentou em seu trabalho a estrutura cristalina do pré-ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona), o qual, por apresentar o grupo isatina torna-se relevante na discussão estrutural deste trabalho. O ligante é representado na Figura 10.

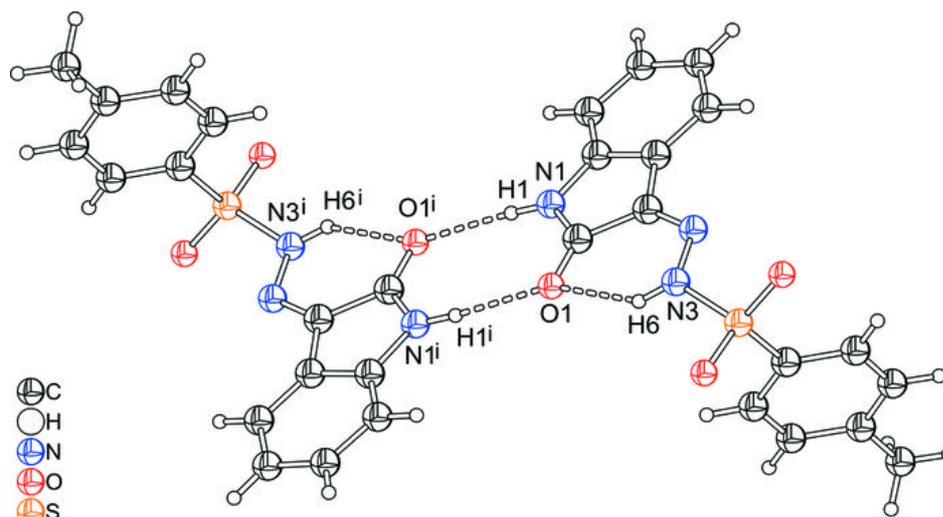


Figura 10. Representação estrutural molecular do pré-ligante isatina-3-(toluilsulfono-hidrazona) (FONSECA, 2009). Código de simetria: $-x, -y+2, -z$

A estrutura do sólido dispõe de dois anéis referentes aos fragmentos *p*-toluol e isatina, sendo ambos praticamente planos com desvio de planaridade na ordem de 0,0079 e 0,1079°, respectivamente. A ligação N(2)-C(7) referente à ligação dupla que forma a base se Schiff apresenta comprimento de 1,2851(18) Å, a qual, segundo a autora confirma a ligação dupla. O composto ainda apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares N3-H6...O1ⁱ de distância H...R=2,08 Å, bem como intermoleculares O1- H1ⁱ ...N1ⁱ H...R = 2,04 Å.

3.1.2 – Complexos com ligantes isatina-3-oxima

Não foram encontrados compostos de coordenação com ligantes isatina-3-oxima substituídas na posição cinco, entretanto há alguns documentos que reportam essa classe de compostos, não substituída, sendo utilizada como ligantes. Um interessante estudo desses escassos trabalhos apresentados à comunidade científica foi realizado por Hudák & Kosturiak (HUDÁK, KOSTURIÁK, 1999), no qual complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) e Hg(II) com o ligante isatina-3-oxima, Figura 11, são sintetizados e caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria. Segundo os autores o ligante apresenta $\nu(\text{N-H})$ em 3184 cm^{-1} e uma banda larga em 2904 cm^{-1} a qual é

atribuída à ligação O-H. Além disso, bandas intensas em 1714 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} referem-se ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ e ao $\nu(\text{N}-\text{O})$, respectivamente.

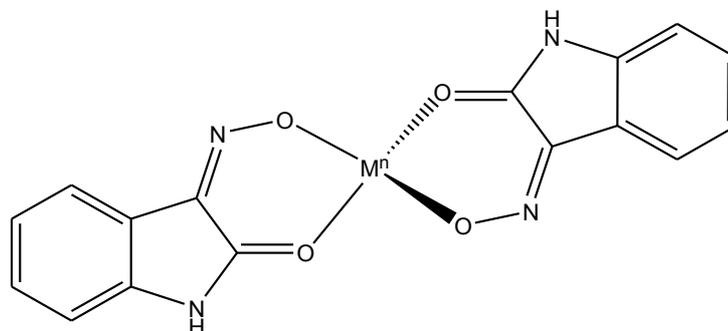


Figura 11. Representação dos complexos de Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) e Hg(II) isatina-3-oxima (HUDÁK, KOSTURIAK, 1999).

Além deste trabalho, destaca-se um recente composto publicado por Martins, 2011, no qual é apresentado um polímero de coordenação unidimensional de sódio com o ligante isatina-3-oxima. Nesse composto o íon sódio tem número de coordenação igual a seis e apresenta geometria octaédrica distorcida, conforme se pode observar na Figura 12.

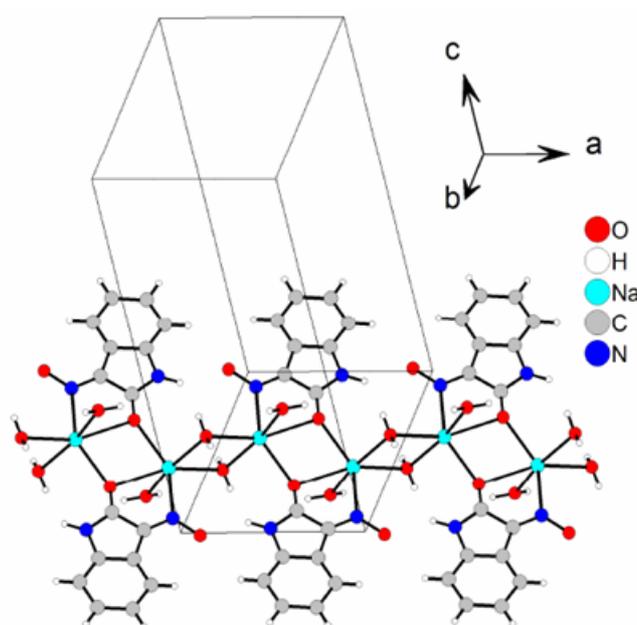


Figura 12. Representação do polímero formado pelo ligante isatina-3-oxima e sódio(I). (MARTINS, 2011)

Esse é constituído por duas moléculas de água em ponte: uma cristalograficamente independente e uma gerada por simetria (código de simetria: $-x, 1-y, -z$); e por uma ponte de átomo oxigênio de um oximato cristalograficamente independente e um oxigênio de um oximato gerado por simetria (código de simetria: $1-x, 1-y, -z$). Esses átomos de oxigênio em ponte formam uma cadeia 1-D em zigue-zague. Os comprimentos de ligação para Na-N(12) e Na-O(11) são respectivamente 2,491(2) Å e 2,572(2) Å e C(12)-N(12) Å igual a 1,295(19) Å, o qual é referente a ligação dupla presente entre carbono e nitrogênio. O ângulo entre os átomos N(12)-Na-O(11) é igual 68,78(4)°. Os anéis do ligante isatina-3-oxima presentes no complexo de sódio apresentam uma interação entre os anéis de cinco e seis membros, como pode ser visto na Figura 13.

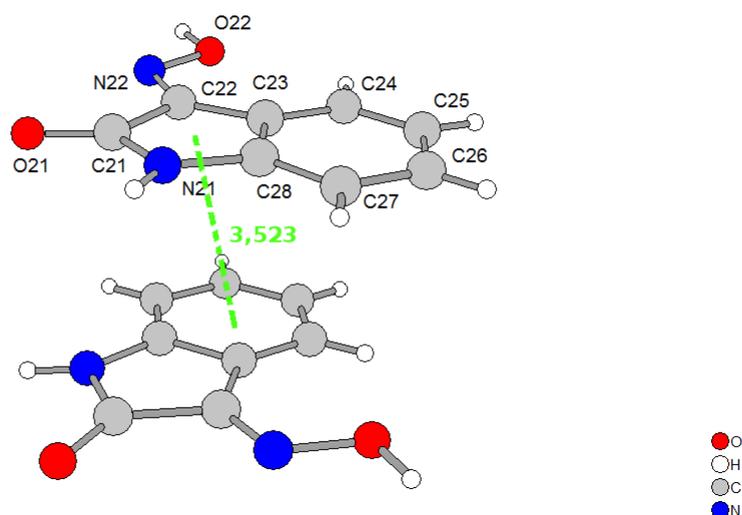


Figura 13. Representação as distâncias e entre as centroides dos anéis

Conforme pode-se observar na Figura 13 os ligantes, mesmo sendo planares, não se sobrepõe por completo e a interação entre os planos das estruturas ocorre entre o anel de cinco membros e o de seis membros pertencente a uma molécula vizinha. A distância entre as centróides desses anéis mencionados é de 3,523 Å.

3.1.3 – Patentes com isatina-3-oxima e derivados

Uma interessante forma de mensurar a relevância de uma classe de compostos é analisar a quantidade de patentes que os envolvem. Nesse sentido, pode-se prever não só as propriedades desses compostos, mas também conjecturar que essas são notáveis e possuem viabilidade de serem produzidas em escala industrial. Devido a isso, quatro importantes patentes são citadas a seguir.

A primeira patente que registra isatina-3-oxima foi concedida em 1999 (Watjen, Dahl, 1993) à Neurosearch A/S pelo Escritório de Patentes Europeu. Os compostos reclamados nessa patente podem ser utilizados como bloqueadores dos receptores glutâmico e aspártico. Nesse sentido podem ser utilizados para o tratamento de doenças que estejam relacionadas à excitação anormal desses neurotransmissores. Tratamento para esquizofrenia, epilepsia, Alzheimer, dor e Huntington são citados como possíveis aplicações para esses compostos.

Dentre outros compostos, uma patente depositada nos Estados Unidos da América reclama um método de preparação de enantiômeros de isatina-3-oxima substituídas na posição cinco (Gouliaev, Watje, Brow & 2006). A rota sintética, o objeto de invenção, refere-se a doze etapas entre os reagentes de partida e o produto final e três cadeias orgânicas diferentes podem ser citadas, somente uma delas trata-se de uma isatina-3-oxima, conforme a Figura 14. Segundo os autores, o objetivo desta é a obtenção de enantiômeros puros visando o setor de fármacos, pois misturas racêmicas podem, em alguns casos, apresentar toxicidade ao paciente.

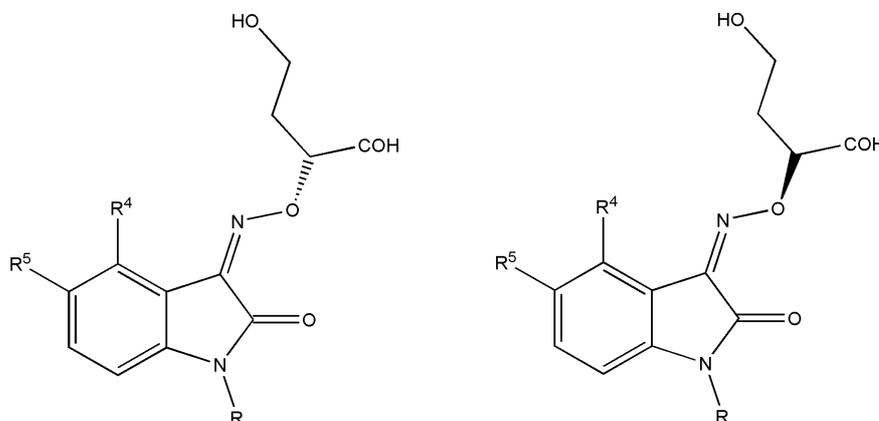


Figura 14. Isômeros de isatinas oximas patenteados pela Neurosearch. Sendo R=H, alquil ou benzil; R⁴=H ou fenil e R⁵=fenil, o qual pode ser substituído por CF₃, NO₂, CN, NH₂, alquil, alcóxido e SO₃NR

Além disso, isatina-3-substituídas também fazem parte de patentes nas quais aparecem com intermediários do composto reclamado, como em Esaki e colaboradores, 2009. Essa classe de compostos também despertou a atenção da indústria para a sua utilização como agente de partida para a fabricação de O-aminobenzonitrilas (Seefelder, 1968). As patentes supracitadas são algumas das relevantes contribuições que esses compostos podem fazer para a sociedade.

3.2 – Complexos de potássio relevantes para esse trabalho

Xiao-Qing Shen e colaboradores sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-X e análises térmicas um novo complexo polinuclear de cobre (II)-potássio (I). O composto apresenta sistema triclinico e $Z=2$. Neste complexo o íon cobre tem geometria piramidal e o íon potássio apresenta dois ambientes distintos de coordenação, conforme se pode observar na Figura 15.

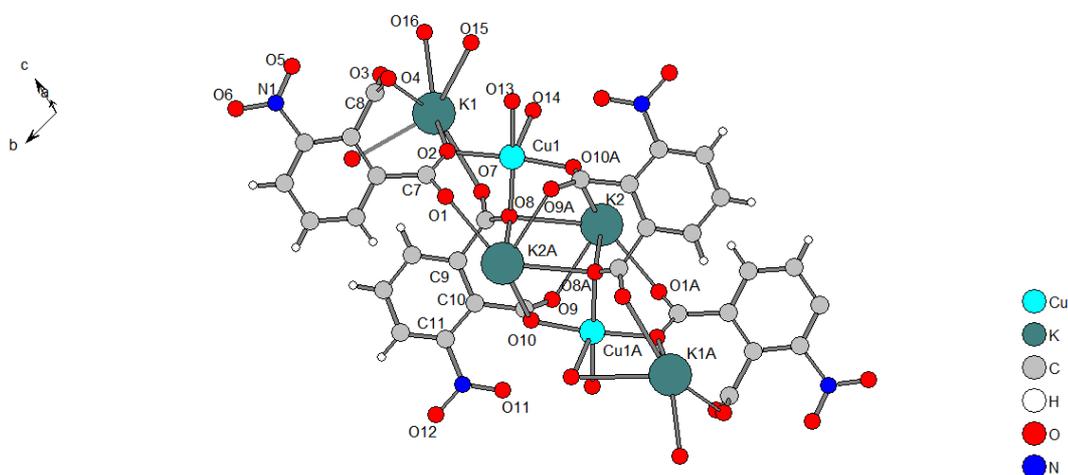


Figura 15. Estrutura cristalina do complexo heteronuclear $[K_2Cu(NPA)_2(H_2O)_4]$, complexo 1 (SHEN *et al.*, 2006)

O íon K1 tem número de coordenação igual a nove sendo coordenado por três moléculas de água (O(15), O(16), O(14)), três oxigênios carboxilatos (O(2), O(3), O(7)) de dois grupos do ligante ácido 3-nitroftálico, todos pertencentes a mesma unidade estrutural, além disso, dois oxigênios carboxilatos (O(1), O(9)) e um átomo de oxigênio do grupo nitro O(6) de dois ligantes pertencentes a outra unidade

estrutural completam a esfera de coordenação. O outro íon potássio, K(2), têm número de coordenação igual a sete, sendo coordenado por cinco oxigênios carboxilatos O(8), O(9), O(8A), O(1A) e O(10A) de três ligantes ácido 3-nitroftálico de uma unidade estrutural, bem como um átomo de oxigênio carboxilato O(7) e um átomo de nitrogênio O(12) de dois grupos que pertencem ao ligante de outra unidade estrutural, Figura 16. Além disso, ligações K-O formadas entre as unidades estruturais vizinhas desempenham um papel importante na construção do polímero de coordenação.

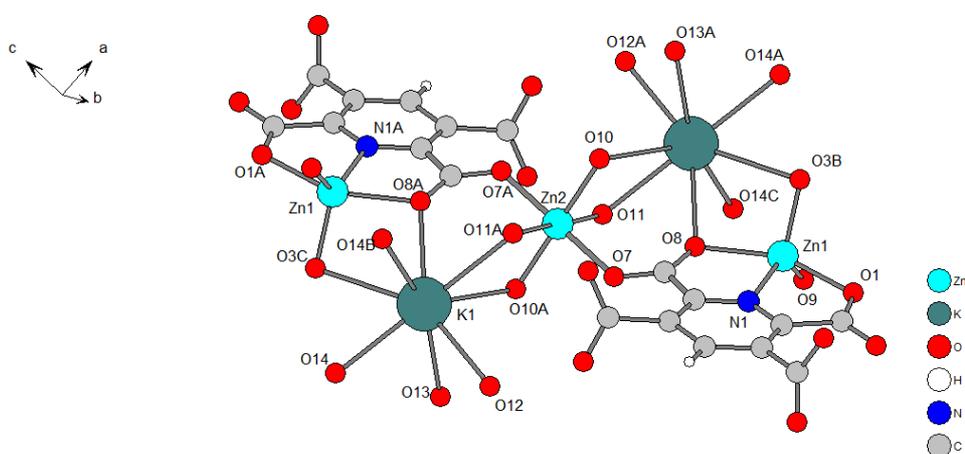


Figura 16. Representação estrutural do polímero de coordenação $[K_2Cu(NPA)_2(H_2O)_4]$ ao longo do eixo a (SHEN et al., 2006)

Luo e colaboradores, 2011, reportaram a síntese e caracterização de dois complexos de metais representativos, potássio e cálcio, os quais foram estudados além da difração de raios-X, por técnicas de fluorescência para a determinação da eficiência da clivagem do DNA frente ao complexos e ligante, bem como medidas de viscosidade. A estrutura do complexo de potássio é representada na Figura 17.

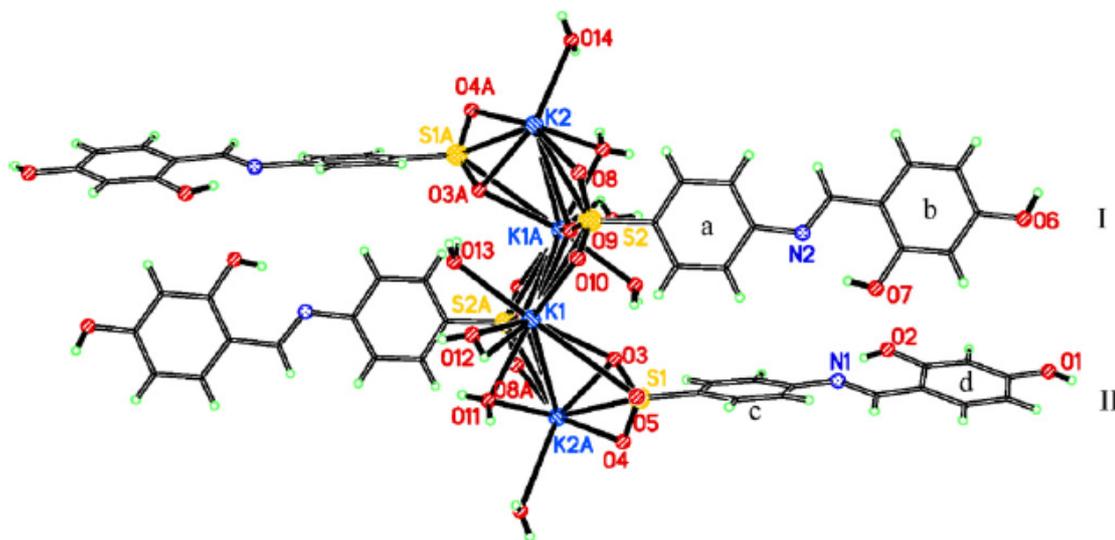


Figura 17. Representação estrutural do complexo de potássio $[K_4L_4(H_2O)_8]$. Sendo L = ácido (E)-4-(2,4-didroxibenzildenamino)benzenosulfônico (LUO et al., 2012)

O complexo $[K_4L_4(H_2O)_8]$ cristaliza no sistema triclinico, tendo o grupo espacial $P-1$. O referido composto apresenta distância entre K(1)-O(12) e K(1)-O(11), igual a 2,733(3) e 2,762(3) Å respectivamente, sendo ambos oxigênios pertencentes a moléculas de água. Além disso, o autor salienta que a distância entre K(1) K(2)#1 igual a 4,0029(18) Å o que, segundo o autor, demonstra claramente uma interação metal-metal fraca. Código de simetria Os anéis de benzeno apresentam ângulo de torção entre a e b de 5,84°, o que indica que o ligante é quase planar. Já os anéis c e d apresentam-se em planos diferentes, possuindo um ângulo diedro de 16,81°. O plano do anel de benzeno a é quase perpendicular ao do c como indicado pelo ângulo de torção entre eles de 87,15°. Os autores ainda apresentaram resultados os quais indicam que os complexos demonstraram eficiência na clivagem do DNA.

Cecconi e colaboradores, 2003, relatam estruturas de dois sais com metais alcalinos, sódio e potássio, com o ligante 2,4,6-trimercaptotriazina. O composto de potássio apresenta dois ambientes de coordenação distintos, que em ponte, criam uma rede unidimensional. O íon potássio K(1), que se encontra em um centro de simetria, está ligado a outro íon potássio, K(2), por duas moléculas de água, O(1) e O(2), além de um átomo de enxofre S(6) do ligante, todos em ponte. Um ligante triazina através das ligações S(1)-K(1) e S(3)-K(2) atua formando uma ponte entre os dois íons. Para completar sua esfera de coordenação, K(1) está ligado a O(2)' proveniente de uma molécula de água e por S(6)' do grupo triazina, sendo esses

átomos doadores gerados por simetria. O átomo K(2), atua em ponte com K(2)' através de oxigênios da água O(3) e O(3)' com distâncias de ligação de 2,751 (4) e 3,027(4) Å, respectivamente. A coordenação em volta do K(2) é completada pelo doador S(5) de uma segunda triazina referente a outra unidade monomérica que gera o polímero unidimensional, Figura 18.

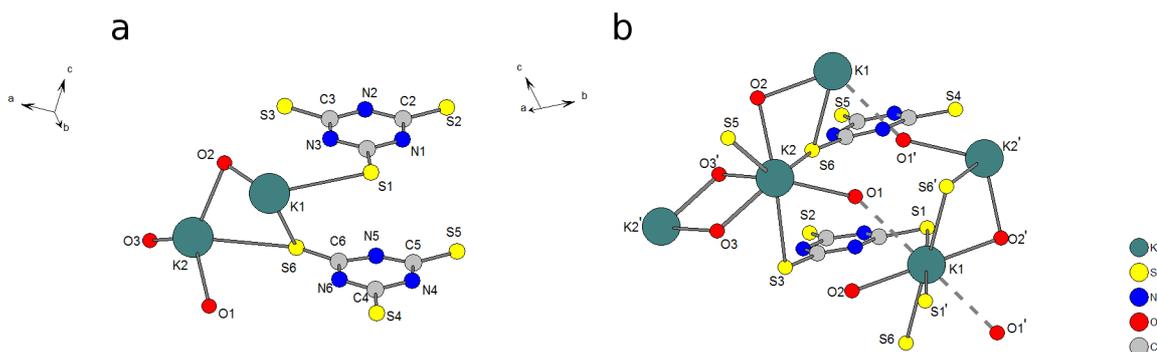


Figura 18. Representação estrutural (a) da parte assimétrica do complexo; (b) ambiente de coordenação (CECCONI *et al.*, 2003)

Hanna e colaboradores sintetizaram três complexos de potássio. O trabalho em questão refere-se à síntese de estado sólido e estrutura de um sal de mono-potássio do calixareno $(\text{KH}_3\text{L}_1 \cdot 2\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ e dois mono-sais de potássio de *p*-ter-butilcalixareno $(\text{KH}_3\text{L}_2 \cdot 3\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{KH}_3\text{L}_2 \cdot 4\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. O texto tem como objetivo a comparação do estado sólido da primeira estrutura de sais ânions calixarenos que diferem apenas nos seus *p*-substituintes. Um dos complexos sintetizado pelos autores é apresentado na Figura 19.

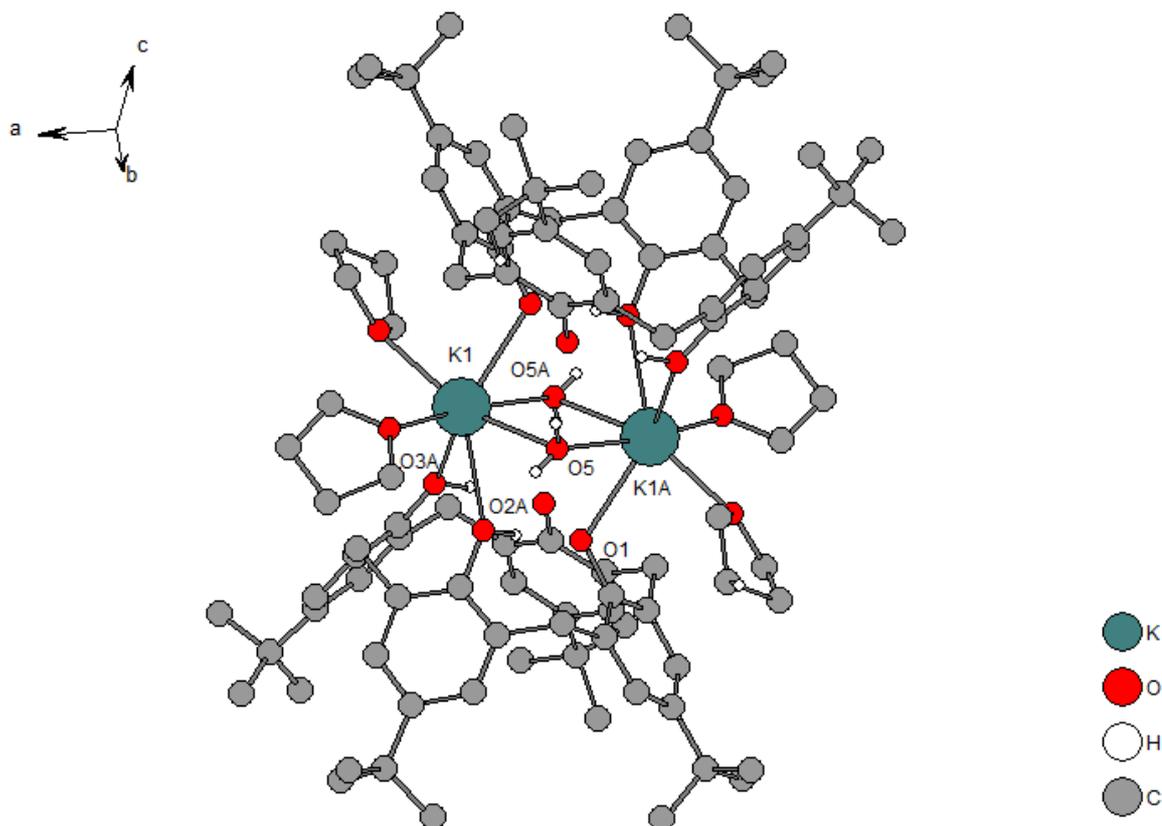


Figura 19. Representação estrutural do composto $C_{44}H_{55}KO_4 \cdot 3C_4H_8O \cdot H_2O$ (HANNA *et al.*, 2002)

A estrutura do estado sólido é um complexo centrossimétrico dinuclear com ponte através de moléculas de água ligadas entre dois átomos de potássio(I), e quatro moléculas terminais de THF que, também, estão ligados aos átomos de potássio(I). As distâncias encontradas para ponte de potássio água são K(1)–O(5) 2,935(2) Å, K(1)–O(5A) 2,737(2) Å. As ligações K(1)–O(1), K(1)–O(2A) e K(1)–O(3A) apresentam distâncias de 2,856(2), 2,836(2), e 2,755(2) Å, respectivamente. A separação internuclear entre os íons de potássio é 4,2003 (11) Å.

Gao *et al.*, 2012, relataram a estrutura cristalina de três compostos com o ligante ácido piridina-2,3,5,6-tetracarboxílico (H_4pdtc), dentre os quais dois destes serão relatados nesta revisão. O composto 1, é um complexo polimetálico que apresenta em sua estrutura dois íons de zinco, um íon manganês, dois íons de potássio, onze moléculas de água e dois ligantes ($pdtc^{4-}$), tendo os anéis piridina do ligante completamente planares. O íon potássio apresenta dois ambientes de coordenação, K(1) tem número de coordenação igual a sete e K(2) igual a nove, conforme pode ser observado na Figura 20.

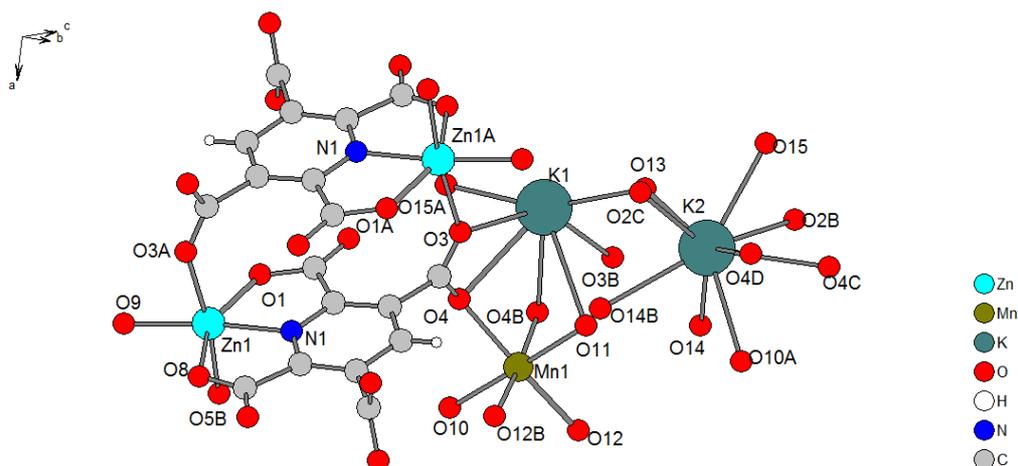


Figura 20. Representação estrutural do complexo $K_2Zn_2Mn(pdtc)_2$. (GAO *et al.* 2012)

O complexo 1 é um polímero de coordenação heterotrimetálico que forma uma rede tridimensional, sendo que duas dimensões são formadas a partir das ligações Zn-Mn-pdtc, e a outra ocorre a partir das ligações K-O. O íon K(1) se conecta a K(2) por um átomo de oxigênio (O13w) em ponte, como pode ser observado na Figura 21, a partir destas pontes o composto cresce ao longo de uma cadeia unidimensional.

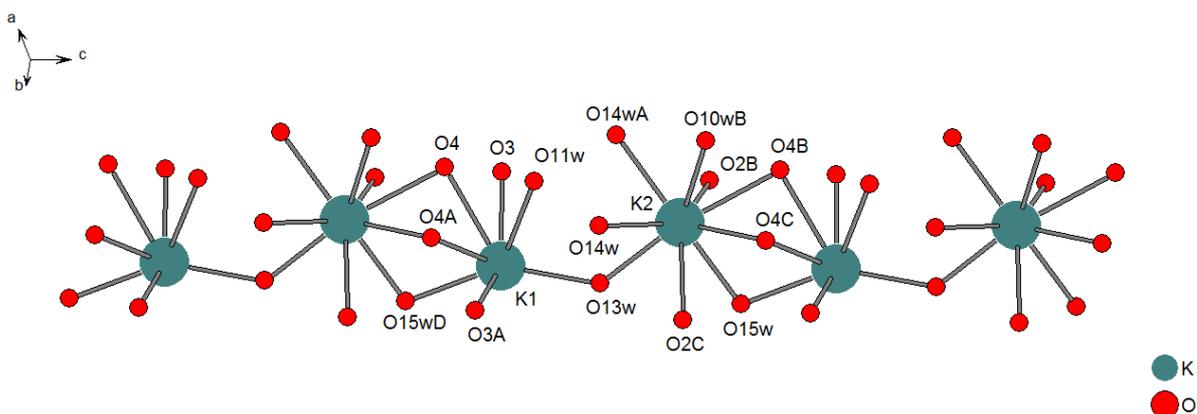


Figura 21. Representação estrutural da cadeia polimérica do composto *via* pontes de oxigênio (GAO *et al.*, 2012)

O composto 2, representado na Figura 22 consiste de uma unidade estrutural polinuclear centrossimétrica, o qual se polimeriza em um plano bidimensional. Neste complexo o íon potássio esta coordenado por oito átomos doadores, dentre eles,

quatro são ligantes água, todos em ponte (O(10wG), O(11wG), O(14w), O(14wE)), dois átomos de oxigênio O(8G), O(3H) a partir de duas moléculas de ligante H4pdtc e, para completar a esfera de coordenação, duas moléculas de água O(12w) e O(13w).

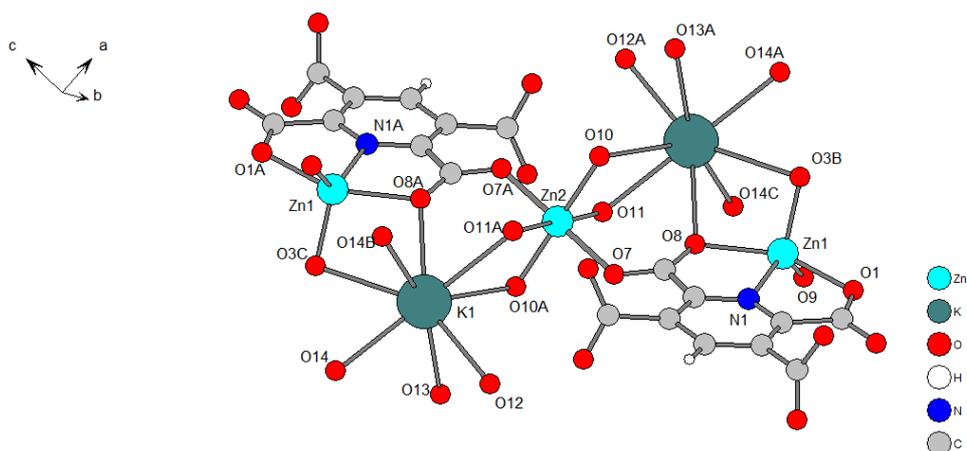


Figura 22. Representação estrutural do complexo $K_2Znpdpc$. (GAO *et al.*, 2012)

Os dois átomos de K(1) são ligados um ao outro por dois átomos de oxigênio O(14w) e O(14wE) em ponte para formar, então um dímero. Os dímeros são ainda ligados por Zn(2) para formar uma rede polimérica, como pode ser visto na Figura 24.

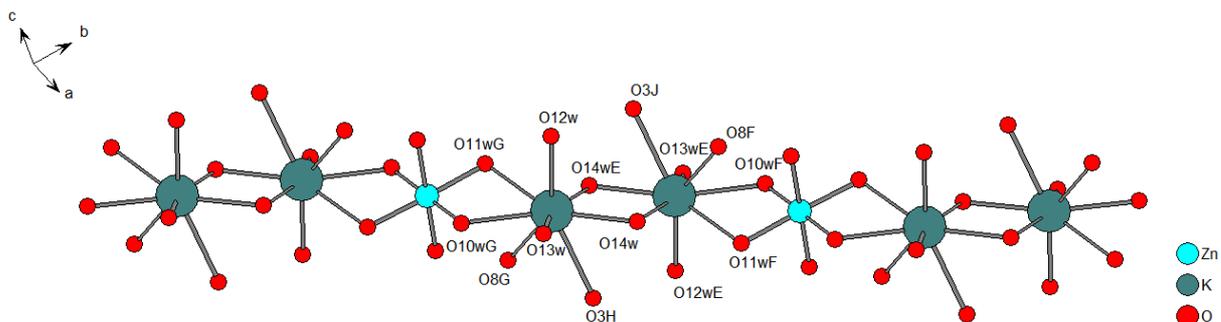


Figura 23. Representação da cadeia polimérica gerada através de ligantes água (GAO *et al.*, 2012)

Lejon, Gorovoy & Khrustalev, 2012, relataram a síntese e a estrutura de um composto contendo como átomo metálico o íon potássio, como pode ser visto na Figura 24.

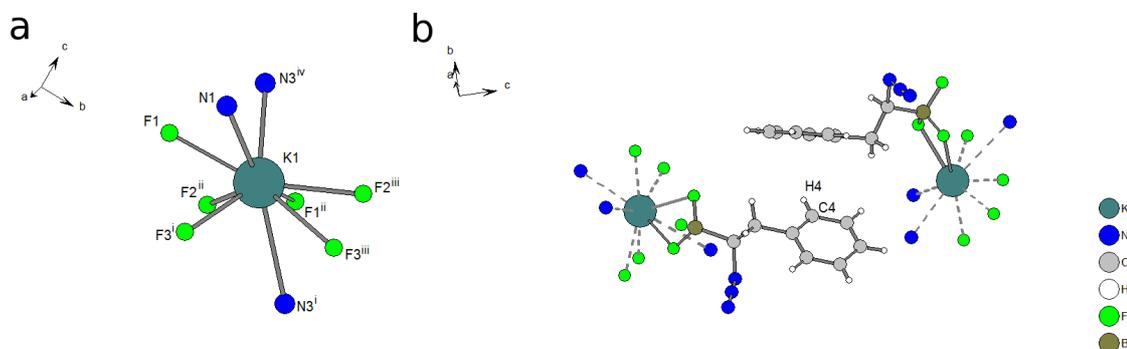


Figura 24. Representação do ambiente de coordenação do íon potássio (LEJON, GOROVOY e KHRUSTALEV, 2012)

O composto cristaliza no grupo espacial ortorrômbico $P2_12_12_1$. O íon potássio apresenta número de coordenação igual a nove, o qual pode ser descrito com a geometria de um antiprisma tetragonal monoencapuzado distorcido. Além disso, o empacotamento cristalino é estabilizado pelas interações $C4-H4 \cdots \pi$ entre os anéis de fenila com C(4) e a centroide com distância de 3,418 (3) Å.

Golenya *et al.*, 2012, sintetizaram e elucidaram a estrutura cristalina de um complexo heteronuclear tridimensional de cobre e potássio. O íon cobre apresenta uma geometria piramidal quadrada distorcida, sendo na posição apical é ocupado pelo oxigênio O(1W) da molécula de água que também serve como uma ponte entre os íons Cu(1) e K(1), como pode ser observado na Figura 25.

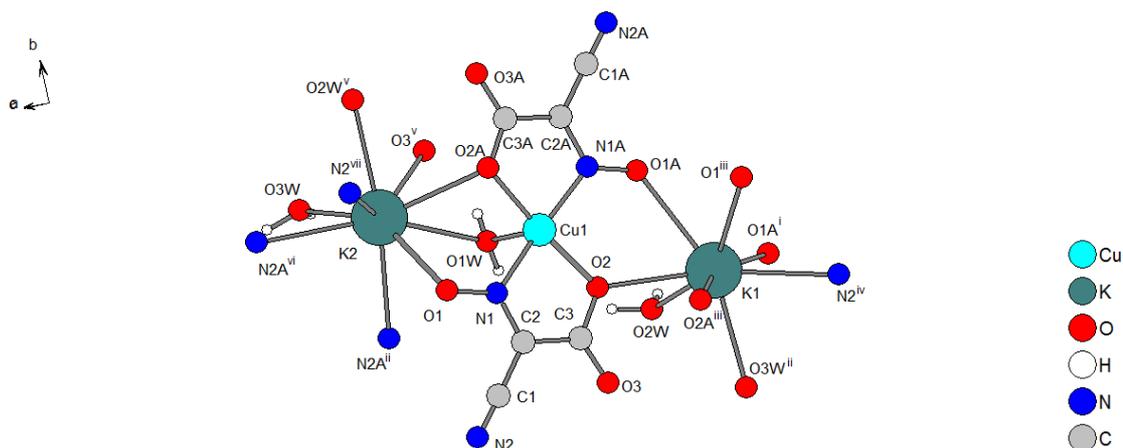


Figura 25. Representação molecular do complexo heteronuclear de cobre e potássio (GOLENYA *et al.*, 2012)

O oxigênio carboxílico O(2) atua como doador bifurcado entre os íons potássio K(1) e Cu(1). Esse íon tem em seu ambiente de coordenação um ligante quelato, o qual está também coordenado, através do oxigênio oximato O(1), a um segundo íon potássio K(2). Os íons potássio K(1) e K(2) apresentam número de coordenação oito e nove, respectivamente.

Danish e colaboradores, 2010, sintetizaram um polímero de coordenação com o íon potássio, como pode ser visto na Figura 26. O composto forma uma rede polimérica tridimensional, em que os íons potássio são ligados através dos oxigênios do grupo carboxilato e do grupo nitro, sendo que o grupo carboxilato se coordena bidentado a K(1). O íon potássio é um poliedro irregular KO_9 .

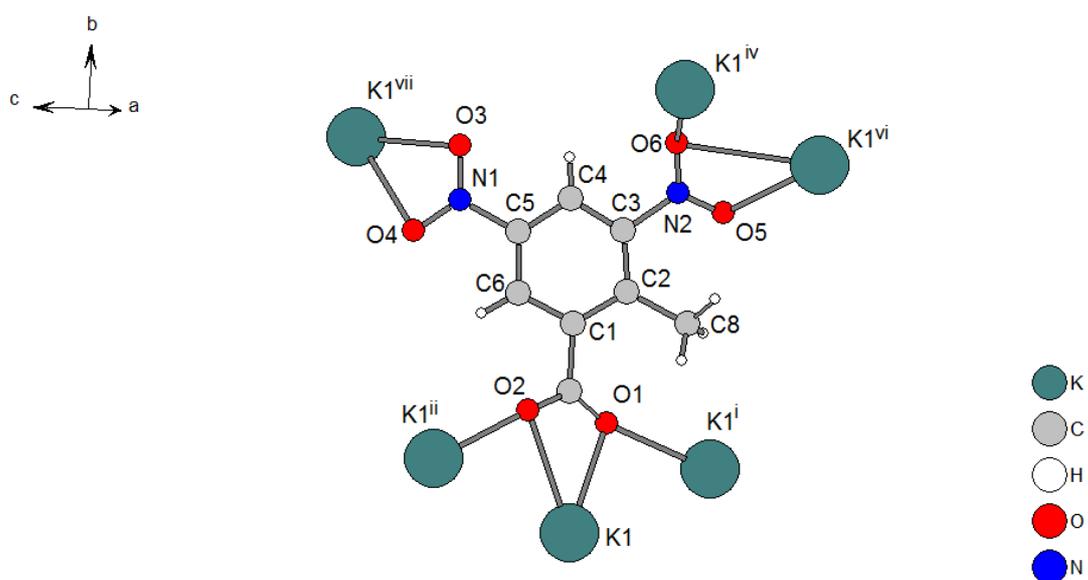


Figura 26. Representação estrutural do complexo (DANISH et al., 2010)

Os artigos supracitados corroboram para a discussão da estrutura cristalina a qual será apresentada neste trabalho. Além disso fomentam dados referentes a outras análises espectroscópicas.

4 - PARTE EXPERIMENTAL

As sínteses do ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona e de seu complexo de potássio envolveram reagentes e solventes sem prévio tratamento. Para a caracterização dos compostos obtidos foram utilizados o ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, bem como para o ligante foi utilizada a espectroscopia ultravioleta-visível e, para o complexo a difração de raios-X em monocristal.

4.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 - Determinação dos Pontos de Fusão

Os compostos sintetizados tiveram seus pontos de fusão determinados usando um aparelho Fisatom 430 D, pertencente ao Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica na FURG-Universidade Federal do Rio Grande.

4.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos através da técnica de reflectância difusa (DRIFT) em um espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu Prestige-21, com leituras na região de 4000 a 400 cm^{-1} pertencente ao Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica na FURG-Universidade Federal do Rio Grande.

4.1.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A análise do composto por ressonância magnética nuclear de ^1H foi realizada em um espectrômetro Anasazi Eft 60 de 60 MHz, pertencente à FURG-Universidade Federal do Rio Grande. Para a análise da amostra empregou-se como solvente DMSO deuterado.

4.1.4 - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

O espectro do ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona na região do

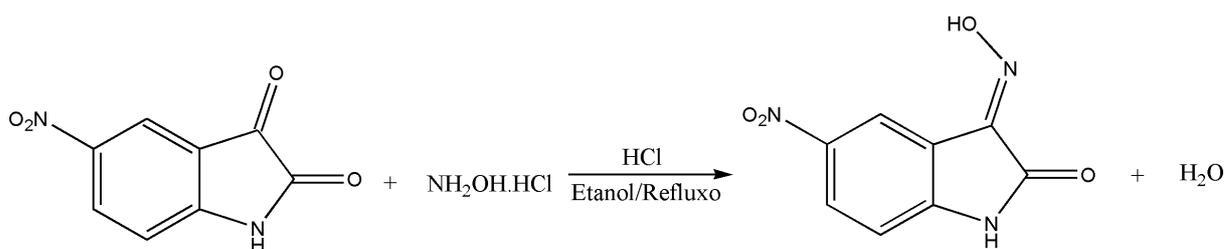
ultravioleta-visível foi obtido através da varredura na região de 220-800 nm em um espectrofotômetro UV-2550, pertencente ao Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica na FURG-Universidade Federal do Rio Grande. Os dados foram tratados com o programa Origin® para obter-se a deconvolução do espectro, tendo o função gaussiana apresentado melhor correlação com o perfil das bandas do composto.

4.1.5 - Difração de raios-X em monocristal

A estrutura cristalina do complexo foi obtida utilizando a técnica de difração de raios-X em monocristal. Os dados de difração do complexo foram coletados à temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Bruker Apex II com detector de área CCD, com a colaboração do Profº Dr. Manfredo Hörner, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 – Síntese do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona



Esquema 1. Síntese do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona

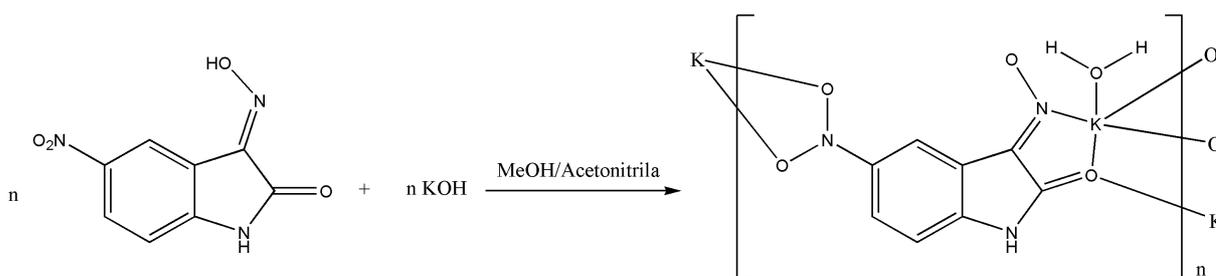
A síntese do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona foi realizada mediante adição de 1 mmol (1,92 g) de 5-nitroindol-2,3-diona e 1 mmol (0,69 g) de cloridrato de hidroxilamina em 50 mL metanol e 1 ml de ácido clorídrico. A solução foi mantida sob refluxo por três horas, sendo obtido um precipitado amarelo, sendo logo filtrado à vácuo. Depois de seco, foi isolado um produto sólido amarelo com

fórmula molecular $C_8H_5N_3O_4$ e massa molar igual a $207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O produto seco apresentou rendimento de 95%.

Caracterização:

- Ponto de fusão $> 300^\circ\text{C}$
- Espectroscopia de Infravermelho: Ver página 41.
- Espectroscopia do Ultravioleta-Visível: Ver página 47.
- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H): Ver página 50.

4.2.2 – Síntese do complexo *técto-poli*[μ -aquo-(3-hidroximino- κN -5-nitroindol- κO - μ -2-ona)potássio(I)]



Esquema 2. Síntese complexo *técto-poli*[μ -aquo-(3-hidroximino- κN -5-nitroindol- κO - μ -2-ona)potássio(I)]

A síntese do complexo *técto-poli*[μ -aquo-(3-hidroximino- κN -5-nitroindol- κO - μ -2-ona)potássio(I)] foi realizada mediante adição de 1mmol (2,07 g) de (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona e 1 mmol (0,56 g) de hidróxido de potássio em uma mistura composta por 30 mL metanol e 10 mL de acetonitrila. A solução foi mantida sob agitação por dez minutos e, em seguida, foi filtrada. Após sucessivas recristalizações foram obtidos cristais com coloração alaranjado intenso.

Caracterização:

- Ponto de fusão $> 300^\circ\text{C}$
- Espectroscopia de Infravermelho: Ver página 43.
- Difração de raios-X em monocristal: Ver página 53.

5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1- Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho consiste na exposição de uma amostra à radiação específica com comprimento de onda entre 2,5 e 25 μm , ou seja, de 400 à 4000 cm^{-1} . Essa região do espectro compreende um valor energético que varia de 8 a 40 kJ/mol e, com a absorção dessa energia, as ligações presentes em compostos orgânicos podem ter seus estiramentos modificados (PAVIA, 2010). Entretanto a simples absorção de energia não é o único requisito para que um fragmento possa ser observado ao utilizar-se essa técnica. Para isso ainda é necessário que haja a modificação no momento dipolo da molécula quando átomos forem deslocados uns em relação aos outros (ATKINS & PAULA, 2006).

Tendo-se em vista que esse processo de absorção de energia é discreto, logo a quantidade de energia é quantizada e está relacionada com as ligações intramoleculares existentes na amostra (ATKINS & PAULA, 2006). Assim, em conjunto com o conhecimento da rota sintética, é possível deduzir quais as ligações que ocorrem no analito.

5.1.1- Espectro de infravermelho do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona

O espectro na região do infravermelho foi obtido a partir de uma amostra do pré-ligante, a qual, após ter sido isolada do meio reacional foi deixada secar em um dessecador contendo sílica por vinte e quatro horas. A técnica utilizada para a leitura da amostra foi a reflectância difusa.

Através da leitura do espectro na região do infravermelho para o pré-ligante sintetizado, Figura 27, pode-se observar as bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do composto. As principais bandas cujos estiramentos caracterizam o pré-ligante são: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1597 cm^{-1} , $\nu(\text{O}-\text{H})$ 2883 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1718 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3207 cm^{-1} , $\nu_s(\text{N}=\text{O})$ 1311 cm^{-1} e $\nu_{as}(\text{N}=\text{O})$ 1508 cm^{-1} , os quais são observados na região do espectro de infravermelho de 450 a 4500 cm^{-1} .

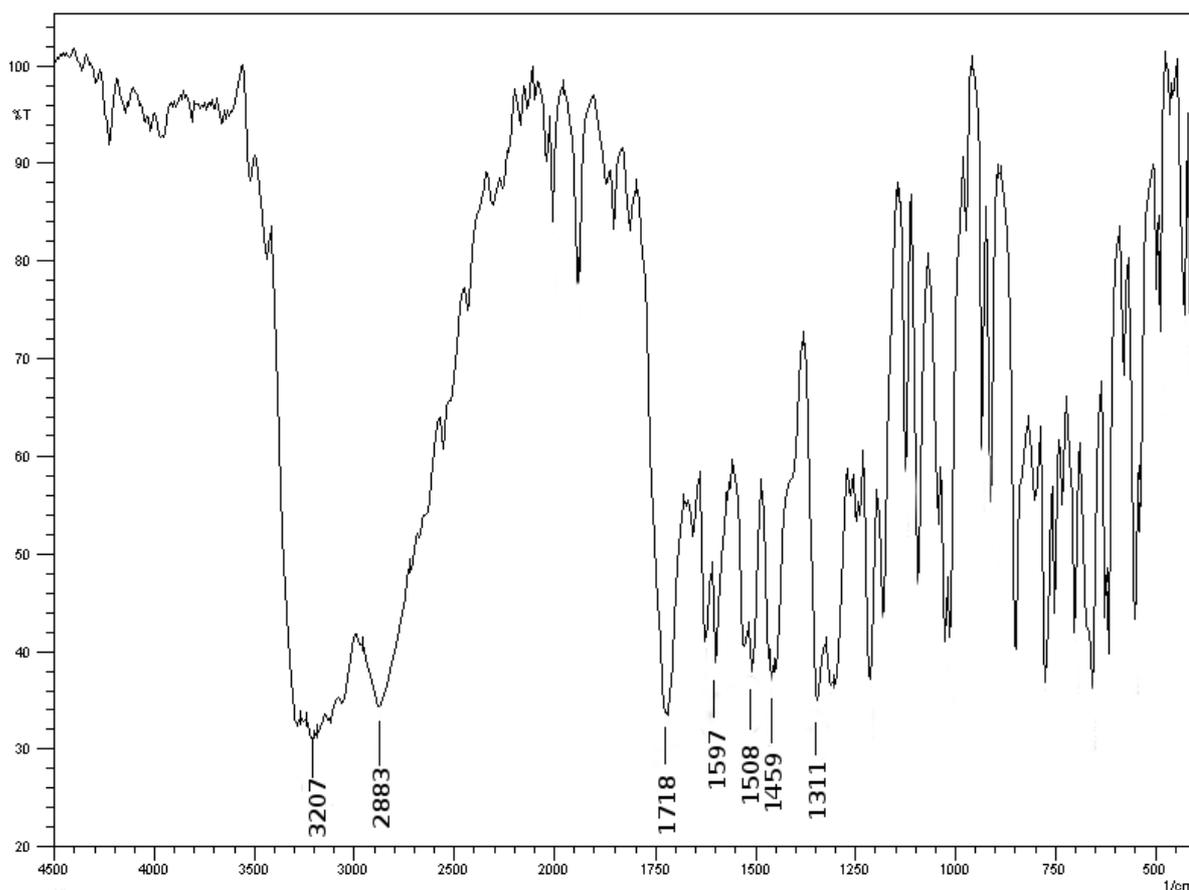


Figura 27. Espectro de infravermelho, abrangendo a região entre 450 e 4500 cm^{-1} para o pré-ligante.

A partir dos dados obtidos do espectro na região do infravermelho é apresentada a Tabela 1. Nessa são correlacionados os dados obtidos para o pré-ligante e dados da literatura.

Tabela 1. Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o pré-ligante e encontradas na literatura para compostos semelhantes, (PAVIA, *et al.*, 2010^a; MARTINS *et al.*, 2011^b; FONSECA, 2009^c; HUDAK, KOSTURIK, 1999^d).

Atribuição	Ligante		Dados da literatura	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
$\nu(\text{O-H})$	2883	MF	2904 ^{a,d}	F, I
$\nu(\text{C=N})$	1597	F	1595 ^{a,c}	F
$\nu_s(\text{N=O})$	1311	F	1355-1315 ^a	F
$\nu_{as}(\text{N=O})$	1508	F	1550-1490 ^a	F
$\nu(\text{N-H})$	3207	MF	3298 ^{b,c}	F
$\nu(\text{C=O})$	1718	MF	1714 ^{a,b}	MF

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

No espectro apresentado na Figura 27 é possível perceber a presença de uma banda de forte intensidade em 1597 cm^{-1} . Essa é atribuída à ligação C=N, a qual é de grande importância, pois confirma a obtenção do composto, sendo a única banda que ocorre no pré-ligante e que não ocorre nos reagentes precursores (FONSECA, 2009)(PAVIA, *et al.*, 2010). A presença do grupo nitro é confirmada por duas bandas de intensidade quase iguais, os valores de estiramentos simétrico e assimétrico são respectivamente 1311 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} , sendo esses valores próximos aos encontrados na literatura (PAVIA, *et al.*, 2010). No espectro também é possível observar uma banda de intensidade muito forte em 1718 cm^{-1} a qual corresponde ao estiramento da carbonila- α pertencente ao fragmento isatina do pré-ligante (MARTINS *et al.*, 2011) (PAVIA, *et al.*, 2010).

Não obstante, observa-se uma banda forte e larga em 2883 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H. A banda de forte intensidade observada em 3207 cm^{-1} é atribuída ao grupo N-H, sendo este valor um pouco mais baixo do que o relatado na literatura(FONSECA, 2009)(PAVIA, *et al.*, 2010).

Conforme o supracitado pode-se observar que o espectro na região do infravermelho além de confirmar a obtenção do pré-ligante através da presença do estiramento simétrico atribuído ao grupo azometina, também apresenta absorções que podem ser atribuídas aos outros grupos que possuem relevância para a caracterização da molécula. Além disso, é importante ressaltar que essas atribuições têm boa correlação com a literatura apresentada.

5.1.2 Espectro de infravermelho do complexo *técto-poli*[μ -aquo-(3-hidroxiimino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)]

O espectro na região do infravermelho para o complexo foi obtido a partir de uma amostra do composto polimérico advindo de um ensaio de cristalização. Este foi retirado do recipiente e seco ao deixá-lo em descanso em um dessecador por 4 horas. Em seguida a amostra foi submetida à técnica relectância difusa para a obtenção do espectro.

As principais bandas que possibilitam a caracterização do complexo polimérico podem ser encontradas no espectro de infravermelho na região de 450 a 4500 cm^{-1} apresentado na Figura 28.

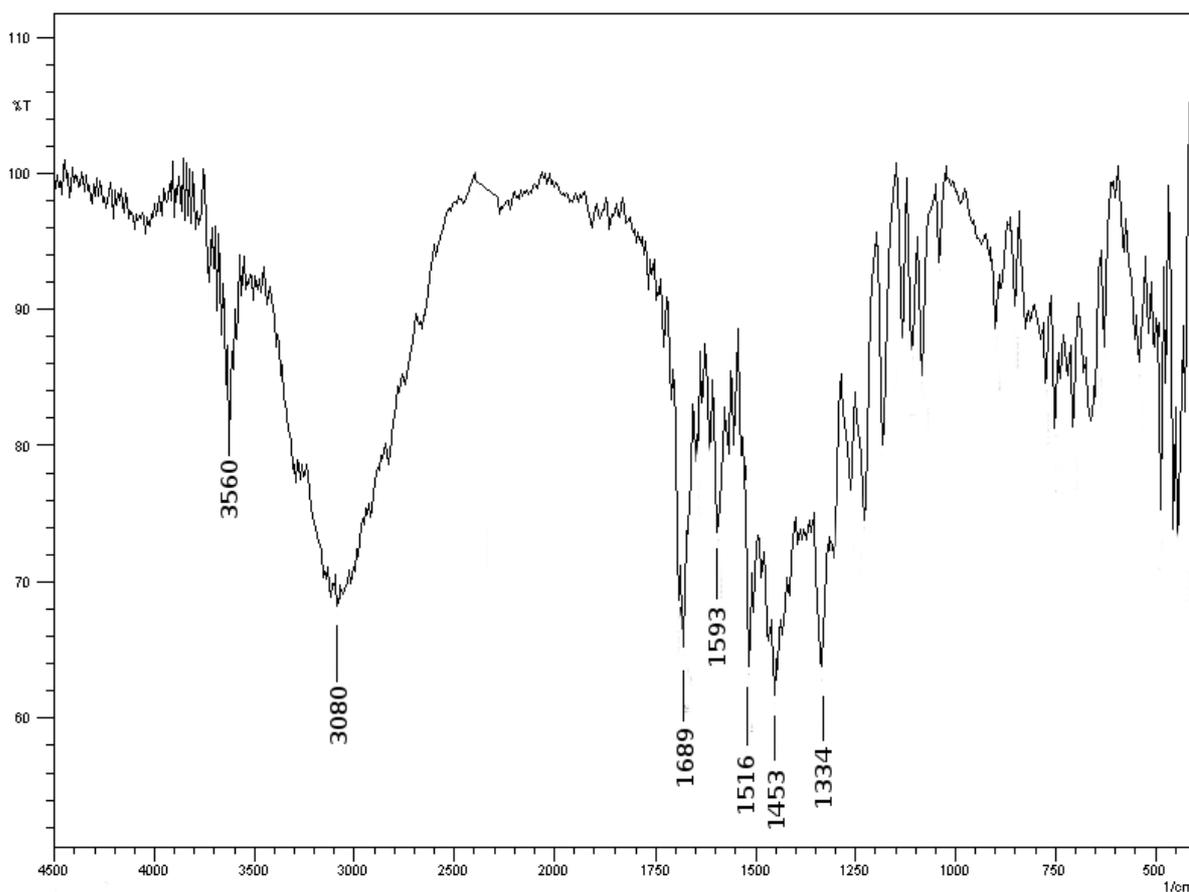


Figura 28. Espectro no infravermelho, abrangendo a região entre 450 e 4500 cm^{-1} para o complexo de potássio

A partir dos dados obtidos da leitura espectroscópica na região do infravermelho foi possível relacioná-los com os dados obtidos para o pré-ligante. Nesse sentido, na Tabela 2 são comparados os dados espectroscópicos desses dois compostos.

Tabela 2. Comparação entre bandas de infravermelho obtidas para o pré-ligante e seu complexo de potássio.

Atribuição	LIGANTE		COMPLEXO	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade Relativa
$\nu(\text{O-H})$	2883	MF	-	-
$\nu(\text{C=N})$	1597	F	1593	F
$\nu_s(\text{N=O})$	1311	F	1334	F
$\nu_{as}(\text{N=O})$	1508	F	1516	F
$\nu(\text{N-H})$	3207	MF	3080	MF
$\nu(\text{C=O})$	1718	MF	1689	MF

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

O espectro do complexo revela do desaparecimento do estiramento O-H. Isso já era esperado, pois sendo esse o hidrogênio mais ácido, era necessária sua saída para a estabilização de carga do composto, tendo em vista a coordenação do íon potássio. Isso está de acordo com a rota sintética de obtenção do composto polimérico e os dados cristalográficos (página 53).

Por outro lado, o espectro do complexo apresenta uma banda inexistente no espectro do pré-ligante. Essa absorção ocorre em 3560 cm^{-1} e pode ser atribuída ao estiramento O-H presente no composto polimérico. Na página 64 será discutida a colaboração da molécula de água para a formação da polimerização tridimensional do composto.

Além disso, é notável a abrupta diminuição no número de onda para o estiramento N-H do grupo indol ao comparar-se com o do pré-ligante. Entretanto este valor está de acordo com o esperado para o grupo N-H que faz ligações de hidrogênio, pois ligações de hidrogênio intermoleculares enfraquecem a ligação, deslocando assim a banda para uma frequência mais baixa (PAVIA, *et al.*, 2010). Essa pode ser observada na página 64, inserida na discussão dos dados cristalográficos para o composto polimérico.

Ademais, ao compararem-se os números de onda entre os grupos do pré-ligante e do complexo pode-se perceber que esses apresentaram uma discreta diminuição no número de onda. Essa diminuição na energia necessária para o estiramento dessas ligações não era esperada, pois a ligação desses átomos doadores com o centro metálico enrijece sua posição. Assim, torna-se necessária uma energia maior para a realização de seu estiramento com o átomo pertencente à cadeia. Embora não tenha sido encontrada uma explicação na literatura que justifique a diminuição no número de onda que um grupo absorve ao comparar-se o pré-ligante e o complexo, isto foi relatado por (Koturiak, Hudák, 1999) em compostos com um ligante análogo ao deste trabalho, o isatina-3-oxima. O autor não justifica esse efeito, porém é possível conjecturar uma possível causa disso.

Tendo em vista que a natureza de ligação entre o íon potássio e os átomos doadores tem um caráter iônico relevante, a aproximação desses átomos ao centro metálico pode ter acarretado em um pequeno aumento da distância de ligação desses com a cadeia do anel indol, ainda que não haja o aumento da rigidez dessas. Assim, o comprimento de onda necessário para interagir com o momento dipolo da ligação também seria maior, logo a energia menor.

5.2- Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A radiação na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) apresenta comprimento de onda entre 190 e 780 nm. Sua interação com uma molécula permite a modificação do estado eletrônico dos elétrons presentes na eletrosfera de alguns átomos, assim elétrons localizados em orbitais de baixa energia, ao absorverem-na, transitam para um orbital de maior energia. Esses átomos, ou conjunto de átomos, são ditos cromóforos (FARIAS, 2005).

Essas transições não ocorrem isoladamente, pois ao fornecer energia adequada a um elétron trocar seu estado quântico, também é fornecida energia para que ocorram mudanças no estado rotacional e vibracional da molécula. Isso provoca uma distribuição gaussiana de energia em uma transição, pois assim como pode ser observado nos espectros obtidos para essa região do espectro, para cada transição eletrônica há diversos estados rotacionais e vibracionais (PAVIA, 2010). A Figura 29 apresenta as transições eletrônicas possíveis em um ligante.

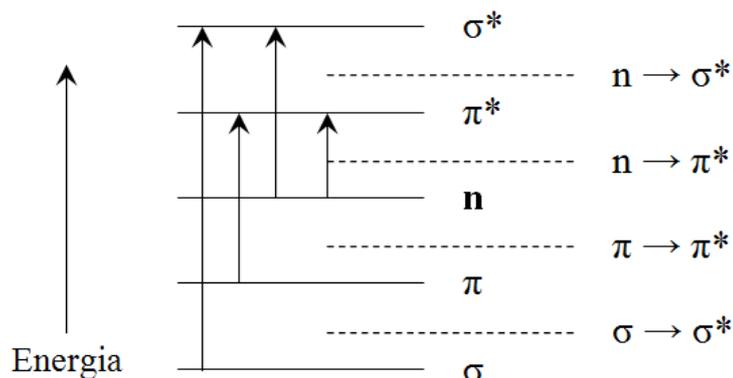


Figura 29. Representação das transições eletrônicas possíveis em uma molécula orgânica (FARIAS, 2005).

As transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ requerem um grande quantum de energia, por isso só ocorrem no ultravioleta sob vácuo (FARIAS, 2005). Sendo assim, transições desse tipo podem ser desconsideradas quando a amostra não for submetida a essa condição. Nesse sentido, os solventes que só possuem esse tipo de transições, como os alcanos, podem ser ditos solventes brancos, pois não apresentam transições que possam ser medidas pelo aparelho. Dessa forma, usualmente, somente as transições $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ são passíveis de observação e, conseqüentemente, de serem atribuídas (FARIAS, 2005).

5.2.1- Análise de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona

O espectro na região do ultravioleta-visível do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona foi obtido através de varreduras entre a região de 220-800nm em metanol. Além disso, foi utilizado o programa Origin[®] para realizar a deconvolução do espectro. Esse pode ser visto na Figura 30.

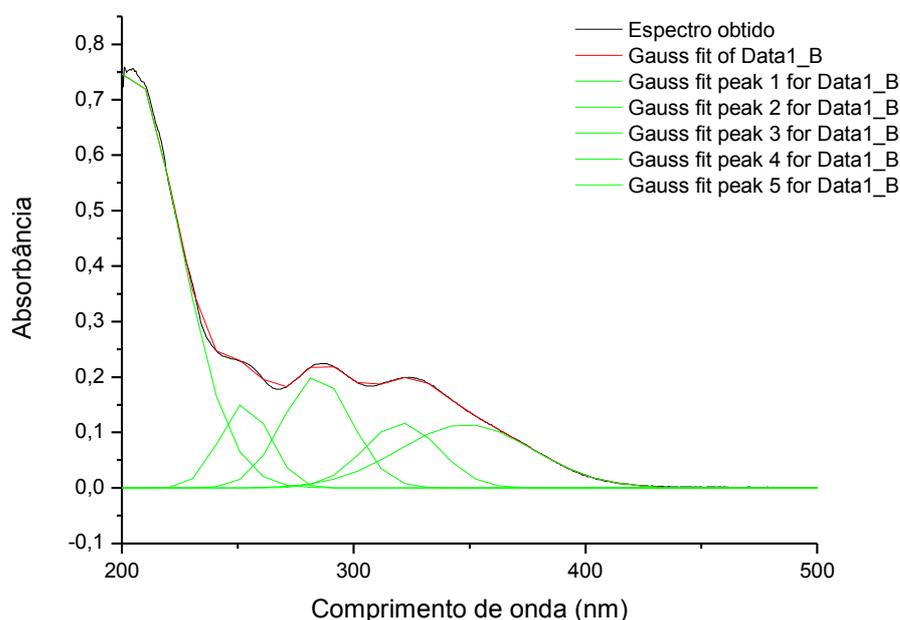


Figura 30. Espectro do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona deconvoluido

Como se pode observar no espectro de linha preta, o perfil das bandas de absorção não condiz com distribuições gaussianas. Isso pode ser atribuído a sobreposição de bandas que absorvem em regiões próximas. Devido a isso foi necessário realizar a deconvolução do gráfico, o que consiste em devolver o perfil gaussiano as transições que compõe o espectro, ao separar aquelas que estão sobrepostas. O espectro deconvoluido é apresentado em linha verde, com suas devidas regiões de absorção. Devido à complexidade do referido espectro, transições que ocorrem com $\Delta\lambda < 10$ foram consideradas uma só, pois tendo em vista o grande número de cromóforos presentes na molécula seria inviável separar transições tão próximas. Além disso, foram desconsideradas transições proibidas por *spin* por apresentarem baixa absorvância molar, pouco influenciam na

sobreposição das bandas. Sendo assim, pode-se observar cinco regiões de absorção, a atribuição das transições e correlação com a literatura é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação entre o comprimento de onda das transições obtidas com a literatura (PEDERZOLLI, 2012^a)(MARTINS *et al.*, 2011^b)(FARIAS, 2005^c)(PAVIA, *et al.*, 2010^d)

Atribuição	Transição Eletrônica	Ligante	Dados da literatura
		Comprimento de onda (nm)	Comprimento de onda (nm)
N-H	$n \rightarrow \pi^*$		190 ^c
C=N	$\pi \rightarrow \pi^*$	<200	190 ^{c,d}
C=O	$n \rightarrow \sigma^*$		188 ^d
E1	$\pi \rightarrow \pi^*$	254,4	184 ^d
E2	$\pi \rightarrow \pi^*$	285,2	202-260 ^{a,c,d}
B	$\pi \rightarrow \pi^*$	321,3	255-276 ^{a,c,d}
Indol	$\pi \rightarrow \pi^*$		361 ^{a,b}
C=N	$n \rightarrow \pi$	348,9	371 ^{b,c}

Conforme o supracitado, a região mais energética do espectro, menor comprimento de onda, apresenta diversas transições sobrepostas. Essas apresentam um máximo além do limite observável, que é de 220 nm. Esse limite advém da transição eletrônica que o solvente apresenta, o qual apresenta um λ_{\max} de 177 nm, porém, devido ao perfil gaussiano da absorção, se estende até 220 nm. Entretanto, mesmo assim, é possível afirmar que nessa região estão presentes as transições $n \rightarrow \pi$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ provenientes das ligações N-H, C=N e C=O, respectivamente (FARIAS, 2005) (PAVIA, *et al.*, 2010).

Um anel aromático livre de substituições possui três bandas de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$. Essas transições são chamadas bandas primárias em 184 e 202 nm e a banda secundária (com estrutura fina) em 255 nm (ou E₁, E₂ e B; respectivamente) (PAVIA). Entretanto, embora a banda primária mais energética, E₁, não seja usualmente observada na espectroscopia UV-Vis, neste trabalho foi possível atribuí-la e essa apresenta um máximo de 254 nm e $\epsilon=11521 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a qual parece não estar sobreposta por nenhuma outra transição. Esse grande aumento no número de onda, ao compará-lo ao anel livre, também ocorre nas bandas E₂ e B que

apresentaram seus máximos em 285 e 321 nm, respectivamente. Isso ocorre devido às diferenças estruturais que o referido composto apresenta (também em relação ao anel livre), cujas quais provocam um efeito batocrômico elevado. Essas diferenças são pertinentes à presença da cadeia indol, bem como do grupo nitro ligado ao anel.

A cadeia indol, a qual possui neste trabalho uma transição em 348,9 nm e $\epsilon=955 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ estabiliza por ressonância os orbitais do anel aromático, favorecendo a diminuição da energia necessária para as transições que ocorrem nele, ou seja, proporciona o aumento no comprimento de onda da transição. Esse efeito pode ser observado em trabalhos recentes (PERDERZOLLI, 2011)(MARTINS *et al.*, 2011). Nesses, as bandas de transição E_2 são atribuídas em 260 e 264 nm, respectivamente. Já a banda B apresenta um máximo em 276 nm no primeiro trabalho e não foi observada no segundo, devido à sobreposição de bandas no espectro.

Além disso, a diminuição de energia necessária para essas transições é justificada pela presença do grupo nitro ao anel aromático, pois a presença desse grupo retirador de elétrons favorece o efeito de deslocamento para um comprimento de onda maior nas transições do anel aromático (PAVIA *et al.*, 2010). Sendo assim, devido ao efeito de estabilização sinérgico que esses cromóforos provocam, as transições que ocorrem no anel sofrem um severo efeito batocrômico, o qual justifica a diferença de energia para as transições no anel livre e o do presente trabalho.

O grupo nitro, além de promover a estabilização dos orbitais π^* , também apresenta uma transição passível de observação, trata-se de uma transição $n \rightarrow \pi^*$ proibida em 280 nm (FARIAS, 2005). Porém, embora haja uma transição próxima no espectro, essa não pode ser atribuída somente a esse grupo, pois por ser proibida por simetria sua absorvidade molar é muito pequena ($\epsilon=22 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Por fim, a carbonila presente no pré-ligante também apresenta transições eletrônicas. O composto carbonílico típico apresenta a transição $n \rightarrow \pi^*$ entre 280 e 290 nm e é proibida por spin, além disso, apresenta uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ a qual apresenta máxima absorvidade molar em 188 nm (PAVIA *et al.*, 2010). Enquanto isso, espectro do pré-ligante não permite a atribuição dessas transições eletrônicas. A primeira, devido à demasiadamente baixa absorvidade molar, encontra-se sobreposta por outras transições eletrônicas. Já a segunda está fora dos limites de detecção do aparelho, bem como sofreria sobreposição da transição

eletrônica do solvente.

5.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi obtido a partir de uma amostra do pré-ligante dissolvida em DMSO deuterado.

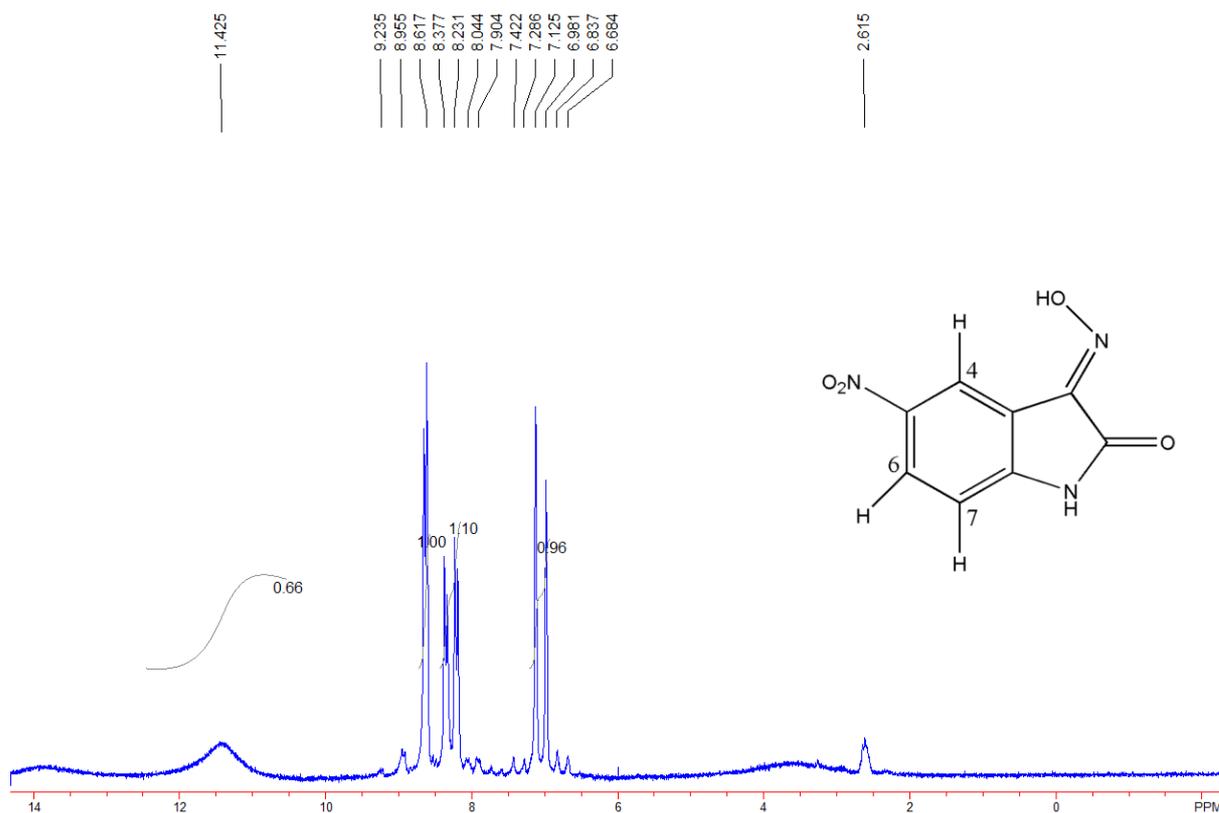


Figura 31. Espectro de ressonância magnética nuclear de átomos de hidrogênio do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona

O espectro de ressonância magnética nuclear do ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona, embora a molécula apresente uma pequena quantidade de átomos de hidrogênio, possui interessantes informações quanto a sua estrutura.

O pré-ligante apresenta um sinal de deslocamento químico em 11,425 ppm, esse refere-se ao hidrogênio hidrazínico. Este alto deslocamento químico é devido ao hidrogênio estar ligado a um átomo muito eletronegativo o que o deixa desblindado (PAVIA *et al.*, 2010). Entretanto, ainda há na molécula um átomo de hidrogênio o qual apresenta um deslocamento químico ainda maior que esse.

Trata-se do hidrogênio pertencente ao grupo oxima. Isso se deve ao ambiente próximo a esse átomo, pois por estar ligado a um oxigênio, o qual ainda está ligado a um átomo de nitrogênio, tem sua densidade eletrônica deslocada com maior intensidade que o hidrogênio hidrazínico, sendo assim, mais desblindado que esse.

Entretanto, não como atribuir de forma inequívoca o deslocamento químico a esse átomo, o qual apresenta-se próximo de 14 ppm. Isso ocorre devido à limitada capacidade do equipamento utilizado em emparelhar os spins nucleares desses átomos, pois trata-se de um aparelho de 60 MHz. Nesse sentido, quanto maior for campo magnético, maior a resolução do espectro (PAVIA *et al.*, 2010). Assim, embora a diferença absoluta do deslocamento químico não mude, é possível detectar átomos mais desblindados, bem como apresentar linhas mais estreitas, especialmente para átomos com deslocamentos químicos elevados. Justamente por esse motivo, o átomo hidrogênio hidrazínico aparece com perfil de ombro.

Além disso, é notável a diferença dos sinais para os átomos de hidrogênio do anel aromático. O dubleto em 8,617 ppm refere-se ao hidrogênio na posição quatro do anel aromático, pois esse acopla com o hidrogênio da posição seis (meta), tendo $^3J_{46}$ o valor de 1,88 Hz, o qual é próximo de 2 Hz, sendo esse o valor esperado (PAVIA, 2010). O fato de seu deslocamento químico ser mais alto que outros hidrogênios do anel aromático é justificado pela sua proximidade ao grupo nitro. O hidrogênio da posição seis apresenta um sinal de duplo dubleto, tendo os sinais de maior intensidade o deslocamento químico em 8,377 e 8,231 ppm. Esse perfil de sinal é atribuído a dois acoplamentos. O primeiro já foi mencionado, enquanto que o segundo ocorre com o hidrogênio da posição sete. Essa atribuição, além da averiguação dos hidrogênios vizinhos, deve-se a ele apresentar um deslocamento químico intermediário em relação aos outros hidrogênios do anel aromático. Nesse sentido, embora a posição que ele se encontre, de número seis em relação ao anel indol, ser equidistante ao substituinte eletronegativo em relação ao hidrogênio de posição quatro, ele está mais distante do grupo oxima, o qual exerce pequena, mas sensível, ação de desblindagem no hidrogênio da posição quatro.

Ainda é possível observar o pico referente ao hidrogênio que ocupa a posição seis da cadeia indol. Trata-se de outro duplo dubleto, com os sinais de maior intensidade o deslocamento químico de 7,125 e 6,981 ppm, os quais se referem ao hidrogênio na posição sete do anel aromático. Além de este estar acoplado ao hidrogênio na posição seis, esse ainda acopla com o hidrogênio hidrazínico de forma

análoga ao outro duplo dubleto desse espectro. O deslocamento químico referente a esse sinal é menor devido a sua maior distância ao grupo nitro. Por fim ainda há o sinal referente ao solvente utilizado, DMSO, em 2,615 ppm.

5.4- Difração de raios-X em monocristal

A difração de raios-X em monocristal tem por objetivo a obtenção de informações da organização molecular, a nível atômico, de sólidos cristalinos. Sendo assim, tem como pré-requisito, e maior limitante, a obtenção de um monocristal de boa qualidade para a realização desta análise. A amostra, uma vez montada no goniômetro é irradiada com feixes de raios-X monocromáticos, os quais são difratados e seguem até o detector (HOLLER, SKOOG & CROUCH, 2009). Após a indexação dos dados e resolução da estrutura, é obtida a posição dos átomos dentro do retículo cristalino.

A partir disso, diversas informações importantes quanto à organização atômica do composto podem ser obtidas, como a unidade assimétrica, a qual através de operações de simetria permite obter a cela unitária. Essa, por sua vez representa a menor unidade de volume que contém todas as informações estruturais e de simetria que podem, com as operações de translação, reproduzir o sólido como um todo (OLIVEIRA, 2009).

A cela unitária tem como variáveis o tamanho dos eixos a , b e c , bem como os ângulos entre esses eixos α , β e γ . Considerando-se que os átomos podem ocupar somente os vértices dessas Figuras, a combinação dessas variáveis apresenta sete tipos de sistemas cristalinos, chamados de simples ou primitivas. Entretanto, átomos/moléculas podem ocupar posições diferentes dentro da cela unitária, como no centro do poliedro ou de sua face. Assim, em 1848 Auguste Bravais propôs que são possíveis quatorze sistemas de cristalização, conhecidos como Redes de Bravais (OLIVEIRA, 2009).

A combinação dos trinta e dois grupos cristalográficos pontuais com as operações translacionais e as quatorze Redes de Bravais proporcionam 230 grupos espaciais, os quais representam todas as formas possíveis que um sólido pode se organizar. Cada um desses possui propriedades peculiares de sua constituição espacial, devido a isso, diferentes compostos que pertençam ao mesmo grupo

espacial, no estado sólido cristalino, apresenta propriedades semelhantes (ATKINS & PAULA, 2006).

Assim, a técnica de difração de raios-x em monocristal permite determinar as distâncias e ângulos de ligação, bem como as interações intermoleculares que ocorrem no estado sólido. Essas informações são importantes para propor e/ou compreender mecanismos biológicos em proteínas e enzimas.

Determinação da estrutura cristalina

5.4.1 Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina composto *técto-poli*[μ -aquo-(3-hidroxiimino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)]

O composto foi cristalizado a partir da evaporação lenta em acetonitrila e metanol (3:2). Os cristais obtidos possuem cela ortorrômbica e grupo espacial *Pbca*. O conteúdo da cela é composto de oito fórmulas mínimas, sendo a unidade assimétrica composta por uma molécula do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindol-2-ona, uma molécula de água coordenada e um íon potássio. A resolução da estrutura indica, conforme se pode observar, que o fragmento oximato apresenta uma desordem posicional, a forma de elipsóides com a probabilidade de 50% é mostrada na Figura 32.

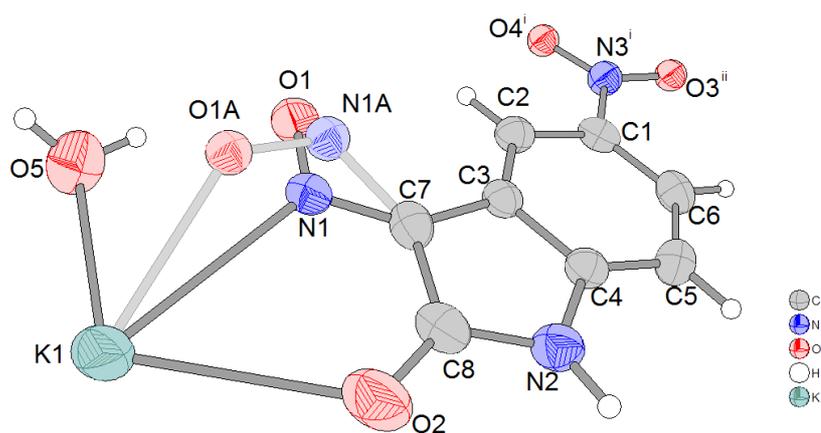


Figura 32. Projeção estrutural da parte assimétrica do complexo de potássio. Elipsóides com probabilidade de 50%. Código de simetria: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$

Para a solução da desordem da estrutura a instrução PART foi utilizada. Assim foi possível separar a contribuição que cada fragmento oximato (O doador e N

doador). O refinamento da estrutura molecular do composto polimérico os parâmetros cristalográficos e os detalhes da coleta de dados são apresentados na Tabela 4. Para a elucidação da estrutura foram utilizados os seguintes programas: APEX2 (Bruker, 2009), SAINT (Bruker, 2009), SADABS (Bruker, 2002), SHELXL97 (Sheldrick, 2008). Além desses, foram utilizados os programas Diamond (Brandenburg, 2006) para a representação gráfica e o WinGX para a criação das tabelas.

Tabela 4. Dados cristalográfico e refinamento da estrutura cristalina do *técto-pol[[μ-aquo-(3-hidroximino-κN-5-nitroindol-κO-μ-2-ona)potássio(I)]*

Fórmula Empírica	C ₈ H ₆ KN ₃ O ₅
Massa molecular (g.mol ⁻¹)	263,26
Nome	<i>técto-pol[[μ-aquo-(3-hidroximino-κN-5-nitroindol-κO-μ-2-ona)potássio(I)]</i>
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å Mo Kα
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
Dimensões da cela unitária	$a = 6,8013 (2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,0^\circ$ $b = 13,2164 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 90,0^\circ$ $c = 21,9549 (8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90,0^\circ$
Volume	1973,50 (12) Å ³
Z	8
Coeficiente de absorção	0,55 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1072
Tamanho do cristal	0,52 × 0,28 × 0,12 mm ³
Cor do cristal	Alaranjado
Região angular de varredura para coleta de dados	1,9 a 28,3°
Reflexões coletadas	49216
Reflexões independentes	2448[Rint = 0,020]

 Continuação da Tabela 4

Método de refinamento	matriz completa, mínimos quadrados sobre F^2
Dados / restrições / parâmetros	2448/0/173
S, Índice de confiança incluindo F^2	1,05
Índices finais de discordância [$I > 2\sigma(I)$]	R1= 0,038
Índices de discordância de todas as reflexões	wR ₂ = 0,102
Densidade eletrônica residual (Máx. e mín.)	0,35 e -0,31 e. Å ⁻³

Devido à desordem posicional do grupo oximato, o composto exibe singular característica em relação a sua esfera de coordenação, pois duas conformações isoméricas diferentes desse fragmento coexistem ao longo do sólido e, devido a isso, o ligante apresenta uma diferente conectividade com o centro metálico para cada conformação. A minoritária, com uma ocupância de 33%, exibe o grupo oximato com conformação Z em relação à ligação dupla da base de Schiff. Essa conformação propicia a aproximação do átomo de oxigênio ao centro metálico, sendo as distâncias entre K(1)-O(1A) e K(1)-N(1A) 2,5576(50) Å e 3,541(7) Å, respectivamente. Além disso, ainda considerando-se o grupo oximato que detêm participação minoritária na estrutura, essa configuração também apresenta a ligação K(1)-O(1^v) de comprimento 2,9275(56) Å estabelecendo, logo, uma ligação entre o íon potássio e um quinto ligante. Assim, o íon potássio é circundado por nove átomos doadores, todos oxigênios, possuindo uma geometria antiprismática quadrada monoencapuzada distorcida, semelhante ao obtido por Lejon, Gorovoy & Khrustalev, 2012. É importante ressaltar que dentro dessa configuração o ligante apresenta um anel de seis membros. A Figura 34 apresenta a distribuição dos ligantes ao redor do centro metálico quando o grupo oximato apresenta conformação Z.

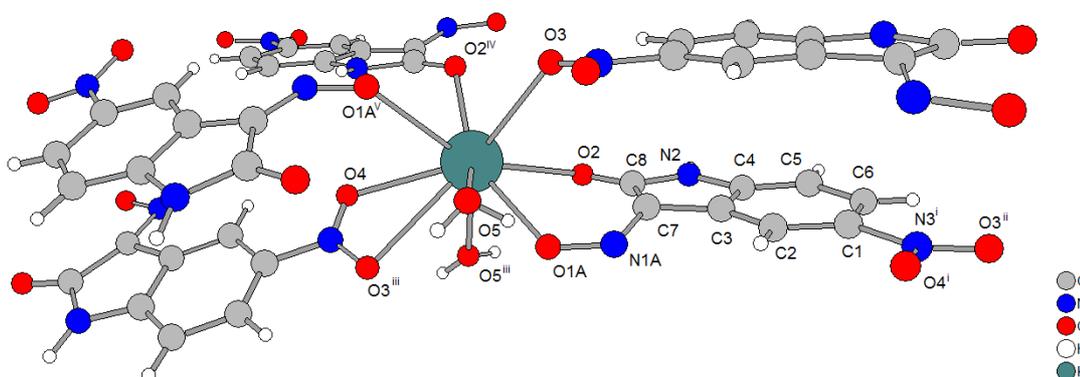


Figura 33. Representação estrutural do complexo com número de coordenação igual a nove.

Entretanto, o composto apresenta 77% dos seus grupos oximato em posição *E*. Dentro dessa configuração, as distâncias entre os átomos que formam esse fragmento e o íon potássio são K(1)-N(1) 2,8908(22) e K(1)-O(1) 3,7617(19) Å, logo o nitrogênio do grupo oximato está mais próximo ao íon potássio que o átomo de oxigênio, logo ele que está ligado ao centro metálico. Além disso, devido a essa conformação, o quinto ligante que circunda o centro metálico tem os átomos do grupamento oximato com uma distância maior do que a usualmente aceita para as ligações entre nitrogênio/oxigênio e potássio. Devido a isso, o número de coordenação, considerando-se somente os grupos oximatos de maior ocupância é oito e sua geometria antiprismática quadrada distorcida. A Figura 35 representa o ambiente de coordenação preponderante no sólido cristalino.

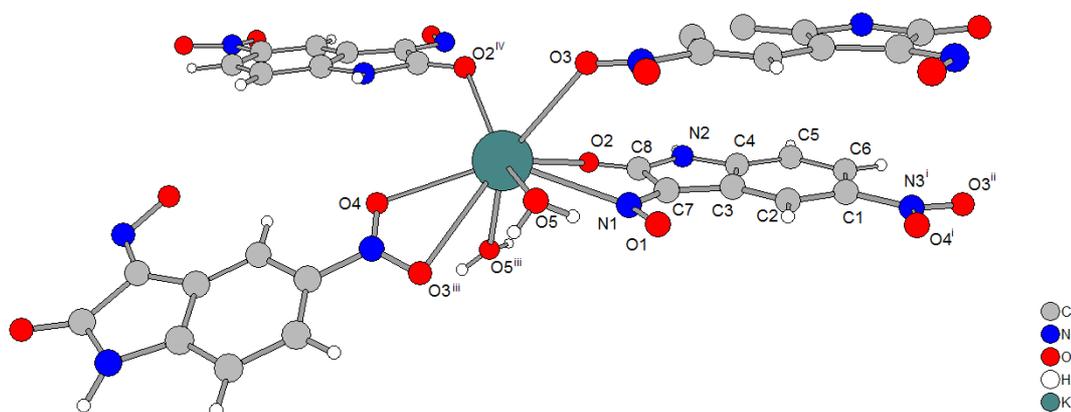


Figura 34. Representação estrutural do complexo com número de coordenação igual a oito.

Para melhor representação, nesse trabalho será considerado somente o ambiente de coordenação que corresponda ao de maior ocupância. Nesse, a esfera de coordenação do íon potássio é formada por duas moléculas de água e quatro ligantes desprotonados. Os ligantes oxima desprotonados apresentam-se como: um grupo nitro (O3) monodentado e um oxigênio cetônico bifurcado (O2^{iv}) (não representado dessa forma na figura acima por motivo de clareza) pertencentes a diferentes moléculas, há ainda quatro átomos doadores que formam dois anéis quelatos. O primeiro trata-se de outro grupo nitro OO' doador (O3ⁱⁱⁱ e O4), enquanto que o seguinte advém das ligações formadas pelo oxigênio do grupo cetona (O2) e um nitrogênio pertencente ao fragmento oximato (N1). Sendo assim, este complexo evidencia a capacidade quelante do ligante, o qual forma um anel de cinco membros que proporciona uma maior estabilidade do composto, pois anéis de cinco membros são favoráveis termodinamicamente e livres de tensão angular (FARIAS, 2005).

Os valores dos comprimentos de ligação entre o íon potássio e seus átomosdoadores e os ângulos formados entre esses são apresentados na Tabela 5. Os átomos de oxigênio doadores têm seu comprimento de ligação entre 2,71(16) e 3,14(17) Å. Esses valores estão dentro do esperado e apresentam ótima correlação com a literatura (DANISH *et al.*, 2010)(CECCONI *et al.*, 2002).

Tabela 5. Comprimentos de ligação (Å) ângulos (°) selecionados para o complexo. Desvio padrão entre parênteses. Códigos de simetria: (i) $x, -y+3/2, z-1/2$; (ii) $x+1/2, y, -z+1/2$; (iii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

Comprimento de Ligação [Å]		
K1—N1		2,8908 (11)
K1—O2		2,9962 (16)
K1—O2 ⁱ		2,7133 (16)
K1—O3		2,9829(15)
K1—O3 ⁱⁱ		3,1420(17)
K1—O4		2,8779 (16)
K1—O5		2,9716(23)
K1—O5 ⁱⁱⁱ		2,7507(21)
Ângulo de ligação [°]		
O2 ⁱ —O3—O5		97,110(61)
O3—O5—O4		90,294(58)
O5—O4—O2 ⁱ		80,000(45)
O4—O2 ⁱ —O3		92,448(44)
O5 ⁱⁱⁱ —O2—N1		80,590(68)
O2—N1—O3 ⁱⁱ		92,947(64)
N1—O3 ⁱⁱ —O5 ⁱⁱⁱ		55,468(52)
O3 ⁱⁱ —O5 ⁱⁱⁱ —O2		118,186(78)

Os quatro primeiros ângulos apresentados na Tabela 5 referem-se aos ângulos formados entre os átomos doadores que formam a face quadrada inferior, todos apresentando pequenos desvios em relação ao poliedro regular, o qual teria os ângulos internos iguais a 90° . Por outro lado, os quatro últimos valores dessa tabela referem-se à face quadrada superior do polígono, a qual apresenta um desvio considerável dos valores ideais. Isso ocorre porque o ângulo $N1-O3^{iii}-O5^{iii}$, igual a $55,468(52)^\circ$, tem como átomo central um oxigênio proveniente de um grupo nitro, o qual, por estar na forma de quelato, apresenta pequena flexibilidade para circundar o íon potássio afim de que provoque o menor efeito estérico. Não obstante, esse ângulo ainda tem sua rigidez acentuada pela presença do nitrogênio $N(1)$ proveniente do grupo oximato, o qual também está disposto na forma de quelato.

Outro ângulo apresenta grande desvio do esperado, $O(3^{iii})-O(5^{iii})-O(2)$, $118,186(78)^\circ$, o qual também tem a presença de dois doadores que estão em modo de coordenação quelante, o mesmo $O3^{iii}$ e o $O2$ proveniente de um grupo cetona. Assim, devido à rigidez advinda da formação dos quelatos, a face quadrada superior do poliedro é irregular, tendo alguns átomos doadores um razoável desvio em relação às posições ideais.

Um sólido regular que apresente geometria antiprisma quadrada possui simetria D_{4d} e oito sítios doadores geometricamente equivalentes. Esses formam dois quadrados com os vértices desencontrados, um acima e outro abaixo do átomo central. A Figura 35a exemplifica o polígono regular antiprisma quadrado, enquanto que a Figura 35b apresenta o ambiente de coordenação do íon potássio.

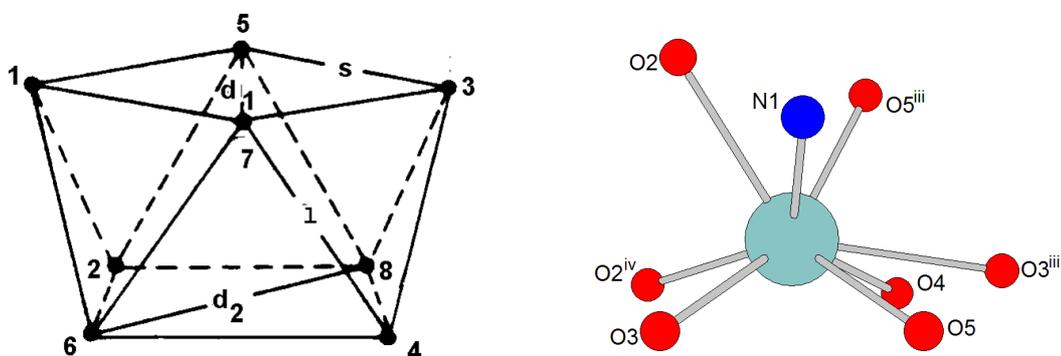


Figura 35. Representação (a) polígono regular antiprisma quadrado (b) ambiente de coordenação do íon potássio.

As distâncias “s” são os comprimentos das arestas nas faces quadradas e as arestas “l”, distâncias entre os átomos doadores que formam as faces triangulares

que tem a sua razão igual a um. A partir disso, Muetterties & Guggenberger em 1974 sugeriram alguns parâmetros para atribuição dessa geometria. Assim, para um poliedro regular espera-se que os ângulos δ' , formados pelos triângulos gerados pelas diagonais d1 e d2 das faces quadradas seja igual a zero e δ'' , formados pelas faces triangulares que se encontram ao longo das arestas "l" seja $59,2^\circ$.

O composto estudado apresenta δ' para a face quadrada inferior igual a $4,17^\circ$, ao passo que a face quadrada superior detém uma notória diferença do esperado, $22,81^\circ$, o qual é justificada pelo desvio da posição do átomo O3ⁱⁱⁱ. De modo análogo, alguns dos ângulos formados entre as faces triangulares, δ'' , também apresentam diferenças razoáveis do esperado, pois variam de $22,16$ até $88,32^\circ$. Entretanto, tendo-se em vista que a média desses ângulos é $58,75^\circ$, que mais da metade desses, têm um desvio menor que 15° e que pequenas mudanças nas posições dos átomos em relação ao ideal podem acarretar em uma grande diferença nesses ângulos, então se entende que, excetuando-se as faces nas quais o O(3ⁱⁱ) esteja presente, há regularidade no ambiente de coordenação.

O ambiente de coordenação do íon potássio é circundado por quatro ligantes, e duas moléculas de água. Uma forma útil de compreender melhor o poliedro formado ao redor do centro metálico pode ser observada na Figura 36.

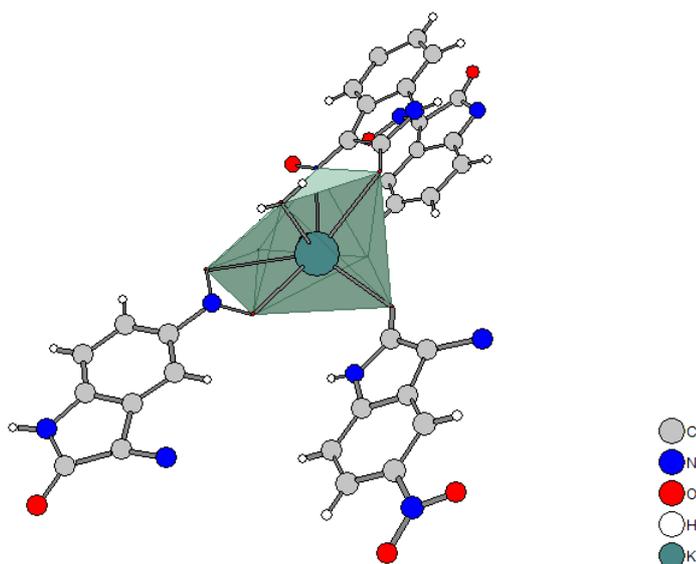


Figura 36. Poliedro formado pelos átomos doadores ao redor do íon potássio.

O poliedro formado ao redor do centro metálico, conforme supracitado é um antiprisma quadrado distorcido. A representação na Figura acima permite observar o quadrado formado na base inferior do poliedro. Além disso, fica clara a distorção

geométrica do átomo O(3ⁱⁱⁱ) pertencente ao grupo nitro o qual, parece fazer parte da base do poliedro.

O complexo é um polímero tridimensional, sendo assim de difícil representação no espaço bidimensional de uma figura. Devido a isso, para melhor compreensão das ligações pertinentes ao composto, a conectividade entre os átomos foram divididas em duas Figuras. A primeira representa a polimerização ao longo do plano *bc* (Figura 37), enquanto que a segunda ilustra o crescimento da cadeia polimérica sobre o eixo *a* (Figura 39).

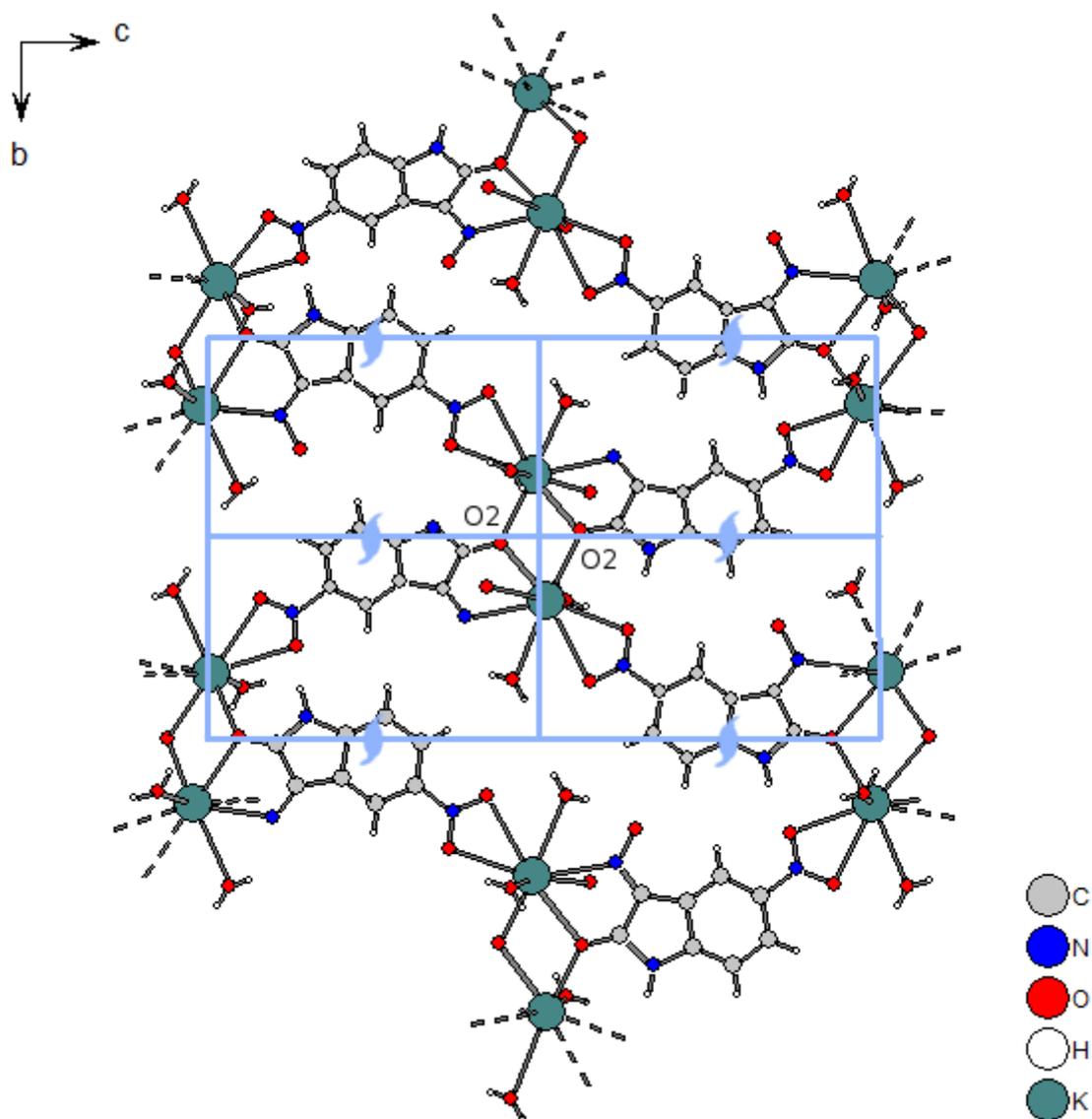


Figura 37. Representação do polímero de coordenação sobre o plano *bc*. Os átomos acima e abaixo do plano representado foram omitidos por clareza.

A Figura 37, conforme se pode observar, representa a polimerização através de ligações coordenadas do polímero tridimensional sobre o plano *bc*. Esta só ocorre, em um primeiro momento, devido à presença dos oxigênios cetônicos O(2) o qual atua como doador bifurcado entre íons potássio. Entretanto, outro fragmento do ligante também desempenha vital colaboração para com a polimerização sobre esse plano. Trata-se do grupamento nitro, pois esse possibilita a ligação desse mesmo ligante com um terceiro íon potássio

Sobre os ligantes desprotonados passa um eixo de rotação-translação de ordem dois. Esse eixo gera por simetria, abaixo do plano apresentado, outra molécula de ligante através de uma rotação de 180° em um eixo paralelo ao eixo *a*, seguida de uma translação em meia unidade sobre o mesmo eixo. Esses ligantes, devido à clareza, não estão representados nessa Figura, mas estão representados na Figura 38.

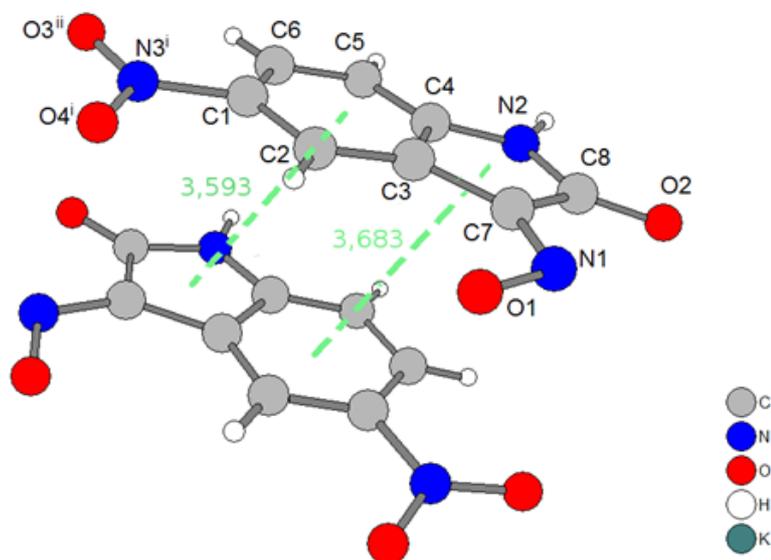


Figura 38. Representação das distancias entre as centroides dos anéis do pré-ligante

A planaridade da cadeia indol, do grupo oxima, bem como do substituinte nitro, bem como a interação $\pi \cdots \pi$ dos anéis indol possibilitam a aproximação desses ligantes no estado sólido do complexo. A distância entre as cadeias indol pode ser medida a partir dos centroides que formam seus anéis. Essas distâncias, Cg1-Cg2ⁱ, Cg2-Cg1ⁱ, onde Cg1 e Cg2 são os centroides dos anéis (N1/C4/C3/C7/C8) e

(C1-C6), são respectivamente, 3,593 e 3,683 Å. Uma interação muito semelhante entre os anéis da cadeia indol já foi reportado por (Yu, 2009). Para os mesmos centroides, ambas as distâncias entre os anéis da cadeia indol são 3,736 Å, valor que, segundo o autor, confirma a presença de interações $\pi \cdots \pi$.

Há relatos de interações semelhantes na literatura. Perderzoli em 2012 relata o estado sólido de um pré-ligante derivado de oxima e tiossemicarbazona no qual a aproximação dos anéis, diferente dos já discutidos, ocorre com a sobreposição do anel de cinco membros ao anel de cinco membros do ligante vizinho, conforme pode ser visto na Figura 9. Nesse sentido é razoável que as distâncias a serem mensuradas sejam Cg1-Cg1ⁱ, Cg2-Cg2ⁱ, pois dentro desse contexto elas retratam melhor a aproximação da cadeia indol. Assim, sendo Cg1 e Cg2 os centroides dos anéis (N1C1/C6/C7/C8) e (C1-C6), as distâncias obtidas para esse composto são 4,083 e 3,743 Å.

Martins, 2011 também relata uma interação entre anéis da cadeia indol. Entretanto, conforme pode-se observar na Figura 14, nesse composto os anéis em que ocorre essa aproximação são praticamente perpendiculares, assim pode-se afirmar que há de forma efetiva somente a interação do anel de Cg1 com os anéis Cg1ⁱ e Cg2ⁱ. Assim, para esse composto, as distâncias Cg1-Cg1ⁱ e Cg1-Cg2ⁱ são, respectivamente 3,523 e 3,670 Å.

Dessa forma, tendo-se em vista que a distância entre as cadeias indol do composto obtido estão abaixo do relatado na literatura (Yu, 2009), pode-se inferir que há interação entre entre esses anéis e que essas contribuem com a estabilização da estrutura no estado sólido. Devido à recorrência dessa interação conforme os trabalhos supracitados pode-se conjecturar que essa é uma importante característica desse fragmento orgânico.

Conforme o supracitado, sobre o eixo *a* também ocorre o crescimento da estrutura do composto polimérico. Esse é representado na Figura 39.

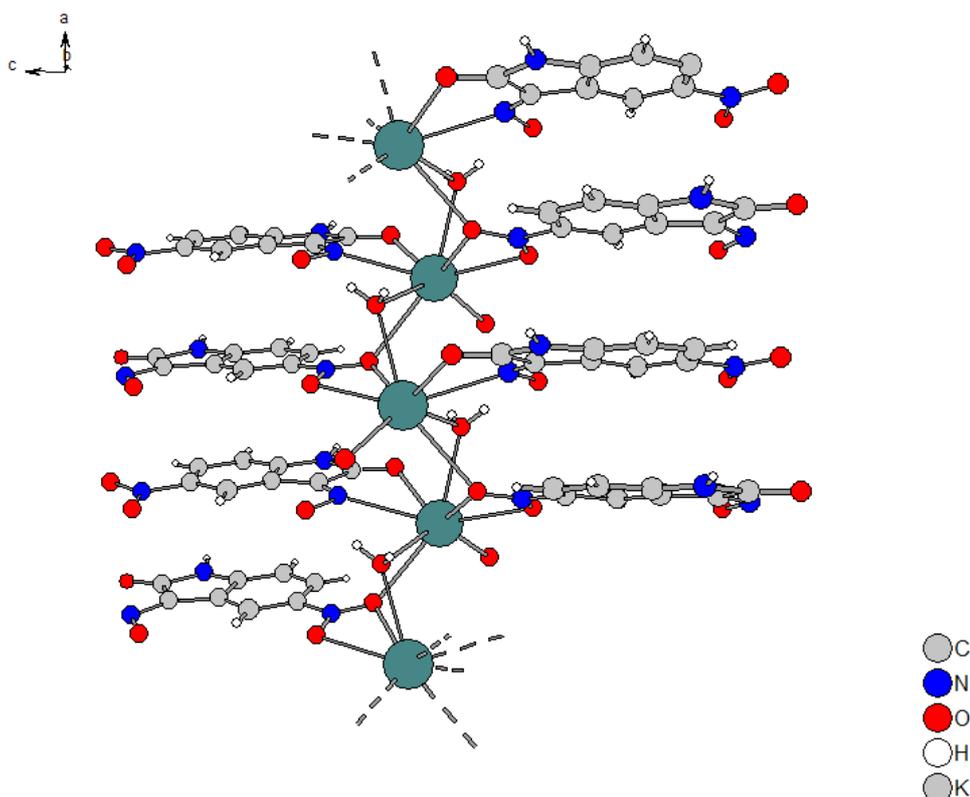


Figura 39. Representação da cadeia polimérica na direção cristalográfica [100].

Dois doadores bifurcados são responsáveis pela polimerização da estrutura ao longo do eixo *a*. O grupo nitro, além de atuar como quelante, através do átomo O(3) conecta íons potássio de diferentes posições sobre o eixo *a*. O ângulo K(1)-O(3)-K(1)ⁱ é de 85,82° e as distâncias K(1)-O(3) e K(1)ⁱ-O(3) iguais a 2,98 e 3,14 Å, respectivamente. Além desse doador, moléculas de água coordenadas também corroboram com o crescimento da cadeia através do doador O(5), tendo o ângulo K(1)-O(5)-K(1)ⁱ 93,41°, K(1)-O(5) igual a 2,97 Å e K(1)ⁱ-O(5) 2,75 Å.

Gao e colaboradores relataram em 2012 uma molécula de água bifurcada de semelhante à obtida nesse trabalho. As distâncias K(1)-O(1W) e K(2)-O(1W) para o complexo sintetizados pelos autores é 2,8116(33) e 2,6837(32) Å, respectivamente e o ângulo K(1)-O(1W)-K(2) 87,83(9)° sendo ambos extremamente concordantes com as distâncias e ângulos obtidos nesse trabalho.

Além das interações indol-indol, ligações de hidrogênio corroboram para a estabilização do composto no estado sólido, em ambas o átomo de oxigênio O(1) do grupo oximato atua como receptor bifurcado. A Figura 40 ilustra as ligações de hidrogênio que ocorrem no composto de polimérico.

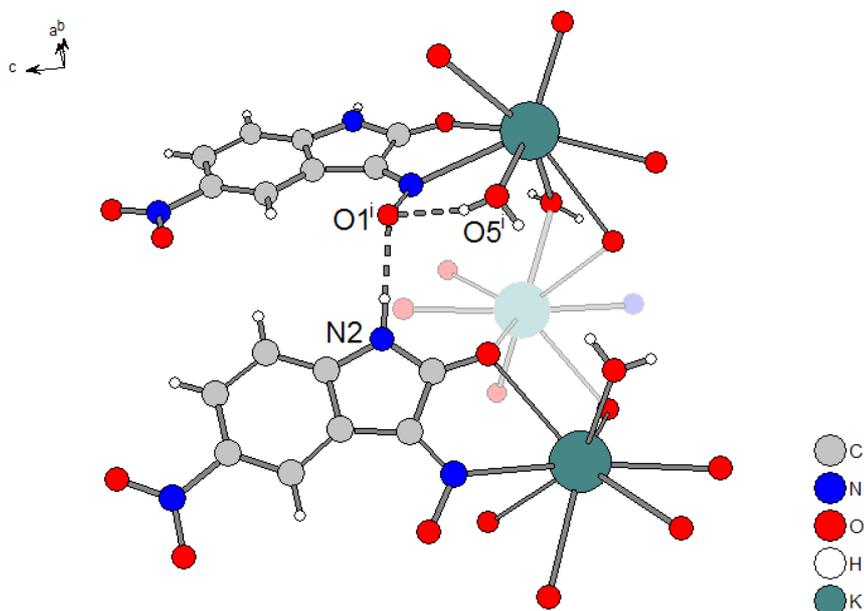


Figura 40. Ligações de hidrogênio que ocorrem no polímero tridimensional.

Código de simetria: (i) $x, -y+3/2$

Existem dois tipos de ligações de hidrogênio que ocorrem no composto de coordenação. A primeira se refere a interação entre o grupo oximato e a molécula de água, na qual a ligação $O(5)^i-H(51D)^i \cdots O(1)^i$ acontece entre os átomos da unidade assimétrica, tendo distância doador-receptor de hidrogênio é 2,7832 Å. Já a segunda ligação de hidrogênio ocorre entre unidades vizinhas tendo a distância $N(2)-H(1) \cdots O(1)^i$ 2,7718 Å de comprimento. A Tabela 6 resume os dados referentes as ligações de hidrogênio que ocorrem no complexo

Tabela 6. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação, entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio intermoleculares do complexo. Simetria: (i)- $x+1/2, y-1/2, z$

Doador-H \cdots receptor	D-H	H \cdots R	D \cdots A	D-H \cdots R
$O(5)^i-H(51D)^i \cdots O(1)^i$	0,8182	1,9913	2,7832	162,702
$N(2)-H(1) \cdots O(1)^i$	0,9166	1,8833	2,7718	162,699

Como apresentado na Tabela 4, o grupo espacial no qual o polímero de coordenação cristaliza é o *Pbca*. Esse grupo espacial caracteriza-se por apresentar, além dos centros de inversão e dos eixos de rotação-translação apresentados na Figura 40, glides sobre todos os eixos cristalográficos. Um *glide* consiste no espelhamento em um plano perpendicular seguido de uma translação paralela ao

plano desse espelhamento. A Figura 42 ilustra essa operação de simetria sobre o eixo *a*.

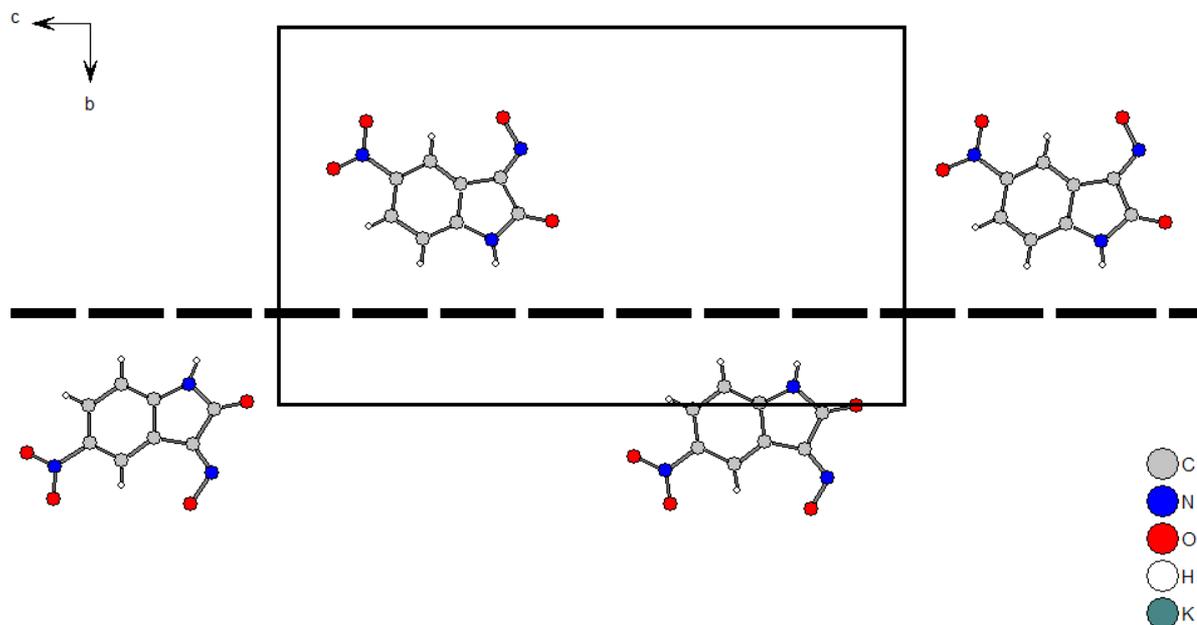


Figura 41. Representação do glide sobre o eixo *a*, deslizamento sobre a direção do eixo *c*.

A Figura 41 tem omitidos os íons potássio e as moléculas de água que a esse estão coordenadas por motivos de clareza. De acordo com o supracitado, além do *glide* sobre o eixo *a*, há também, *glides* sobre os eixos *b* e *c*.

6 - CONCLUSÃO

As considerações finais estão de acordo com os objetivos apresentados para este trabalho. Pode-se concluir a partir dos objetivos inicialmente descritos:

1. Foi possível a síntese e caracterização de um pré-ligante inédito (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindolin-2-ona com ótimo rendimento, além disso o composto apresentou a potencial atividade quelante esperada frente a um metal representativo;
2. Os compostos obtidos foram caracterizados através de medidas espectroscópicas, como: espectroscopia na região do infravermelho, UV/Vis e RMN-H¹, os quais confirmam a obtenção dos compostos, além disso, para o composto polimérico, os dados são concordantes com os dados de difração de raios-X de monocristal;
3. Foram obtidos monocristais de um polímero de coordenação de potássio(I) com o ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindolin-2-ona que possibilitaram a elucidação estrutural por difração de raios-X em monocristal, incluindo as ligações de hidrogênio que este apresenta no estado sólido e o ambiente de coordenação do íon potássio;
4. Foram encaminhadas amostras do pré-ligante (*E*)-3-(hidroximino)-5-nitroindolin-2-ona para estudo de sua atividade biológica;
5. Contribuímos com o banco de dados cristalográficos, uma vez que os dados da estrutura do complexo já encontram-se depositados e são inéditos;
6. Submetemos um artigo para publicação de estrutura inédita na revista on-line Acta Crystallographica Section E.

7 - PERSPECTIVAS FUTURAS

Além do complexo polimérico com o íon potássio, ao presente trabalho somam-se mais o monocristal de um pré-ligante derivado de oxima e outros complexos do pré-ligante descrito neste trabalho, como por exemplo com os íons Na(I) e Li(I). Esses compostos foram identificados por ponto de fusão e caracterizados por espectroscopia de infravermelho e ultravioleta, porém aguardam a análise por difração de raios-X em monocristal. Além disso, o ligante apresenta grande versatilidade por complexar tanto elemento do bloco *s*, *d*, bem como *p*, ampliando assim as possibilidades de reações, as quais serão feitas por alunos do laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica dando continuidade a este trabalho.

8 – REFERÊNCIAS

ABELE, E.; ABELE, R.; DZENITIS, O.; LUKEVICS, E. Indole and Isatin Oximes: Synthesis, Reactions, and Biological Activity. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, vol. 39, no. 1, p. 3-35, 2003.

ADAMS, H.; ALSINDI, W.; DAVIES, G. M. et al. New members of the [Ru(diimine)(CN)₄]²⁻ family: structural, electrochemical and photophysical properties. **Dalton transactions**, n. 1, p. 39-50, 2006.

BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH, Alex H. Goulliaev, William Dalby Brow, Frank Watje Method of preparing enantiomers of indole-2,3-dione-3-oxime derivatives. us 2006/0178391 A1 **United states patent application publication**, 10 Aug. 2006.

BULHOSA, M.C.S. **Síntese e cristalografia do ligante (E)-n'-((E)-3-(hidroxi-imino)butan-2-ileno)-4-metilbenzenosulfonohidrazida e de seu complexo de cobre(II)**. Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande- FURG, 2012.

CARBALLO, R.; CASTIN, A.; COVELO, B.; NICLO, J.; VA, E. M. Synthesis and characterization of a potassium complex of magnesium: [K(HL)(OH₂)₂] [H₂L=4-(4-nitrophenylazo) resorcinol (magneson)]. v. 20, p. 2415-2420, 2001.

CAVICCHIOLI, M.; MASSABNI, A. C.; CASTELLANO, E. E.; SABEH, L. P. B.; COSTA-NETO, C. M. Synthesis and X-ray structure of the dinuclear platinum(II) complex with saccharin {K[Pt(sac)₃(H₂O)]·H₂O}₂: Studies on its antiproliferative activity in aqueous solution. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 9, p. 3055-3060, 2007.

CECCONI, F.; GHILARDI, C. A.; MIDOLLINI, S.; ORLANDINI, A. Synthesis and X-ray characterization of two polymeric compounds. **Inorganica Chimica Acta**, v. 343, p. 1-6, 2003.

DA SILVA, C. M.; DA SILVA, D. L.; MODOLO, L. V. et al. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2011.

FARIAS, R.F. Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades. Campinas, São Paulo, Editora Átomo, 2005.

FENG, L.-S.; LIU, M.-L.; ZHANG, S. et al. Synthesis and in vitro antimycobacterial activity of 8-OCH(3) ciprofloxacin methylene and ethylene isatin derivatives.

European journal of medicinal chemistry, v. 46, n. 1, p. 341-8, 2011. Elsevier Masson SAS

FONSECA, A. DE S. **Síntese e caracterização de ligantes nitrogenados derivados de Isatina, 4- benziltiossemicarbazida e seus complexos com metais d¹⁰**. Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande - FURG, 2009.

GAO, H.-L.; HU, C.-C.; ZHANG, H. et al. Three polymers based on pyridine-2,3,5,6-tetracarboxylic acid: Syntheses, crystal structures and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 23, p. 9-13, 2012. Elsevier B.V.

GOLENYA, I. A; IZOTOVA, Y. A; USENKO, N. I.; KALIBABCHUK, V. A; KOTOVA, N. V. Poli[μ -aqua-diaquabis- $[\mu$ -2-cyano-2-(oxidoimino)-acetato]-copper(II)dipotassium]. **Acta crystallographica. Section E, Structure reports online**, v. 68, n. Pt 10, p. 1303-4, 2012. International Union of Crystallography.

GOULIAEV, Alex H.; BROWN, William Dalby; WATJEN, Franl. Method of preparing enantiomers of indole-2,3-dione-3-oxime derivatives, United States, US 2006/0178391 A1, 10/08/2006.

GUGGENBERGER, L.; MUETTERTIES, E. Additions and Corrections - Idealized Polytopal Forms. Description of Real Molecules References to idealized Polygons or Polyhedra in Geometric Reaction Path Form. **Journal of The American Chemical Society - J AM CHEM SOC**, vol. 99, no. 11, p. 3893-3893, 1977.

HANNA, T. A; LIU, L.; ZAKHAROV, L. N. et al. Synthesis and crystal structures of mono-potassium salts of calix[4]arene and p-tert-butylcalix[4]arene. **Tetrahedron**, v. 58, n. 48, p. 9751-9757, 2002

HUDÁK, A.; KO, A. PREPARATION , IR CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF SOME METAL COMPLEXES OF ISATIN-3-OXIME. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 579-587, 1999.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.

KOROLKOVAS, Andrejus; BURCKALTER, Joseph. Química Farmacêutica. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1987.

LEJON, T.; GOROVOY, A. S.; KHRUSTALEV, V. N. Potassium [(1S)-1-azido-2-phenyl-ethyl]trifluorido-borate. **Acta crystallographica. Section E, Structure reports online**, v. 68, n. Pt 8, p. m1048, 2012. International Union of Crystallography.

LUO, J.; MA, Z.; LIANG, H.; CHEN, J.; ZENG, Z. K, Ca complexes with a sulfonic ligand: structure and DNA-binding properties. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 90, p. 202-7, 2012. Elsevier B.V.

MARTINS, B. B. **Síntese e caracterização de complexos binucleares de cádmio (II) com ligante oxima**. Mestrado em Química. Universidade Feral do Rio Grande-FURG, 2012.

MARTINS, B. B.; et al. A one-dimensional coordination polymer constructed from isatine-3-oximate and sodium . **Acta Crystallographica Section E, Structure reports online**. 2011. v.67. p .790-791.

MCNAUGH, A. D.; WILKINSON, A., IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: <http://goldbook.iupac.org> (2006).

NEUROSEARCH A/S. Frank Watje, Hugo Bjaner Dahl. Novel isatinoxime derivatives, their preparation and use. Int. Cl C07D 487/04. **European patente specification**, 3 março 1993.

OLIVEIRA, Gelson Manzoni de. **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos teóricos da espectroscopia vibracional**. São Paulo SP: Editora Bookman, 2009. v. 01. p.273.

PAVIA, D.; LAMPAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, Sao Paulo, 2010.

PEDERSOLLI, F. R. S. **Estudo estrutural de ligantes tiossemicarbazonas e de um complexo de níquel(II)**. Mestrado em Química. Universidade Feral do Rio Grande- FURG, 2012.

SHEN, X.; QIAO, H.; LI, Z. et al. 3D coordination polimer of copper (II)–potassium (I): Crystal structure and thermal decomposition kinetics. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 2, p. 642-648, 2006.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, Peter. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYLHLE, C. B. **Química Orgânica, vol 1**. 9. ed. [S.I.], 2009.

Total Unaudited and Audited Global Pharmaceutical Market , 2003 – 2011., n. May, p. 2012.

WÄTJEN, F; DAHL, B; DREJER, J.; JENSEN, H. Novel isatinoxime derivatives, their preparation and use. European Patent Office, EP 0 529 636 B1, 27/08/1992.

YU, H.-L. 6-Hydr-oxy-3-(hydroxy-imino)indolin-2-one. **Acta crystallographica. Section E, Structure reports online**, v. 65, n. Pt 10, p. o2328, 2009.

9 - ANEXOS

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

- Tabelas para o complexo *técto-polí*[μ -aquo-(3-hidroxiimino- κ N-5-nitroindol- κ O- μ -2-ona)potássio(I)]

Tabela 1 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não-hidrogenóides, $U(eq)(\text{Å}^2 \times 10^{-4})$ do ligante (1). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ, (<1)
C7	0,1501 (2)	0,62045 (13)	0,35256 (7)	0,0332 (4)	
C8	0,1875 (3)	0,52264 (15)	0,38245 (8)	0,0369 (4)	
N2	0,2177 (2)	0,45410 (12)	0,33665 (7)	0,0357 (3)	
O2	0,1907 (2)	0,50172 (12)	0,43727 (6)	0,0521 (4)	
O3	-0,3418 (2)	0,64518 (13)	0,42371 (6)	0,0584 (4)	
N3	0,1251 (2)	0,81824 (13)	0,62675 (7)	0,0408 (4)	
O4	0,0699 (3)	0,73049 (12)	0,63374 (7)	0,0556 (4)	
O5	-0,1181 (3)	0,86060 (17)	0,45977 (10)	0,0670 (5)	
H1	0,26 (4)	0,390 (2)	0,3437 (11)	0,065 (7)*	
H51D	-0,049 (7)	0,848 (3)	0,430 (2)	0,15 (2)*	
H51C	-0,078 (6)	0,908 (3)	0,4757 (17)	0,099 (13)*	
K1	-0,00997 (8)	0,66080 (4)	0,512041 (19)	0,04898 (16)	
C1	0,1519 (2)	0,61845 (13)	0,18025 (7)	0,0319 (3)	
C3	0,174 (2)	0,60260 (12)	0,28732 (7)	0,0283 (3)	
C2	0,1295 (2)	0,66304 (12)	0,23721 (7)	0,0307 (3)	
H2	0,0970	0,7311	0,2412	0,037*	
C4	0,2012 (2)	0,49894 (12)	0,27982 (7)	0,0292 (3)	
C5	0,2189 (3)	0,45524 (13)	0,22290 (8)	0,0356 (4)	
H5	0,2457	0,3866	0,2187	0,043*	
C6	0,19552 (16)	0,51657 (8)	0,17228 (5)	0,0352 (4)	
H6	0,2089	0,4898	0,1333	0,042*	
N1A	0,11025 (16)	0,69542 (8)	0,38748 (5)	0,0330 (5)	0,772 (4)
O1	0,06825 (16)	0,77917 (8)	0,35813 (5)	0,0417 (5)	0,772 (4)
N1	0,14908 (16)	0,73164 (8)	0,36449 (5)	0,0321 (16)	0,228 (4)
O1A	0,15715 (16)	0,75008 (8)	0,42263 (5)	0,0407 (17)	0,228 (4)

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para p-1, O expoente do fator anisotrópico corresponde à $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C7	0,0287 (8)	0,0403 (9)	0,0305 (8)	-0,0006 (7)	0,0018 (6)	-0,0030(7)
C8	0,0335 (8)	0,0461 (10)	0,0311 (8)	-0,0075 (7)	0,0020 (6)	0,0029 (7)
N2	0,0399 (8)	0,0352 (8)	0,0321 (7)	-0,0015 (6)	0,0001 (6)	0,0052 (6)
O2	0,0678 (10)	0,0593 (9)	0,0293 (6)	-0,0121 (7)	0,0015 (6)	0,0077 (6)
O3	0,0691 (10)	0,0766 (11)	0,0294 (7)	-0,0060 (8)	0,0012 (7)	-0,0060(7)
N3	0,0343 (7)	0,0563 (10)	0,0319 (7)	0,0069 (7)	-0,0025 (6)	-0,0091
O4	0,0666 (10)	0,0499 (9)	0,0502 (8)	-0,0066 (7)	-0,0041 (7)	-0,0180(7)
O5	0,0760 (13)	0,0694 (12)	0,0555 (11)	-0,0078 (10)	-0,0020 (9)	-0,0134(9)
K1	0,0671 (3)	0,0492 (3)	0,0307 (2)	-0,0169 (2)	-0,00464(18)	0,00449(16)
C1	0,0257 (7)	0,0404 (9)	0,0296 (8)	-0,0043 (7)	0,0001 (6)	0,0067 (7)
C3	0,0229 (7)	0,0325 (8)	0,0294 (7)	-0,0024 (6)	0,0012 (6)	-0,0008(6)
C2	0,0262 (7)	0,0313 (8)	0,0348 (8)	-0,0011 (6)	0,0002 (6)	0,0022 (6)
C4	0,0256 (7)	0,0316 (8)	0,0304 (7)	-0,0009 (6)	0,0008 (6)	0,0 25 (6)
C5	0,0357 (9)	0,0342 (8)	0,0370 (8)	0,0030 (7)	-0,0002 (7)	-0,0055(7)
C6	0,0308 (8)	0,0467 (10)	0,0282 (7)	-0,0007 (7)	0,0019 (6)	-0,0056(7)
N1A	0,0375 (11)	0,0309 (10)	0,0308 (10)	-0,0011 (8)	0,0055 (8)	0,0032 (8)
O1	0,0545 (12)	0,0296 (9)	0 0411 (9)	0,0060 (8)	0,0088 (8)	0,0072 (7)
N1	0,036 (4)	0,038 (4)	0,023 (3)	-0,008 (3)	0,000 (3)	-0,002 (3)
O1A	0,055 (4)	0,042 (3)	0,025 (3)	-0,005 (3)	-0,001 (2)	-0,006 (2)

Tabela 3. Tabela com os comprimentos (\AA) e ângulos ($^\circ$) de ligações entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio.

Doador-H...aceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(5) ⁱ -H(51D) ⁱ ...O(1) ⁱ	0,8182	1,9913	2,7832	162,702
N(2)-H(1) ⁱ ...O(1) ⁱ	0,9166	1,8833	2,7718	162,699

Tabela 4. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos[°], desvio padrão entre parênteses.

C7—N1A	1,282 (2)	K1—O1A	2,5570 (12)
C7—C3	1,452 (2)	K1—O2i	2,7135 (15)
C7—C8	1,472 (3)	K1—O5iii	2,751 (2)
C7—N1	1,493 (2)	C1—C2	1,391 (2)
C8—O2	1,235 (2)	C1—N3v	1,454 (2)
C8—N2	1,369 (2)	C3—C2	1,373 (2)
N2—C4	1,386 (2)	C3—C4	1,412 (2)
N2—H1	0,91 (3)	C2—H2	0,9300
O2—K1i	2,7135 (15)	C4—C5	1,382 (2)
O2—K1	2,9962 (16)	C5—C6	1,385 (2)
O3—N3ii	1,229 (2)	C5—H5	0,9300
O3—K1	2,9828 (16)	C6—H6	0,9300
O3—K1ii	3,1422 (17)	N1A—O1	13,122
N3—O4	1,229 (2)	N1—O1A	13,006
N3—O3iii	1,229 (2)	O1A—K1iii	2,9275 (12)
N3—C1iv	1,454 (2)	O5—H51C	0,77 (4)
N3—K1	3,3935 (16)	K1—O1A	2,5570 (12)
O4—K1	2,8779 (15)	K1—O2i	2,7135 (15)
O5—K1ii	2,751 (2)	K1—O5iii	2,751 (2)
O5—K1	2,972 (2)	N1A—C7—C3	136,27 (16)
O5—H51D	0,82 (5)	N1A—C7—C8	116,66 (15)
O5—H51C	0,77 (4)	C3—C7—C8	106,93 (14)
K1—O1A	2,5570 (12)	C3—C7—N1	109,45 (14)
K1—O2i	2,7135 (15)	C8—C7—N1	141,91 (15)
K1—O5iii	2,751 (2)	C3—C7—N1	109,45 (14)
C1—C2	1,391 (2)	C8—C7—N1	141,91 (15)
O5—H51C	0,77 (4)	O2—C8—N2	124,41 (18)
O2—C8—C7	129,36 (18)	O1A—K1—N1A	22,3
N2—C8—C7	106,23 (14)	O1A—K1—N1A	22,3
O5—K1—O3iii	62,50 (5)	O2i—K1—N1A	129,90 (4)
O3—K1—O3iii	128,59 (4)	O5iii—K1—N1A	87,43 (5)
O2—K1—O3iii	130,75 (5)	O4—K1—N1A	140,74 (4)
O1A—K1—N3	99,58 (4)	O1A—K1—O1Aii	122,3
O1A—K1—N3	99,58 (4)	O1A—K1—O1Aii	122,3
O2i—K1—N3	107,68 (4)	O2i—K1—O1Aii	76,54 (4)
O5iii—K1—N3	68,52 (5)	O5iii K1—O1Aii	132,88 (5)
O4—K1—N3	20,56 (4)	O4—K1—O1Aii	64,04 (4)
N1A—K1—N3	121,90 (4)	N1A—K1—O1Aii	128,2
O1Aii—K1—N3	66,36 (3)	O1A—K1—O5	53,37 (5)
C8—N2—C4	111,48 (15)	O1A—K1—O5	53,37 (5)
C8—N2—H1	122,6 (16)	O2i—K1—O5	138,56 (6)

Continuação da Tabela 4

C4—N2—H1	125,0 (16)	O5iii—K1—O5	114,71 (6)
C8—O2—K1i	124,67 (13)	O4—K1—O5	96,94 (5)
C8—O2—K1	111,65 (13)	N1A—K1—O5	64,15 (5)
K1i—O2—K1	97,15 (4)	O1Aii—K1—O5	68,92 (5)
N3ii—O3—K1	134,20 (13)	O1A—K1—O3	82,48 (4)
N3ii—O3—K1ii	90,97 (12)	O1A—K1—O3	82,48 (4)
K1—O3—K1ii	85,82 (4)	O5—K1—N3	78,97 (5)
O4—N3—O3iii	122,67 (17)	O3—K1—N3	136,87 (5)
O4—N3—C1iv	118,73 (16)	O2—K1—N3	135,52 (4)
O3iii—N3—C1iv	118,61 (17)	O3iii—K1—N3	21,24 (4)
O4—N3—K1	55,33 (10)	O1A—K1—H51D	38,5 (9)
O3iii—N3—K1	67,79 (11)	O1A—K1—H51D	38,5 (9)
C1iv—N3—K1	170,59 (11)	O2i—K1—H51D	147,0 (9)
N3—O4—K1	104,11 (12)	O5iii—K1—H51D	107,4 (9)
K1ii—O5—K1	93,53 (6)	O4—K1—H51D	107,5 (9)
K1ii—O5—H51D	136 (3)	N1A—K1—H51D	49,0 (9)
K1—O5—H51D	89 (3)	O1Aii—K1—H51D	84,0 (9)
K1ii—O5—H51C	109 (3)	O5—K1—H51D	15,4 (9)
K1—O5—H51C	118 (3)	O3—K1—H51D	67,1 (9)
H51D—O5—H51C	109 (4)	O2—K1—H51D	106,6 (9)
O1A—K1—O2i	151,83 (4)	O3iii—K1—H51D	68,6 (9)
O1A—K1—O2i	151,83 (4)	N3—K1—H51D	87,9 (9)
O1A—K1—O5iii	77,85 (5)	C6—C1—C2	123,17 (14)
O1A—K1—O5iii	77,85 (5)	C6—C1—N3v	118,86 (14)
O2i—K1—O5iii	105,38 (6)	C2—C1—N3v	117,97 (16)
O1A—K1—O4	118,76 (5)	C2—C3—C4	120,02 (15)
O1A—K1—O4	118,76 (5)	C2—C3—C7	133,72 (16)
O2i—K1—O4	87,60 (5)	C4—C3—C7	106,25 (14)
O5iii—K1—O4	68,97 (6)	C3—C2—C1	117,32 (15)
N1A—C7—C8—O2	-1,8 (3)	O1A—N1A—N1—O1A	0,0
C3—C7—C8—O2	-178,19 (18)	C7—N1A—N1—O1A	-149,67 (9)
N1—C7—C8—O2	19,5 (4)	O1—N1A—N1—O1A	79,8
N1—C7—C8—O2	19, (4)	K1ii—O5—K1—O2i	4,28 (10)
N1A—C7—C8—N2	177,45 (14)	K1ii—O5—K1—O5iii	-159,97 (8)
C3—C7—C8—N2	1,03 (18)	K1ii—O5—K1—O4	-89,97 (6)
N1—C7—C8—N2	-161,30 (19)	K1ii—O5—K1—N1A	126,16 (7)
N1—C7—C8—N2	-161,30 (19)	K1ii—O5—K1—O1Aii	-31,26 (4)
O2—C8—N2—C4	178,69 (17)	K1ii—O5—K1—O3	51,88 (5)
C7—C8—N2—C4	-0,59 (19)	K1ii—O5—K1—O2	122,79 (6)
N2—C8—O2—K1i	-45,5 (2)	K1ii—O5—K1—O3iii	-114,27 (7)
C7—C8—O2—K1i	133,65 (16)	K1ii—O5—K1—N3	-100,00 (6)
N2—C —O2—K1	-161,38 (14)	N3ii—O3—K1—O1A	-9,71 (18)
C7—C8—O2—K1	17,7 (2)	K1ii—O3—K1—O1A	-96,99 (4)
O3iii—N3—O4—K1	-8,4 (2)	C7—N1A—O1—O1A	-152,67 (10)

Continuação da Tabela 4

C1iv—N3—O4—K1	171,41 (11)	K1—N1A—O1—O1A	48,4
N3—O4—K1—O1A	22,63 (14)	N1—N1A—O1—O1A	-96,5
N3—O4—K1—O1A	22,63 (14)	N1—N1A—O1—O1A	-96,5
N3—O4—K1—O2i	-167,80 (13)	O1A—N1A—O1—O1A	0,0
N3—O4—K1—O5iii	84,71 (13)	C7—N1A—O1—O1A	-152,67 (10)
N3—O4—K1—N1A	27, 3 (16)	K1—N1A—O1—O1A	48,4
N3—O4—K1—O1Aii	-91,61 (12)	O1A—N1A—N1—N1	0,00 (16)
N3—O4—K1—O5	-29,14 (13)	O1A—N1A—N1—N1	0,00 (16)
N3—O4—K1—O3	-92,58 (14)	N3ii—O3—K1—O1A	-9,71 (18)
N3—O4—K1—O2	113,68 (12)	K1ii—O3—K1—O1A	-96,99 (4)
N3—O4—K1—O3iii	4,15 (10)	N3ii—O3—K1—O2i	-165,82 (19)
K1ii—O5—K1—O1A	149,14 (8)	K1ii—O3—K1—O2i	106,90 (5)
K1ii—O5—K1—O1A	149,14 (8)	N3ii—O3—K1—O5iii	-57,7 (2)
O1A—N1A—O1—N1	96,5	K1ii—O3—K1—O5iii	-144,94(11)
O1A—N1A—O1—N1	96,5	N3ii—O3—K1—O4	117,16 (17)
C7—N1A—O1—N1	-56,21 (10)	K1ii—O3—K1—O4	29,88 (9)
K1—N1A—O1—N1	144,9	N3ii—O3—K1—N1A	-26,48 (17)
N1—N1A—O1—O1A	-96,5	K1ii—O3—K1—N1A	-113,76 (5)
N1—N1A—O1—O1A	-96,5	N3ii—O3—K1—O1Aii	116,27 (19)
O1A—N1A—O1—O1A	0,0	K1ii—O3—K1—O1Aii	28,98 (3)
C7—N1A—N1—N1	0,00 (16)	N3ii—O3—K1—O5	43,71 (18)
O1—N1A—N1—N1	0,0 (2)	K1ii—O3—K1—O5	-43,57 (5)
K1—N1A—N1—N1	0,0 (3)	N3ii—O3—K1—O2	-82,58 (18)
N1—N1A—N1—O1	0 (3)	K1ii—O3—K1—O2	-169,86 (4)
O1A—N1A—N1—O1	-79,8	N3ii—O3—K1—O3iii	59,5 (2)
O1A—N1A—N1—O1	-79,8	K1ii—O3—K1—O3iii	-27,81 (6)
C7—N1A—N1—O1	130,52 (9)	N3ii—O3—K1—N3	86,30 (17)
K1—N1A—N1—O1	-64,8	K1ii—O3—K1—N3	-0,99 (8)
N1—N1A—N1—O1A	0 (100)	C8—O2—K1—O1A	-34,23 (12)
K1i—O2—K1—O1A	-166,0 (5)	O1A—O1—N1—C7	123,59 (11)
C8—O2—K1—O1A	-34,23 (12)	O1A—O1—N1—C7	123,59 (11)
K1i—O2—K1—O1A	-166,04 (5)	N1A—C7—N1—N1	0,0 (5)
C8—O2—K1—O2i	131,81 (15)	C3—C7—N1—N1	0,0 (5)
K1i—O2—K1—O2i	0,0	C8—C7—N1—N1	0,0 (5)
C8—O2—K1—O5iii	-118,11 (14)	C3—C7—N1—N1A	157,39 (15)
K1i—O2—K1—O5iii	110,09 (6)	C8—C7—N1—N1A	-40,5 (2)
C8—O2—K1—O4	-147,51 (12)	N1—C7—N1—N1A	0 (71)
K1i—O2—K1—O4	80,69 (7)	N1A—C7—N1—O1	-89,78 (9)
C8—O2—K1—N1A	-15,90 (11)	C3—C7—N1—O1	67,61 (15)
K1i—O2—K1—N1A	-147,71 (6)	C8—C7—N1—O1	-130,32 (19)
C8—O2—K1—O1Aii	95,86 (14)	N1—C7—N1—O1	0 (33)
K1i—O2—K1—O1Aii	-35,95 (10)	N1A—C7—N1—O1A	27,28 (7)
C8—O2—K1—O5	-12,31 (15)	C3—C7—N1—O1A	-175,33 (9)

Continuação da Tabela 4

C8—O2—K1—O3	48,96 (13)	N1—C7—N1—O1A	0 (100)
K1i—O2—K1—O3	-82,84 (5)	N1A—C7—N1—O1A	27,28 (7)
C8—O2— 1—O3iii	-91,66 (13)	C3—C7—N1—O1A	-175,33 (9)
K1i—O2—K1—O3iii	136,53 (5)	C8—C7—N1—O1A	-13,3 (2)
K1—N1A—N1—O1A	15,0	N1—C7—N1—O1A	0 (100)
N1—N1A—N1—O1A	0 (100)	N1—N1A—O1A—O1A	0,0 (2)
O1A—N1A—N1—O1A	0,0	N1—N1A—O1A—O1A	0,0 (2)
C7—N1A—N1—O1A	-149,67 (9)	C7—N1A—O1A—O1A	0,0 (3)
O1—N1A—N1—O1A	79,8	O1—N1A—O1A—O1A	0,0 (2)
K1—N1A—N1—O1A	15,0	K1—N1A—O1A—O1A	0,0 (2)
N1—N1A—N1—C7	0 (62)	N1—N1A—O1A—N1	0,0
O1A—N1A—N1 C7	149,67 (9)	C8—O2—K1—N3	-120,19 (13)
O1A—N1A—N1—C7	149,67 (9)	K1i—O2—K1—N3	108,01 (6)
O1—N1A—N1—C7	-130,52 (9)	O4—N3—K1—O1A	-159,99 (12)
K1—N1A—N1—C7	164,65 (12)	O3iii—N3—K1—O1A	12,37 (12)
N1A—O1—N1—N1	0,00 (14)	O4—N3—K1—O1A	-159,99 (12)
O1A—O1—N1—N1	0,00 (7)	O3iii—N3—K1—O1A	12,37 (12)
O1A—O1—N1—N1	0,00 (7)	O4—N3—K1—O2i	12,80 (13)
N1—O1—N1—N1A	0 (29)	O3iii—N3—K1—O2i	-174,83 (11)
O1A—O1—N1—N1A	56,7	O4—N3—K1—O5iii	-87,20 (13)
O1A—O1 N1—N1A	56,7	O3iii—N3—K1—O5iii	85,16 (12)
N1—O1—N1—O1A	0 (72)	O4—N3—K1—N1A	-159,64 (12)
N1A—O1—N1—O1A	-56,7	O3iii—N3—K1—N1A	12,73 (12)
O1A—O1—N1—O1A	0,0	O4—N3—K1—O1Aii	78,84 (12)
N1—O1—N1—O1A	0 (72)	O3iii—N3—K1—O1Aii	-108,80 (12)
N1A—O1—N1—O1A	-56,7	O4—N3—K1—O5	150,49 (13)
O1A—O1—N1—O1A	0,0	O3iii—N3—K1—O5	-37,14 (12)
N1—O1—N1—C7	0 (21)	O4—N3—K1—O3	110,81 (13)
N1A—O1—N1—C7	66,91 (11)	O3iii—N3—K1—O3	-76,83 (10)
O4—N3—K1—O2	-85,14 (13)	O1 —N1A—O1A—O1	0 (79)
O3iii—N3—K1—O2	87,22 (12)	C7—N1A—O1A—O1	123,84 (18)
O4—N3—K1—O3iii	-172,36 (19)	K1—N1A—O1A—O1	-134,1
N1A—C7—C3—C2	2,7 (3)	N1—N1A—O1A—K1	170,9
C8—C7—C3—C2	178,11 (17)	N1—N1A—O1A—K1	170,9
N1—C7—C3—C2	-13,3 (2)	O1A—N1A—O1A—K1	0 (29)
N1—C7—C3—C2	-13,3 (2)	C7—N1A—O1A—K1	-102,02 (19)
N1A—C7—C3—C4	-176,45 (18)	O1—N1A—O1A—K1	134,1
C8—C7—C3—C4	-1,09 (18)	N1—N1A—O1A—K1iii	-73,3
N1—C7—C3—C4	167,46 (12)	N1— 1A—O1A—K1iii	-73,3
N1—C7—C3—C4	167,46 (12)	O1A—N1A—O1A—K1iii	0 (100)
C4—C3—C2—C1	-1,8 (2)	C7—N1A—O1A—K1iii	13,70 (16)
C7—C3—C2—C1	179,11 (17)	O1—N1A—O1A—K1iii	-110,1
C6—C1—C2—C3	1,7 (2)	K1—N1A—O1A—K1iii	115,73 (6)

Continuação da Tabela 4

C8—N2—C4—C5	-179,08 (17)	N1A—N1—O1A—O1A	0,0 (3)
C8—N2—C4—C3	-0,10 (19)	O1—N1—O1A—O1A	0,0 (3)
C2—C3—C4—C5	0,5 (2)	C7—N1—O1A—O1A	0,0
C7—C3—C4—C5	179,82 (15)	N1—N1—O1A—N1A	0,0 (3)
C2—C3—C4—N2	-178,58 (14)	O1—N1—O1A—N1A	113,1
C7—C3—C4—N2	0,76 (18)	O1A—N1—O1A—N1A	0 (30)
N2—C4—C5—C6	179,90 (16)	C7—N1—O1A—N1A	-27,65 (8)
C3—C4—C5—C6	1,0 (2)	N1A—N1—O1A—N1	0 (100)
C4—C5—C6—C1	-1,2 (2)	O1—N1—O1A—N1	0 (87)
C2—C1—C6—C5	-0,1 (2)	O1A—N1—O1A—N1	0 (100)
N3v—C1—C6—C5	-179,1 (14)	C7—N1—O1A—N1	0 (85)
C3—C7—N1A—N1	-31,6 (2)	N1—N1—O1A—O1	0,0 (2)
C8—C7—N1A—N1	153,34 (13)	N1A—N1—O1A—O1	-113,1
N1—C7—N1A—N1	0,0	O1A—N1—O1A—O1	0 (58)
C3—C7—N1A—N1	-31,6 (2)	C7—N1—O1A—O1	-140,75 (8)
C8—C7—N1A—N1	153,34 (13)	N1—N1—O1A—K1	0,0 (2)
N1—C7—N1A—N1	0,0	N1A—N1—O1A—K1	-11,9
C3—C7—N1A—O1A	-117,6 (2)	O1—N1—O1A—K1	101,2
O1A—N1A—O1A—N1	0 (100)	O1A—N1—O1A—K1	0 (19)
C7—N1A—O1A—N1	87, 5 (18)	C7—N1—O1A—K1	-39,54 (7)
O1—N1A—O1A—N1	-36,8	N1—N1—O1A—K1iii	0,0 (3)
K1—N1A—O1A—N1	-170,9	N1A—N —O1A—K1iii	138,5
N1—N1A—O1A—N1	0,0	O1—N1—O1A—K1iii	-108,4
O1A—N1A—O1A—N1	0 (100)	O1A—N1—O1A—K1iii	0 (100)
C7—N1A—O1A—N1	87,05 (18)	C7—N1—O1A—K1iii	110,84 (9)
O1—N1A—O1A—N1	-36,8	C8—C7—N1A—O1A	67,3 (2)
K1—N1A—O1A—N1	-170,9	N1—C7—N1A—O1A	-86,02 (16)
N1—N1A—O1A—O1	36,8	N1—C7—N1A—O1A	-117,6 (2)
N1—N1A—O1A—O1	36,8	C3—C7—N1A—O1A	-171,52 (6)
C8—C7—N1A—O1A	67,3 (2)	O2i—K1—N1A—O1A	-63,55 (5)
N1—C7—N1A—O1A	-86,02 (16)	O5iii—K1—N1A—O1A	-12,06 (6)
N1—C7—N1A—O1A	-86,02 (16)	O4—K1—N1A—O1A	-86,02 (16)
C3—C7—N1A—O1	-1,6 (2)	N1—O1—O1A—O1A	0,0 (3)
C8—C7—N1A—O1	-176,63 (11)	N1—O1—O1A—O1A	0,0 (3)
N1—C7—N1A—O1	30,0	N1A—O1—O1A—O1A	0,0 (3)
N1—C7—N1A—O1	30,0	N1—O1—O1A—N1A	-40,0
C3—C7—N1A—K1	157,84 (16)	N1—O —O1A—N1A	-40,0
C8—C7—N1A—K1	-17,20 (19)	O1A—O1—O1A—N1A	0 (44)
N1—C7—N1 —K1	-170,54 (7)	N1—O1—O1A—N1	0,0
N1—C7—N1A—K1	-170,54 (7)	N1A—O1—O1A—N1	40,0
O1A—K1—N1A—N1	-17,07 (5)	O1A—O1—O1A—N1	0 (74)
O1A—K1—N1A—N1	-17,07 (5)	N1—O1—O1A—N1	0,0
O2i—K1—N1A—N1	171,40 (5)	N1A—O1—O1A—N1	40,0

Continuação da Tabela 4

O4—K1—N1A—N1	-29,13 (9)	N1—O1—O1A—K1	-106,4
O1Aii—K1—N1A—N1	65,62 (7)	N1—O1—O1A—K1	-106,4
O5—K1—N1A—N1	38,50 (6)	N1A— 1—O1A—K1	-66,4
O3—K1—N1A—N1	114,05 (6)	O1A—O1—O1A—K1	0 (7)
O2—K1—N1A—N1	-144,90 (6)	N1—O1—O1A—K1iii	97,3
O3iii—K1—N1A—N1	-13,34 (6)	N1—O1—O1A—K1iii	97,3
N3—K1—N1A—N1	-18,00 (7)	N1A—O1—O1A—K1iii	137,2
O1A—K1—N1A—N1	-17,07 (5)	O1A—O1—O1A—K1iii	0 (100)
O1A—K1—N1A—N1	-17,07 (5)	O2i—K1—O1A—O1A	0,00 (17)
O2i—K1—N1A—N1	171,40 (5)	O5iii—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O5iii—K1—N1A—N1	-80,63 ()	O4—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O4—K1—N1A—N1	-29,13 (9)	N1A— 1—O1A—O1A	0,0 (3)
O1Aii—K1—N1A—N1	65,62 (7)	O1Aii—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O5—K1—N1A—N1	38,50 (6)	O5—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O3—K1—N1A—N1	114,05 (6)	O3—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O2—K1—N1A—N1	-144,90 (6)	O2—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O3iii—K1—N1A—N1	-13,34 (6)	O3iii—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
N3—K1—N1A—N1	-18,00 (7)	N3—K1—O1A—O1A	0,0 (2)
O1A—K1—N1A—O1A	0,0	O1A—K1—O1A—N1A	0 (14)
O2i—K1— 1A—O1A	-171,52 (6)	O2i—K1—O1A—N1A	13,86 (10)
O5iii—K1—N1A—O1A	-63,55 (5)	O5iii—K1—O1A—N1A	113,80 (5)
O4—K1—N1A—O1A	-12,06 (6)	O4—K1—O1A—N1A	171,33 (4)
O1Aii—K1—N1A—O1A	82,7	O1Aii—K1—O1A—N1A	-112,8
O5—K1—N1A—O1A	55,58 (5)	O5—K1—O1A—N1A	-112,34 (5)
O3—K1—N1A—O1A	131,13 (4)	O3—K1—O1A—N1A	-44,39 (3)
O2—K1—N1A—O1A	-127,82 (4)	O2—K1—O1A—N1A	44,34 (3)
O3iii—K1—N1A—O1A	3,74 (3)	O5—K1—N1A—O1A	55,58 (5)
N3—K1—N1A—O1	-0,93 (3)	O1A—K1—O1A—O1	0 (4)
O1A—K1—N1A—O1A	0,0	N1—N1A—O1—N1	0,0
O3iii—K1—O1A—N1A	-176,26 (3)	C7—N1A—O1—N1	-56,21 (10)
N3—K1—O1A—N1A	179,20 (3)	K1—N1A—O1—N1	144,9
O1A—K1—O1A—N1	0 (12)	N1—N1A—O1—N1	0,0
O2i—K1—O1A—N1	20,66 (12)	O1A—K1—O1A—N1	0 (12)
O5iii—K1—O1A—N1	120,60 (5)	O2i—K1—O1A—N1	20,66 (12)
O4—K1—O1A—N1	178,12 (4)	O5iii—K1—O1A—N1	120,60 (5)
N1A—K1—O1A—N1	6,8	O4—K1—O1A—N1	178,12 (4)
O1Aii—K1—O1A—N1	-106,0	N1A—K1—O1A—N1	6,8
O5—K1—O1A—N1	-105,54 (6)	O1Aii—K1—O1A—N1	-106,0
O3—K1—O1A—N1	-37,60 (4)	O5—K1—O1A—N1	-105,54 (6)
O2—K1—O1A—N1	51,13 (4)	O3—K1—O1A—N1	-37,60 (4)
O3iii—K1—O1A—N1	-169,47 (4)	O2—K1—O1A—N1	51,13 (4)
N3—K1—O1A—N1	-174,00 (3)	O3iii—K1—O1A—N1	-169,47 (4)
O1Aii—K1—N1A—O1A	82,7	N3—K1—O1A—N1	-174,00 (3)

Continuação da Tabela 4

O3—K1—N1A—O1A	131,13 (4)	O2i—K1—O1A—O1	62,80 (11)
O2—K1—N1A—O1A	-127,82 (4)	O5iii—K1—O1A—O1	162,74 (5)
O3iii—K1—N1A—O1A	3,74 (3)	O4—K1—O1A—O1	-139,74 (4)
N3—K1—N1A—O1A	-0,93 (3)	N1A—K1—O1A—O1	48,9
O1A—K1—N1A—C7	145,09 (11)	O1Aii—K1—O1A—O1	-63,8
O1A—K1—N1A—C7	145,09 (11)	O5—K1—O1A—O1	-63,40 (6)
O2i—K1—N1A—C7	-26,43 (14)	O3—K1—O1A—O1	4,54 (4)
O5iii—K1—N1A—C7	81,54 (12)	O2—K1—O1A—O1	93,27 (4)
O4—K1—N1A—C7	133,03 (12)	O3iii—K1—O1A—O1	-127,32 (4)
O1Aii—K1—N1A—C7	-132,21 (10)	N3—K1—O1A—O1	-131,86 (3)
O5—K1—N1A—C7	-159,33 (13)	O1A—K1—O1A—K1iii	0 (65)
O3—K1—N1A—C7	-83,78 (12)	O2i—K1—O1A—K1iii	-135,50 (9)
O2—K1—N1A—C7	17,27 (11)	O5iii—K1—O1A—K1iii	-35,56 (5)
O3iii—K1—N1A—C7	148,83 (11)	O4—K1—O1A—K1iii	21,97 (6)
N3—K1—N1A—C7	144,16 (11)	N1A—K1—O1A—K1iii	-149,36 (3)
O1A—K1—N1A—O1	-57,3	O1Aii—K1—O1A—K1iii	97,86 (5)
O1A—K1—N1A—O1	-57,3	O5—K1—O1A—K1iii	98,30 (6)
O2i—K1—N1A—O1	131,19 (5)	O3—K1—O1A—K1iii	166,25 (5)
O5iii—K1—N1A—O1	-120,84 (5)	O2—K1—O1A—K1iii	-105,02 (4)
O4—K1—N1A—O1	-69,35 (7)	O3iii—K1—O1A—K1iii	34,38 (4)
O1Aii—K1—N1A—O1	25,4	N3—K1—O1A—K1iii	29,84 (4)
O5—K1—N1A—O1	-1,71 (5)	N3—K1—N1A—O1	-58,22 (4)
O3—K1—N1A—O1	73,84 (4)	O1A—N1A—O1—N1	96,5
O2—K1—N1A—O1	174,89 (4)	O1A—N1A—O1—N1	96,5
O3iii—K1—N1A—O1	-53,55 (4)		

Códigos de Simetria: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (iii) $x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (iv) $x, y+3/2, z+1/2$; (v) $x, -y+3/2, z-1/2$,