



**FURG**

**Dissertação de Mestrado**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPOSTOS  
TIOSEMICARBAZONAS DERIVADOS DA ACENAFTAQUINONA  
E CHALCONAS TIOFÊNICAS**

---

**Gabriela Porto de Oliveira**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS - Brasil**

**2017**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
COMPOSTOS TIOSSEMICARBAZONAS DERIVADOS DA  
ACENAFTAQUINONA E CHALCONAS TIOFÊNICAS**

**por**

**Gabriela Porto de Oliveira**

**Orientador: Leandro Bresolin**

**Coorientadora: Vanessa Carratu Gervini**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2017

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

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
COMPOSTOS TIOSSEMICARBAZONAS DERIVADOS DA  
ACENAFTAQUINONA E CHALCONAS TIOFÊNICAS**

Elaborada por

**Gabriela Porto de Oliveira**

Como requisito parcial para a obtenção do título de

**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof.Dr.Leandro Bresolin (FURG)

---

Prof.Dr.Tito Roberto Sant'Anna Cadaval  
Junior (FURG)

---

Prof.Dr.Adriano Bof de Oliveira (UFS)

Rio Grande, 17 de Abril de 2017.

*Dedico aos meus familiares e amigos que participaram dessa etapa tão importante na minha vida. Também dedico ao Prof. Dr. Leandro Bresolin que acreditou em mim e não mediu esforços para me ajudar.*

## **AGRADECIMENTOS**

À **família** pela compreensão, incentivo em ir atrás dos meus sonhos e me ajudar na realização destes.

Ao **Wystan** pela amizade, conselhos, companheirismo, pela paciência, carinho, apoio, compreensão, pela admiração recíproca, por me tornar uma pessoa melhor tanto pessoal quanto profissionalmente e por me ajudar a enfrentar os diversos obstáculos.

Ao Prof.Dr. **Leandro Bresolin** pela orientação, pelos ensinamentos, por acreditar no meu potencial, por ser um excelente profissional com idéias brilhantes e por não medir esforços para ajudar.

A Prof.Dr. **Vanessa Carratu Gervini** pela coorientação com elegância e pelas contribuições acerca desse trabalho.

Ao Prof.Dr. **Adriano Bof de Oliveira** pela disponibilidade em ajudar sempre e pelas dúvidas sanadas.

Ao **LCSI** pela parceria, momentos de estudo e de descontração e por me acolherem de braços abertos. Meus sinceros agradecimentos aos colegas e ex colegas: **Vivi, Carol, Valéria, Ana, Jecika, Bianca, Léo, Katlen, Roberta**, vocês fazem parte dessa história.

Ao meu IC **Douglas Rezende** por estar comigo do início ao fim, pela ajuda, amizade, pelas risadas, pelo esforço, por ser tão dedicado com o nosso trabalho e competente em realizar todos os desafios propostos.

As amigas **Alessandra** e **Ana Munaretto** por me apoiarem, pelas risadas, parceria, conselhos, saídas, e por terem me ensinado o verdadeiro sentido da palavra amizade. Nosso trio é da FURG pra vida!

Aos colegas da Licenciatura e Bacharelado que se formaram comigo e muitos continuaram na pós-graduação. Torço por todos vocês! Em especial a amiga **Marinalva** pelas conversas, conselhos e momentos de descontração.

Ao **KOLBE** pelas dúvidas sanadas e momentos de descontração, em especial a **Renata (gorda), Tamara, Patrick, Rafael, Lari e Carol Hack**.

Aos docentes da FURG pelos ensinamentos, os quais fizeram com que fosse possível concluir mais uma etapa na vida acadêmica. Obrigada a **Daiane Dias, Márcio Raimundo Milani, Moacir Langoni de Souza, Maria do Carmo Galliazi, Vânia Rodrigues de Lima, Felipe Kessler, Juliano da Rosa de Menezes Vicente, Ednei Gilberto Primel, Darlene C. Flores, Alex Flores, Paulo H. Beck, Marcelo Montes D'oca**.

Aos funcionários do **EQA** e da **FURG**, que sempre estiveram dispostos a auxiliar em tudo. Em especial, a **Rosane, Murilo, Iraci, Dona Ana e Marli**.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	I
LISTA DE ESQUEMA .....	V
LISTA DE TABELA .....	VI
RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	IX
1. INTRODUÇÃO .....	10
2. OBJETIVOS .....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1. Chalconas .....	17
3.2. Estruturas cristalinas tiofênicas análoga as chalconas .....	21
3.3. Estruturas cristalinas tiofênicas análoga as chalconas com tiossemicarbazonas .....	27
3.4. Estruturas cristalinas de compostos derivados da Acenafquinona .....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.1. Reagentes .....	38
4.2. Solventes .....	38
4.3. Ponto de Fusão .....	38
4.4. Espectroscopia na região do Infravermelho .....	38
4.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível .....	39
4.6. Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	39
4.7. Difração de raios X em monocristal .....	39
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	40
5.1. Síntese do composto ( <i>E</i> )-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida .....	40
5.2. Síntese do complexo de $\text{Cu}^{+2}$ com o ligante ( <i>E</i> )-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida .....	40
5.3. Síntese do composto ( <i>E</i> )-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	41

5.4. Síntese do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida .....	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
6.1. Espectroscopia na região do Infravermelho.....	44
6.1.1. Espectroscopia na região do Infravermelho para o (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato .....	44
6.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho para o (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	47
6.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida ...	49
6.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível .....	51
6.2.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível para o (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato .....	51
6.2.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível para o (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	53
6.2.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida ..	58
6.3. Análise de Ressonância Magnética Nuclear.....	61
6.3.1. Análise de Ressonância Magnética Nuclear para o composto (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona e para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida ..	61
6.4. Análise de Difração de Raios X em monocristal.....	67
6.4.1. Análise de Difração de Raios X para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona .....	67
6.4.2. Análise de Difração de raios-x para o ligante (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	76
7. CONCLUSÃO .....	83
8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	84
9. REFERÊNCIAS .....	85
10. ANEXOS.....	92
11. ARTIGOS PUBLICADOS .....	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da forma genérica das tiossemicarbazonas .....	11
Figura 2: Representação da coordenação via enxofre e nitrogênio amino e via enxofre (a) e nitrogênio azometínico (b) .....	14
Figura 3: Representação da forma protonada ( <i>E</i> ) e desprotonada ( <i>Z</i> ) .....	14
Figura 4: Representação da estrutura fundamental das Chalconas .....	17
Figura 5: Isômeros geométricos das Chalconas.....	18
Figura 6: Representação de estruturas tiofênicas análogas as Chalconas.....	20
Figura 7: Estrutura análoga as chalconas sem o sistema $\alpha$ , $\beta$ – insaturado .....	21
Figura 8: Interações de hidrogênio intermoleculares para o composto (2 <i>E</i> )-1-(5-clorotiofen-2-il)-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-en-1-ona.....	22
Figura 9: Representação do empacotamento cristalino ao longo do eixo a e o empilhamento ocorre ao longo do eixo b através de interações intermoleculares .....	22
Figura 10: Estrutura cristalina do composto (2 <i>E</i> )-1-(5-clorotiofen-2-il)-3-(2-metilfenil)prop-2-en-1-ona.....	23
Figura 11: Cella unitária para o composto ( <i>E</i> )-3-(4-Clorofenil)-1-(2-tienil)prop-2-en-1-ona .....	24
Figura 12: Representação das interações bifurcadas para o composto (2 <i>E</i> )-1-(3-bromotiofen-2-il)-3-(3,4-dimethoxifenil)-prop-2-en-1-ona.....	24
Figura 13: Estrutura cristalina do composto (2 <i>E</i> )-3-aryl-1-(5-halogenotiofen-2-il)prop-2-en-1-ona .....	25
Figura 14: Representação da unidade assimétrica com duas moléculas do composto (2 <i>E</i> )-3-(2-Bromofenil)-1-(5-bromotiofen-2-il)prop-2-en-1-ona .....	26
Figura 15: Representação da estrutura cristalina para o composto (2 <i>E</i> )-1-(3-Bromo-2-tienil)-3-(4-metoxi-2,3,6-trimetilfenil)prop-2-en-1-ona .....	26
Figura 16: Estrutura cristalina do composto (2 <i>E</i> )-1-(2-Tienil)-3-(2,3,5-triclorofenil) prop-2-en-1-ona .....	27
Figura 17: Unidade assimétrica para o composto 3-(tiofen-2-il)-5-p-tolil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida .....	28
Figura 18: interações de ligação de hidrogênio N-H...S entre as moléculas do composto 5-(4-metoxifenil)-3-(tiofen-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida .....	29
Figura 19: Representação de ligações de hidrogênio N-H...S intermoleculares para o composto 3-(4-Bromofenil)-5-[4-(dimetilamino)fenil]-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida .....	30
Figura 20: Estrutura cristalina do composto 3,5-Bis (4-fluorofenil) -4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida .....	30

Figura 21: Interações intramoleculares presente no composto (2 <i>E</i> )- <i>N</i> -metil-2-(2-oxo-1,2-dihidroacenaftilen-1-ilideno) hidrazinacarbotoamida.....	31
Figura 22: Representação da estrutura cristalina do composto acenaftanequinona tiosemicarbazona e seu solvato de cristalização.....	32
Figura 23: Representação da unidade assimétrica do composto Acenaftaquinona monotiossemicarbazona .....	32
Figura 24: Interações de hidrogênio intermoleculares do composto ( <i>E</i> )-etil-4-(2-oxoacenaftilen-1(2 <i>H</i> )-ilidenoamino)benzoato .....	33
Figura 25: Estrutura cristalina do composto 2-[(3,5-xilil)imino]acenaftilen-1-ona .....	34
Figura 26: Interações dissulfeto entre os dímeros do composto bis-tiossemicarbazona .....	34
Figura 27: Estrutura cristalina do composto 1,2-bis[(2-bifenil)imino]acenafteno (bph-BIAN) .....	35
Figura 28: Complexo de cobre derivado da Acenaftaquinona .....	36
Figura 29: Complexos derivados da acenaftaquinona-4-fenil tiosemicarbazona .....	36
Figura 30: Estrutura obtida do composto ( <i>Z</i> )-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2 <i>H</i> )-ilideno)- <i>N</i> -fenilcarbamo-hidrazonato.....	41
Figura 31: Estrutura de IV para o composto ( <i>Z</i> )-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2 <i>H</i> )-ilideno)- <i>N</i> -fenilcarbamo-hidrazonato.....	45
Figura 32: Espectro de IV para o composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	47
Figura 33: Espectro de IV para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)- <i>N</i> -fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazole-1-carbotiamida .....	48
Figura 34: Espectro de Ultravioleta para o composto ( <i>Z</i> )-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2 <i>H</i> )-ilideno)- <i>N</i> -fenilcarbamo-hidrazonato.....	50
Figura 35: Espectro de Ultravioleta para o composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	52
Figura 36: Espectro de Ultravioleta para o composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona na concentração X em solventes com polaridades diferentes.....	54
Figura 37: Espectro de Ultravioleta do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)- <i>N</i> -fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazole-1-carbotiamida .....	56
Figura 38: Sobreposição dos espectros do precursor e do produto.....	59
Figura 39: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl <sub>3</sub> .....	60
Figura 40: Ampliação do espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl <sub>3</sub> .....	62

Figura 41: Espectro de RMN 13C do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl <sub>3</sub> .....	62
Figura 42: Representação do equilíbrio tautomérico ceto-enol.....	63
Figura 43: Ampliação do espectro de RMN <sup>13</sup> C do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl <sub>3</sub> .....	64
Figura 44: Espectro de RMN 13C Dept 135 do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl <sub>3</sub> .....	64
Figura 45: Espectro de RMN 1H do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida em CDCl <sub>3</sub> .....	65
Figura 46: Unidade assimétrica do composto ( <i>E</i> )-2-((etiltio)(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona. As elipsoides térmicas são apresentadas com probabilidade de 40 %. .....	66
Figura 47: Projeção da cela elementar cristalina/molecular do composto composto ( <i>E</i> )-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona vista ao longo do eixo cristalográfico b.....	68
Figura 48: Representação das interação intramoleculares N(3)—H(10)•••N(1) e C(20)-H(15)•••O2 de motivo S(5) e S(6) presentes no composto ( <i>E</i> )-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona .....	71
Figura 49: Representação das interações de hidrogênio intermoleculares entre a molécula do composto ( <i>E</i> )-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona e a molécula de metanol (solvato de cristalização) visto ao longo do eixo cristalográfico b.....	72
Figura 50: Representação de interações intermoleculares entre as moléculas do composto ( <i>E</i> )-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona formando um dímero de motivo $R_2^2(10)$ visto ao longo do eixo cristalográfico b. Código de simetria: 1-x, y, 1/2 - z.....	73
Figura 51: Representação das interações fracas $\pi$ - $\pi$ do tipo C•••C <sub>g</sub> entre duas moléculas do composto ( <i>E</i> )-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona ao longo do eixo cristalográfico c.....	74
Figura 52: Representação das interações $\pi$ - $\pi$ do tipo C•••C que conectam os dímeros formados por ligações de hidrogênio .....	75
Figura 53: Representação da unidade assimétrica para o composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona. As elipsoides térmicas são apresentadas com probabilidade de 40 %. .....	76
Figura 54: Projeção da cela elementar cristalina/molecular do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona vista ao longo do eixo cristalográfico a .....	78

Figura 55: Representação das interações intramoleculares O··H para o composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	80
Figura 56: Representação das interações intermoleculares para o composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona formando arranjos de motivo $R_2^2(8)$ .....	81
Figura 57: Representação das interações de hidrogênio do tipo C-H··O ao longo de [010] .....	81
Figura 58: Interações C-H··Cg entre dímeros para a estrutura do composto ( <i>E</i> )-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona ao longo do eixo cristalográfico a	82

## LISTA DE ESQUEMA

Esquema 1: Reação tradicional para obtenção das tiossemicarbazonas .....	12
Esquema 2: Mecanismo de formação das tiossemicarbazonas .....	13
Esquema 3: Representação da reação de condensação aldólica via catalise ácida e básica .....	19
Esquema 4: Síntese de Chalcona através da condensação de Claisen-Schmidt .....	20
Esquema 5: Síntese do composto (E)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida .....	40
Esquema 6: Síntese do complexo entre o composto (E)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida e perclorato de Cu(II) .....	41
Esquema 7: Síntese do composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	42
Esquema 8: Síntese do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida .....	43
Esquema 9: Desprotonação do ligante (E)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida com excesso de KOH .....	68
Esquema 10: Reação de metoxilação do carbono do grupo tiocarbonila .....	69

## LISTA DE TABELA

Tabela 1: Comparação entre os estiramentos do composto (E)-2-((etilíio)(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona com os dados da literatura. .....	46
Tabela 2: Dados referentes a cada máximo de absorção caracterizado para o composto (E)-2-((etilíio)(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona.....	49
Tabela 3: Comparação entre os estiramentos do composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona com os dados da literatura.....	50
Tabela 4: Dados referentes a absorvidade molar para cada máximo de absorção e suas transições eletrônicas .....	52
Tabela 5: Comparação entre as bandas do espectro de Ultravioleta para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona na concentração $7,74 \times 10^{-4}$ M em solventes próticos e apróticos .....	54
Tabela 6: Principais estiramentos para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida .....	58
Tabela 7: Dados associados a absorvidade molar e a transição eletrônica correspondente a cada máximo de absorção para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida .....	60
Tabela 8: Dados do cristal, da coleta e do refinamento para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona .....	67
Tabela 9: Principais comprimentos de ligações para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona.....	70
Tabela 10: Principais ângulos de ligações para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona.....	70
Tabela 11: Comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o composto e a molécula de metanol (solvato de cristalização) .....	74
Tabela 12: Dados do cristal, da coleta e do refinamento para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.....	77
Tabela 13: Principais comprimentos de ligações para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.....	79
Tabela 14: Principais ângulos de ligações para o composto composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.....	79
Tabela 15: Interações intermoleculares para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	82

Tabela 16: Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos ( $U_{eq}$ ) ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona.....	92
Tabela 17: Comprimentos de ligação (Å) e ângulo de ligação ( $^\circ$ ) do composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona. Desvios padrão entre parênteses.....	93
Tabela 18: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não-hidrogenóides para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona. Desvios padrão entre parênteses.....	95
Tabela 19: Ligações de hidrogênio do composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona com a molécula de solvato de cristalização (metanol) (Å, $^\circ$ ) .....	95
Tabela 20: Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos ( $U_{eq}$ ) ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	96
Tabela 21: Comprimentos de ligação (Å) e ângulo de ligação ( $^\circ$ ) do composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	97
Tabela 22: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não-hidrogenóides para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona. Desvios padrão entre parênteses.....	99
Tabela 23: Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares fortes para o composto (E)-3-(3-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona .....	99

## RESUMO

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

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPOSTOS TIOSEMICARBAZONAS DERIVADOS DA ACENAFTAQUINONA E CHALCONAS TIOFÊNICAS

AUTOR: Gabriela Porto de Oliveira

ORIENTADOR: Leandro Bresolin

Rio Grande, 31 de Março de 2017.

Esse trabalho apresenta a síntese e o estudo estrutural dos compostos (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida e (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona pelas técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e Difração de Raios X em monocristal. A elucidação estrutural destes pela análise de Difração de Raios X em monocristal mostra que o composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial  $C2(1)/c$ . Este possui uma molécula de metanol como solvato de cristalização e apresenta duas interações intramoleculares  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  e  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Além destas, existem as interações intermoleculares do tipo  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  e interações  $\pi-\pi$ . Já o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial  $P2(1)/n$ . Este apresenta uma interação intramolecular do tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  e uma pequena interação  $\text{S}\cdots\text{O}$ . Ademais, o mesmo também apresenta interações intermoleculares do tipo  $\text{O}\cdots\text{H}, \text{S}\cdots\text{H}, \text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  e interações  $\pi-\pi$ . Porém, o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona mostrou propriedades fluorescentes e através de um breve estudo através do Ultravioleta-visível foi possível determinar um efeito hipocrômico de acordo com o aumento da polaridade do solvente. Por último, este composto foi usado como precursor para a síntese do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida, o qual foi confirmado pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ .

**Palavras-chave:** Síntese, caracterização, tiossemicarbazonas.

## ABSTRACT

Universidade Federal do Rio Grande  
 Master's Dissertation of the  
 Postgraduate Program in Technological  
 and Environmental Chemistry

### SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS THIOSEMICARBAZONES DERIVATIVES OF ACENAFTAQUINONE AND TIOFENIC CHALCONES

AUTHOR: Gabriela Porto de Oliveira

SUPERVISOR: Leandro Bresolin

Rio Grande, March 31, 2017.

This work presents the synthesis and the structural study of the compounds (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida and (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona by the techniques of spectroscopy in the infrared region (IR), ultraviolet-visible region (UV-Vis), nuclear magnetic resonance (NMR)  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and X Ray diffraction in single crystal. The structural elucidation of these by X Ray Diffraction in single crystal analysis shows that the compound (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida crystallizes in the monoclinic system and belongs to the space group  $C2(1)/c$ . It has one molecule of methanol as the solvate of crystallization and presents two intramolecular interactions via the  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  e  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . In addition to these, there are intermolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\pi-\pi$  interactions. The compound (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona crystallizes in the monoclinic system and belongs to the space group  $P2(1)/n$ . It presents an intramolecular interaction of type  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  and a small interaction  $\text{S}\cdots\text{O}$ . In addition, it also presents intermolecular interactions of type  $\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{S}\cdots\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\pi-\pi$  interactions. However, the compound (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona showed fluorescent properties and through a brief study through the Ultraviolet-visible it was possible to determine a hypochromic effect according to the increased polarity of the solvent. Finally, this compound was used as a precursor for the synthesis of compound 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida, which was confirmed by the  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance technique.

**Key words:** Synthesis, characterization and thiosemicarbazone.

## 1.INTRODUÇÃO:

As tiossemicarbazonas ao longo dos anos tem despertado um imenso e significativo interesse científico na aplicação destas como ligantes em compostos de coordenação. Isso é atribuído ao fato destas apresentarem uma ampla gama de propriedades biológicas e farmacológicas, tais como atividade antitumoral, antifúngica, antiviral, antibacteriana, antineoplásica, antiprotozoária, citotóxica e dentre outras (BERALDO, H., GAMBINO, D.; 2004; KALINOWSKI, D.S., 2007). Desse modo, algumas tiossemicarbazonas já apresentam potencial atividade contra leishmaniose, doença de chagas (SCHRODER, J.; *et al.*, 2013; MOREIRA, D.R.M., *et al.*, 2014), varíola, tuberculose e HIV (BAUER, D.J., *et al.*, 1963; TEITZ, Y., *et al.*, 1994; BARRY, C.E., *et al.*, 2000).

Na literatura há inúmeros estudos que destacam a relevância destas para a formação de fármacos devido as suas atividades, as quais estão relacionadas com a estrutura das mesmas. Assim há relatos que demonstram que a atividade antimalárica está associada a presença dos grupos tiocarbonila e azometina. Já outros resultados salientaram que a capacidade em formar complexos com cátions metálicos é responsável pela atividade antiprotozoária (AL-AMIERY, A.A., *et al.*, 2011).

Além disso, estas são promissoras como ligantes devido a sua versatilidade estrutural e alta capacidade complexante frente a diferentes centros metálicos, assim promovendo a formação de diversos modos de coordenação devido a presença de átomos doadores de elétrons tanto duros quanto moles de acordo com a teoria de Pearson (CHANG, R., 2010). Isso facilita a formação de compostos de coordenação constituídos por metais duros e moles, assim abrangendo vários íons metálicos aptos a coordenação.

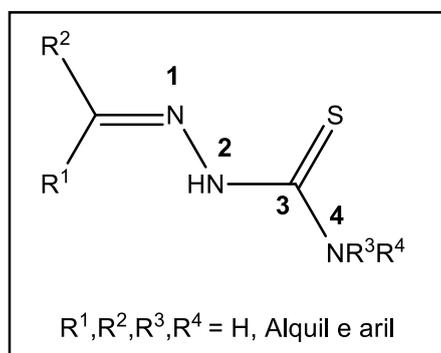
Desta maneira, sabe-se que a sua importância não se baseia somente na sua aplicação dentro da área de química de coordenação, mas também nas suas múltiplas aplicações em outras áreas. Assim, é possível destacar a utilização das tiossemicarbazonas como reagentes e indicadores visuais na área de química analítica. Além disso, as mesmas contemplam outras áreas, uma vez que comercialmente estas são usadas como corantes, em filmes fotográficos e na indústria têxtil (TADA, R., *et al.*, 2011).

Ademais, a identificação de metais traços no meio ambiente é de extrema importância, ainda mais se estes forem tóxicos como no caso do cádmio e mercúrio. Já foram desenvolvidos quimiossensores para identificação destes a base de tiossemicarbazonas, uma vez que estas apresentam o grupo azometino, o qual tem afinidade por centros metálicos (LEI, F., *et al.*,2016). As tiossemicarbazonas também podem ser utilizadas como agentes sequestrantes retirando metais tóxicos responsáveis por danos tanto em seres humanos quanto em sistemas aquáticos (PONNUSWAMY, T., CHYAN, O.,2002).

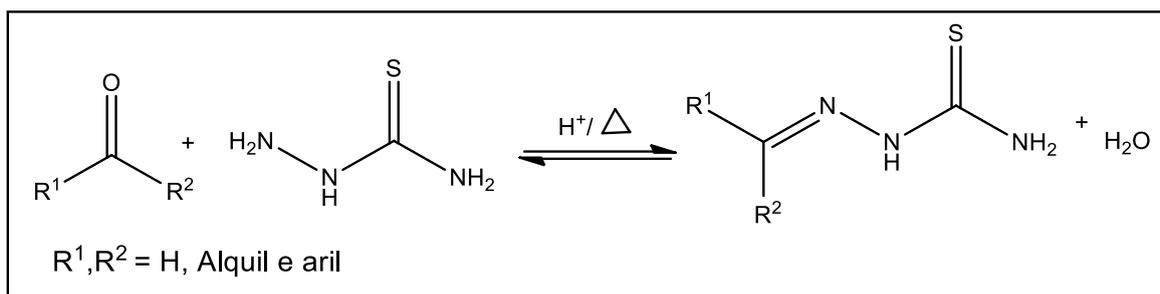
Cabe salientar a relevância tanto do estudo do ligante livre quanto na sua forma coordenada, assim o complexo pode exibir bioatividades que não são mostradas pelo ligante livre. Portanto pequenas modificações estruturais na fração tiossemicarbazona pode ocasionar mudanças consideráveis em suas atividades biológicas ou potencializar as existentes (LI, M.X., *et al.*,2010).

Sendo assim, a estrutura química genérica das tiossemicarbazonas e a numeração de seus átomos segundo a IUPAC está representada na **figura 1**.

**Figura 1:** Representação da forma genérica das tiossemicarbazonas



Estes compostos pertencem a classe de moléculas orgânicas denominada de Bases de Schiff, as quais são constituídas por um grupo azometino (C=N). O mesmo é proveniente da reação de condensação quimiosseletiva entre uma amina primária oriunda da tiossemicarbazida e o grupo carbonila de um aldeído ou cetona, como é mostrado no **Esquema 1**.

**Esquema 1:** Reação tradicional para obtenção das tiossemicarbazonas

Portanto, a síntese dos compostos derivados das tiossemicarbazonas é relativamente simples, de baixo custo, apresenta alta versatilidade, economia de átomos fornecendo altos rendimentos e geração de subprodutos não tóxicos, os quais são alguns dos princípios exigidos pela Química Verde (TENÓRIO, R.P., *et al.*, 2005; MACHADO, A.A.S.C., 2012).

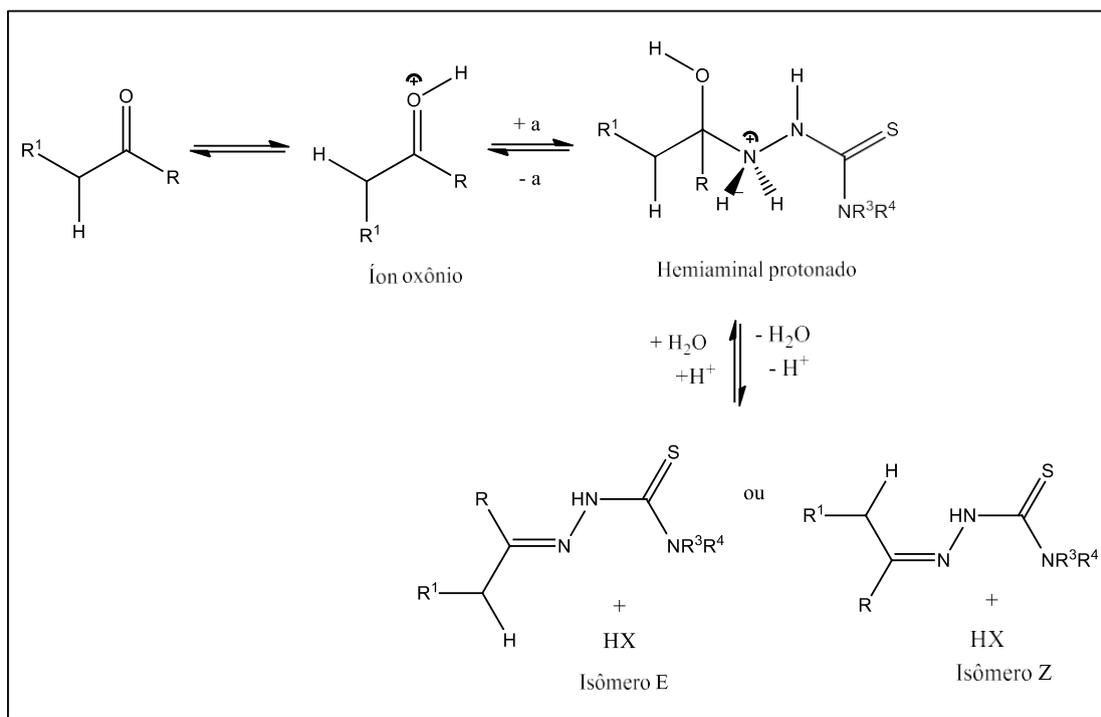
Desta forma, o mecanismo proposto para obtenção destes compostos é semelhante a formação de iminas, o qual já está consolidado e reportado na literatura, este encontra-se simplificado no **esquema 2** (TENÓRIO, R.P.; *et al.*, 2005). O mesmo consiste na adição nucleofílica a carbonila seguida da etapa de eliminação de uma molécula de água. Este ocorre via SN2, onde inicialmente o carbono da carbonila apresenta hibridização  $sp^2$  e como consequência do ataque nucleofílico, proveniente da amina terminal presente na tiossemicarbazida, este torna-se  $sp^3$  promovendo a formação de um intermediário hemiaminal e adquire novamente a hibridização  $sp^2$  decorrente da eliminação de uma molécula de água.

Normalmente, a reação se procede via catálise ácida, pois a reação entre derivados carbonilados e aminas em meio neutro é muito lenta e então torna-se necessário a ativação do eletrólito através da adição de ácido ao meio de reação. Essa ativação pode ser compreendida por meio da Teoria dos Orbitais Moleculares, uma vez que a adição nucleofílica depende de fatores como a diferença de energia entre os orbitais HOMO do nucleófilo e LUMO do eletrófilo. Então, quando o eletrófilo é protonado consequentemente a energia do LUMO diminui, onde este se torna mais próximo do átomo de carbono. Mas o orbital HOMO do nucleófilo é fracamente afetado, fazendo com que os orbitais se tornem mais próximos com uma variação de energia menor entre eles e, portanto, uma maior sobreposição (FARIAS, R.L., 2013).

Desse modo, é realizada a protonação do oxigênio carbonílico, formando o íon oxônio, fazendo com que o carbono se torne mais eletrofílico e mais suscetível

ao ataque nucleofílico do nitrogênio amínico. Porém, há necessidade do controle do pH e geralmente estas são submetidas as reações com pH entre 4 e 5, pois menor que este valor pode provocar a protonação do nitrogênio presente no grupo da amina terminal fazendo com que diminua a velocidade da reação. Ademais, a reação também se torna lenta quando realizada em pH maior que 5, porque neste o oxigênio da carbonila encontra-se menos protonado (TENÓRIO, R.P., *et al.*, 2005).

**Esquema 2:** Mecanismo de formação das tiossemicarbazonas

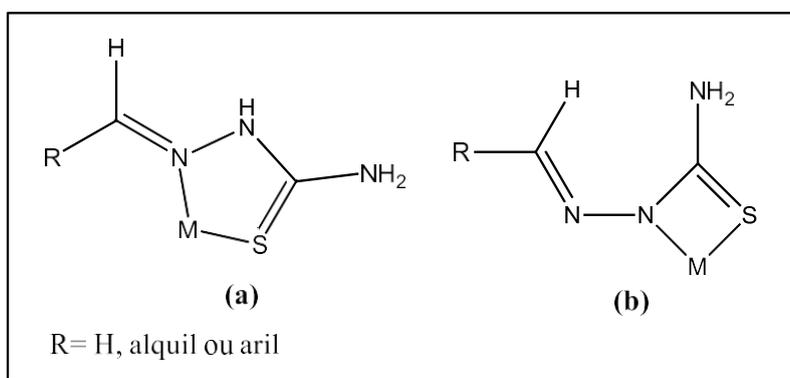


As tiossemicarbazonas são comumente conhecidas como ligantes quelantes bidentados N,S-doador como mostrado na **figura 2**, uma vez que a coordenação através do nitrogênio azometínico e do enxofre permite a formação de anéis de cinco membros, os quais são estáveis. Embora, a coordenação via enxofre e nitrogênio íminico também possa ocorrer, esta se torna menos provável, uma vez que promove a formação de anéis de quatro membros, os quais são tensionados e conseqüentemente menos estáveis. Mas estas também podem se comportar como ligantes monodentados e tridentados, conforme mostram vários exemplos de modos de coordenação descritos na literatura (LOBANA, T.S., *et al.*, 2009).

Do ponto de vista da química de coordenação, as tiossemicarbazonas são ligantes altamente versáteis, podendo se ligar a centros metálicos tanto na sua forma neutra quanto aniônica (PRABHAKARAN, R., *et al.*, 2008). Esta última é obtida através da desprotonação do grupo NH íminico, geralmente provocada por uma base

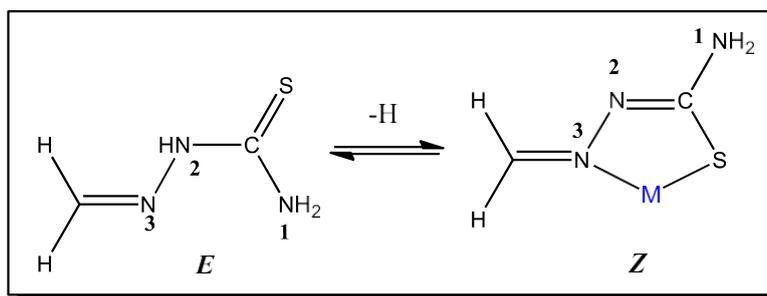
forte, favorecendo a formação de compostos de coordenação, uma vez que possibilita a deslocalização da densidade eletrônica ao longo da estrutura, assim há mais elétrons disponíveis para a coordenação com o centro metálico.

**Figura 2:** Representação da coordenação via enxofre e nitrogênio amino e via enxofre (a) e nitrogênio azometínico (b)



Sendo que esses compostos se encontram na conformação *E* na sua forma neutra se ligando ao metal através do átomo doador S e adquirem a conformação *Z* devido a desprotonação, assim consequentemente passam a se ligar no metal de forma quelante pelo N3 e S, como pode ser visto na **figura 3**. Portanto, em solução estas podem coexistir em equilíbrio tautomérico, onde a conformação *E* recebe o nome tiona de e a conformação *Z* é denominada como tiol. Porém a literatura descreve que a forma tiona é a mais predominante tanto no estado sólido quanto em solução (PEDERZOLLI, F.R., *et al.*, 2011).

**Figura 3:** Representação da forma protonada (*E*) e desprotonada (*Z*)



Considerando ainda a **figura 3** é válido destacar que quando ocorre a presença da amina terminal sem substituição do nitrogênio, pode-se dizer que as tiossemicarbazonas são praticamente planas. Nesse caso, o enxofre encontra-se em posição *anti* em relação ao nitrogênio que constitui a função imina, como é mostrado na conformação *E*, favorecendo a formação de ligações

de hidrogênio intramoleculares entre o nitrogênio da função imina e o hidrogênio da amina terminal que conferem uma maior estabilidade para a estrutura. Mas quando ocorre substituições a forma *anti* ou *sin*, a qual está representada pela conformação *Z*, vai ser determinada pelo volume dos substituintes e a sua tendência a planaridade.

Outro fator relevante dessa classe de compostos e de seus respectivos complexos é a capacidade destes em formar ligações de hidrogênio intramoleculares ou intermoleculares, o que contribui para a formação de redes supramoleculares, as quais são conhecidas como polímeros de coordenação. Estas destacam-se devido as suas propriedades como luminescência e condutividade, bem como suas aplicações em catálise (TORRES, E.L., *et al.*, 2004) e são utilizadas para diferentes fins, tais como detectores de metais traços no meio ambiente e carreadores de fármacos em sistemas biológicos. Ademais, estas também podem ser aplicadas em armazenamento de gases, no desenvolvimento de géis, materiais magnéticos e condutores (LIA, B., *et al.*, 2015).

Tendo em vista as diversas potencialidades dessa classe de compostos, o presente trabalho visa a utilização de precursores como acenaftequinona e derivados da chalcona para obtenção de ligantes tiossemicarbazonas. Assim, o estudo estrutural dos compostos sintetizados é realizado através da caracterização destes decorrentes das técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho, Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível, Ressonância Magnética Nuclear e Difração de raios X em monocristal.

## 2. OBJETIVOS

- Objetivo geral

O presente trabalho tem como finalidade realizar a síntese e o estudo estrutural de compostos derivados das tiossemicarbazonas e Chalconas. Sendo assim, dentre os objetivos específicos destaca-se:

- I. Sintetizar compostos derivados das tiossemicarbazonas a partir dos precursores acenaftequinona e derivados tiofênicos das chalconas;
- II. Caracterizar os compostos obtidos por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Espectroscopia na região do Ultravioleta – visível (UV-vis) e análise de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ;
- III. Obter monocristais aptos a Difração de raios X dos compostos sintetizados;
- IV. Realizar o estudo estrutural através da técnica de Difração de Raios X em monocristal.

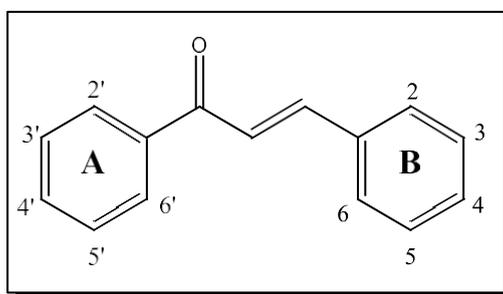
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO:

A revisão bibliográfica apresenta uma breve revisão dos métodos de obtenção das chalconas, destacando-se as suas vantagens de síntese, bem como as suas propriedades biológicas e químicas. Dentro desse contexto, serão mostradas estruturas cristalinas obtidas através dos derivados da chalcona a partir do 2-acetiltiofeno. Mas para os compostos derivados da acenaftequinona serão apresentados apenas estruturas cristalinas, uma vez que os dados da literatura em relação a estes são limitados.

#### 3.1. Chalconas

As chalconas são também chamadas de cetonas  $\alpha, \beta$  - insaturadas, onde tanto a carbonila quanto a porção olefínica estão ligadas a grupamentos aromáticos. Além disso, esses compostos são moléculas de cadeia aberta que contêm dois anéis aromáticos ligados por um fragmento enona de três carbonos, ou seja, são cetonas  $\alpha, \beta$ -insaturadas que apresentam o núcleo 1,3-diarilprop-2-en-1-ona, apresentando o esqueleto C6-C3-C6, considerado privilegiado no desenho de fármacos e encontra-se representada estruturalmente na **figura 4**. A literatura destaca que estas são precursoras na síntese de flavonóides, podendo ser obtidas a partir de fontes naturais ou por síntese (PADARATZ, P., *et al.*, 2009). Desta forma, as chalconas naturais são encontradas como pigmentos de pétalas de flores e também ocorrem na casca, folha, fruto e na raiz de várias árvores e plantas (GUPTA, D., *et al.*, 2010).

**Figura 4:** Representação da estrutura fundamental das Chalconas

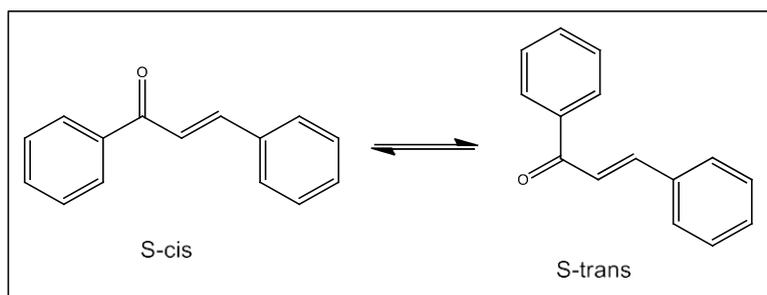


Estas existem na forma de dois isômeros *cis* e *trans*, onde em muitos casos é possível estabelecer um equilíbrio conformacional entre elas, como é demonstrado na **figura 5**. Além disso, estudos mostraram que essa classe de compostos pode ser usada em processos de transferência de elétrons, pois

desempenham um papel fundamental no campo dos polímeros, da óptica e da física a laser. Isso se deve principalmente ao fato de que as Chalconas podem apresentar substituintes doadores de elétrons em ambos anéis fenílicos ou em apenas um, assim a deslocalização da densidade eletrônica ao longo da cadeia pode promover a transferência de carga intramolecular, sendo úteis no desenvolvimento de sistemas ópticos não linear (JAGADEESH, M., *et al.*,2015).

Desta forma, Chalconas com substituintes apropriados foram relatados como sendo intrinsecamente fluorescentes. Essa fluorescência na maioria dos casos reportados na literatura ocorreu devido a diversos fatores como a polaridade do solvente e o pH da solução, uma vez que ligações de hidrogênio provenientes destes impedem parte da deslocalização eletrônica e desfavorecem a fluorescência (ZHOU, B., *et al.*,2016).

**Figura 5:** Isômeros geométricos das Chalconas



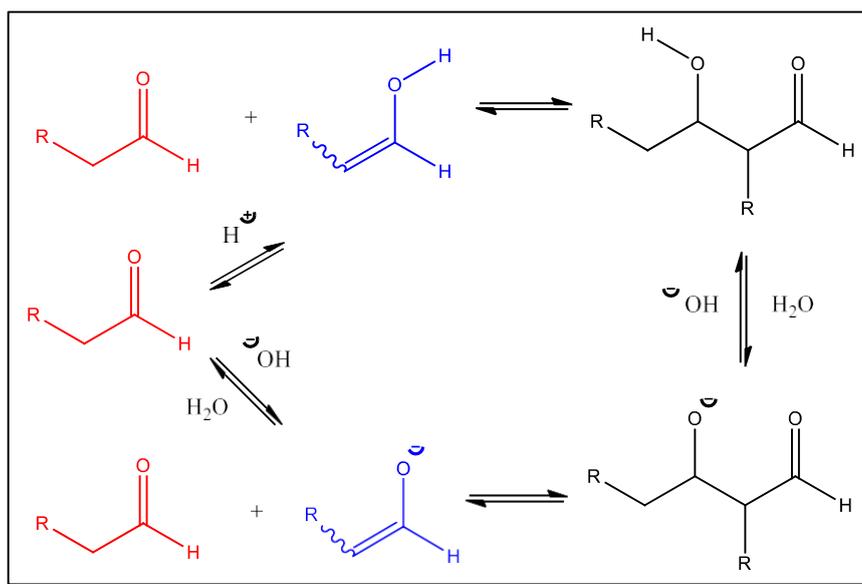
Estes compostos exibem uma ampla gama de atividades biológicas e farmacológicas, tais como antibacteriana, anti-inflamatória, antifúngica, antioxidante, anticancerígena e antialérgica (BOECK, P., *et al.*, 2005; VASCONCELOS, A., *et al.*,2012). Portanto, esse grande perfil de possibilidades de atividades pode ser justificado devido a substituição do anel aromático dos precursores para obtenção das Chalconas, sendo possível originar o composto de interesse, com a modificação estrutural pretendida (DUCKI, S., *et al.*,1998). Portanto, as Chalconas e seus derivados geralmente são obtidos através de reações de condensação aldólica.

Desse modo, a reação de condensação aldólica é um dos principais métodos de obtenção de uma nova ligação C-C, onde a mesma ocorre entre dois aldeídos com hidrogênios enolizáveis na posição  $\alpha$  à carbonila dando origem a um produto, o qual apresenta a função álcool. No entanto vários estudos

revelaram que o produto quando aquecido sofria a eliminação de uma molécula de água e fornecia um produto  $\alpha, \beta$ -insaturado. Então essa condensação seguida da eliminação de uma molécula de água é denominada de condensação aldólica (CAREY, F.,2011).

Desta forma, pode-se resumir a reação de condensação aldólica como uma adição nucleofílica de um enol a um aldeído para a formação de produtos  $\beta$ -hidroxicarbonílicos, que são substâncias encontradas frequentemente em muitos compostos biologicamente ativos. Assim, quando essa reação se procede entre compostos carbonílicos iguais é denominada como simples e quando os carbonílicos são diferentes é chamada de cruzada e esta pode ser submetida tanto a catálise ácida quanto a catálise básica, com pode ser visto no **esquema 3** (CAREY, F.,2011).

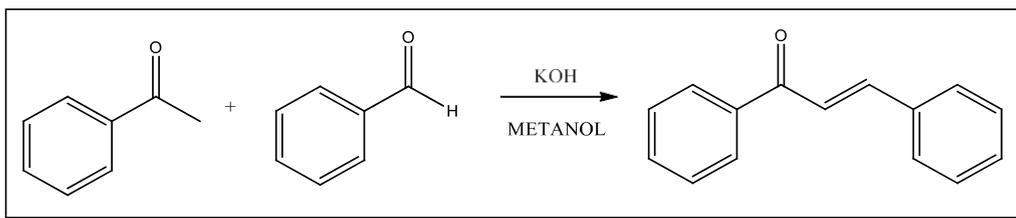
**Esquema 3:** Representação da reação de condensação aldólica via catalise ácida e básica



Na catálise básica, a acidez dos hidrogênios  $\alpha$  à carbonila facilita a retirada do hidrogênio pela base fornecendo o enolato, o qual é estabilizado por ressonância. Após essa etapa, ocorre a adição nucleofílica do enolato à outra substância carbonilada gerando um intermediário alcóxido e este é protonado fornecendo o  $\beta$ -hidroxialdeído. Já a catálise ácida se baseia na protonação do oxigênio, deixando o carbono mais eletrofílico para sofrer o ataque do enol proveniente do tautomerismo cetoenólico (VOLLHARDT, P.; SCHORE, N.,2013).

Portanto, quando um dos componentes envolvidos são cetonas, a reação aldólica cruzada passa a ser denominada como reação de Claisen-Schmidt e essa será abordada no presente trabalho para a obtenção do produto de interesse. Normalmente nesse tipo de reação utiliza-se etanol ou metanol como solvente e hidróxido de sódio ou potássio como catalisador, como pode ser visto no **esquema 4**. Assim primeiramente ocorre uma condensação aldólica e esta é seguida de uma desidratação básica (CALVINO, V., *et al.*, 2006; VOGEL, A. I., 1989).

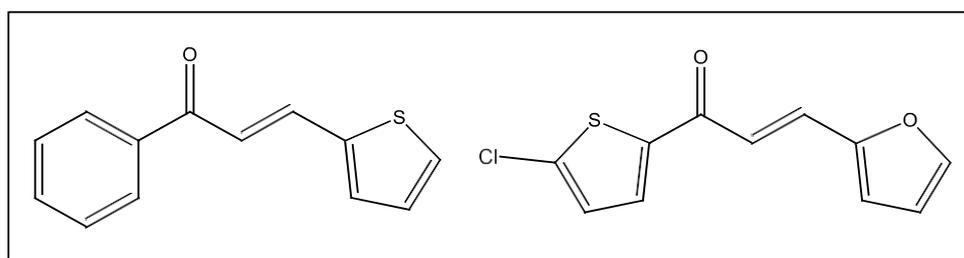
**Esquema 4:** Síntese de Chalcona através da condensação de Claisen-Schmidt



Fatores como a fácil obtenção, baixo custo e atividades biológicas destes compostos despertaram um interesse científico em relação ao estudo de compostos semelhantes. Desta forma, salienta-se o estudo de estruturas tiofênicas análoga as chalconas, as quais apresentam no lugar de um dos anéis aromáticos um anel heterocíclico, e estas também tem apresentando uma ampla gama de atividades biológicas. Sendo assim, as mesmas se mostraram promissoras no tratamento do câncer e apresentaram potente na inibição de danos oxidativos do DNA e potentes atividades anti-inflamatória e anti-oxidante (CHENG, J.-H. *et al.*, 2008). Portanto, exemplos de derivados das chalconas constituídas por anel tiofênico estão representados na **figura 6**.

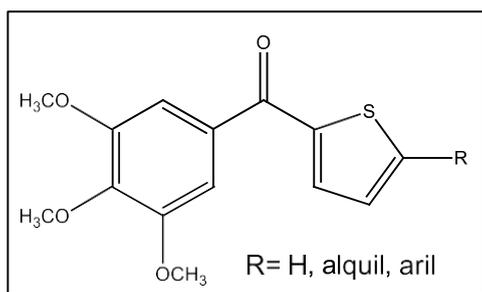
Porém, resultados demonstraram que a ligação dupla e as posições relativas dos dois anéis arilo na molécula desempenham um papel essencial na atividade biológica das chalconas (ROMAGNOLI, R., 2008).

**Figura 6:** Representação de estruturas tiofênicas análogas as Chalconas



Já outras estruturas análogas as Chalconas, onde um exemplo destas é mostrado na **figura 7**, mas sem a presença do sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado, onde esta apresenta o heterocíclico anterior e atividades biológicas, dentre as quais é possível citar bom efeito citotóxico frente a células de leucemia linfoblástica aguda (L1210), carcinoma mamário murino (FM3A), linfoblastos T humanos (Molt/4 e CEM) e carcinoma de colo humano (HeLa) (ROMAGNOLI, R., 2008).

**Figura 7:** Estrutura análoga as chalconas sem o sistema  $\alpha,\beta$  – insaturado

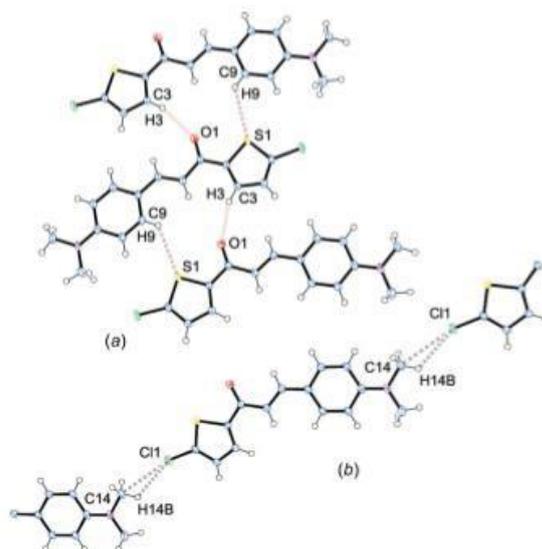


De acordo com as potencialidades demonstradas pelos compostos tiofênicos, os quais são estruturalmente semelhantes as chalconas, é imprescindível um enfoque maior na elucidação estrutural destes. Tendo em vista isso, realizou-se uma pequena revisão destacando estruturas cristalinas obtidas através do 2-acetiltiofeno, o qual é abordado nesse trabalho, com diferentes tipos de aldeídos cíclicos.

### 3.2. Estruturas cristalinas tiofênicas análoga as chalconas

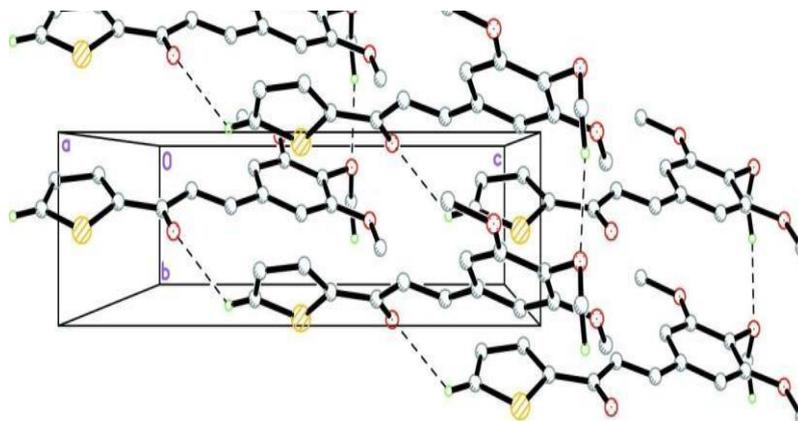
Sendo assim, Rodriguez-Lugo e colaboradores em 2015, descreveram a estrutura cristalina referente ao composto (2*E*)-1-(5-clorotiofen-2-il)-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-en-1-ona. Este apresenta uma estrutura planar ligeiramente distorcida constituída pelo plano formado pelos átomos C5/C6/C7, os anéis tiofênicos e arílicos apresentam um ângulo diedro de 8,6 (2)<sup>o</sup>. Portanto, ocorrem ligações de hidrogênio do tipo C-H...O, com o átomo de hidrogênio pertencente a porção tiofeno, e do tipo C-H...S com o átomo de hidrogênio do benzeno. Além disso, também são observadas interações do tipo C-H...Cl, em que a ligação C-H pertence a um dos grupos metil no átomo de nitrogênio. Assim, o empilhamento é mantido por interações C-H...C-H entre os dois anéis de benzeno, com uma distância de 3,8 Å entre os centróides do anel. As interações intermoleculares são mostradas na **figura 8**.

**Figura 8:** Interações de hidrogênio intermoleculares para o composto (2E)-1-(5-clorotiofen-2-il)-3-[4-(dimetilamino)fenil]prop-2-en-1-ona



Thitipone e colaboradores em 2009 determinaram a estrutura cristalina referente ao composto (*E*)-1-(2-Tienil)-3-(3,4,5-trimetoxi-fenil)prop-2-en-1-ona, o qual está representado na **figura 9**. O mesmo cristaliza no grupo espacial ortorrômbico não-centrossimétrico  $Pna2_1$  e a apresenta um ângulo diedro entre os anéis tiofeno e 3,4,5-trimetoxifenilo de  $12,18 (4)^\circ$ . A unidade da propenona (C5-C7/O1) com o fragmento O1-C5-C6-C7 apresenta ângulo de torção de  $10.94 (15)^\circ$ . Além disso, a estrutura apresenta interações intramoleculares fracas C(7)-H(7A)⋯O(1) e C(15)-H(15B)⋯O(4), as quais geram motivos de anel S(5) e S(6), respectivamente (Bernstein et al., 1995). Desta forma, na **figura 8** é possível observar o empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico *a* e o empilhamento ocorre ao longo do eixo cristalográfico *b* através de interações intermoleculares.

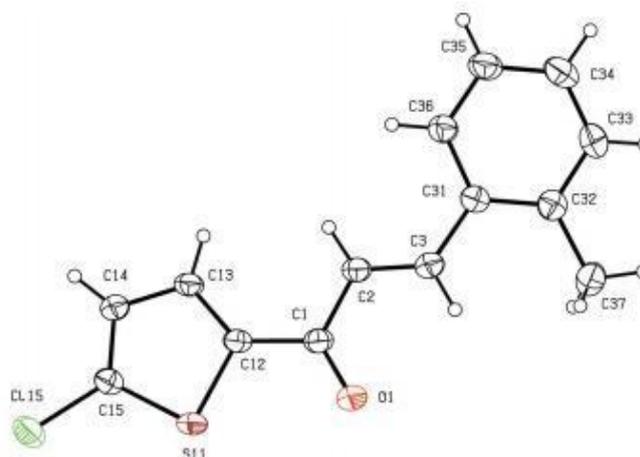
**Figura 9:** Representação do empacotamento cristalino ao longo do eixo cristalográfico *a* e o empilhamento ocorre ao longo do eixo cristalográfico *b* através de interações intermoleculares



Girisha e colaboradores em 2016 determinaram a estrutura cristalina do composto (2E)-1-(5-clorotiofen-2-il)-3-(2-metilfenil)prop-2-en-1-ona, a qual está representada na **figura 10**, pela análise de difração de raios X em monocristal. A partir disso foi possível confirmar que o fragmento constituído pelos átomos C12/C1/C2/C3/C31 é plano, com um desvio máximo em relação ao plano médio desses átomos de  $0,21(2)^\circ$ . O anel heterocíclico é quase coplanar com a unidade espaçadora, fazendo com ele um ângulo diedro de  $1,41(1)^\circ$ .

Então, a ligação dupla localizada entre os átomos C(2) e C(3) e as distâncias dentro do anel de tiofeno excluem a possibilidade de qualquer desordem orientacional do tipo encontrado em anéis de tiofeno (COBO, *et al.*, 2005). Já o empacotamento cristalino ocorre através das interações de hidrogênio intermoleculares C-H...O entre o C(13) e O(1).

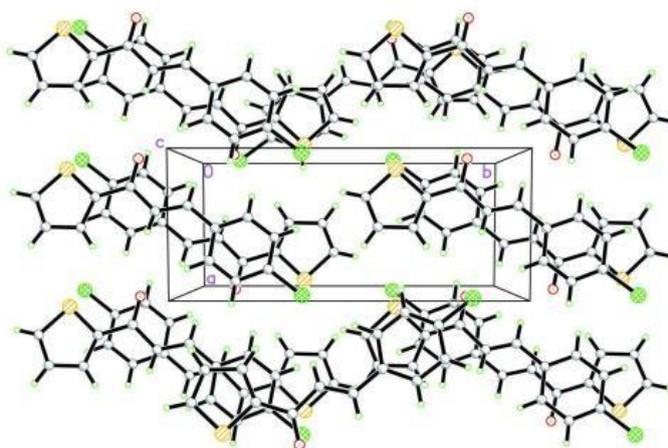
**Figura 10:** Estrutura cristalina do composto (2E)-1-(5-clorotiofen-2-il)-3-(2-metilfenil)prop-2-en-1-ona



Fun e colaboradores em 2008 descreveram a estrutura cristalina do composto (E)-3-(4-clorofenil)-1-(2-tienil)prop-2-en-1-ona, cuja sua cela unitária encontra-se representada na **figura 11**. Esta pertence ao sistema monoclinico e ao grupo espacial  $P2_1/c$ . Este adota uma configuração *E* em relação a dupla ligação da unidade propenoil e os anéis tienil são ligeiramente distorcidos um em relação ao outro, apresentando um ângulo diedro de  $6,38(3)^\circ$ . Além disso há a presença de uma ligação intramolecular fraca do tipo C—H...O formando um anel de motivo S(5), uma interação intermolecular C—H...O e uma pequena interação entre S...O de  $2,93(2)^\circ$  e duas interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis tienil e

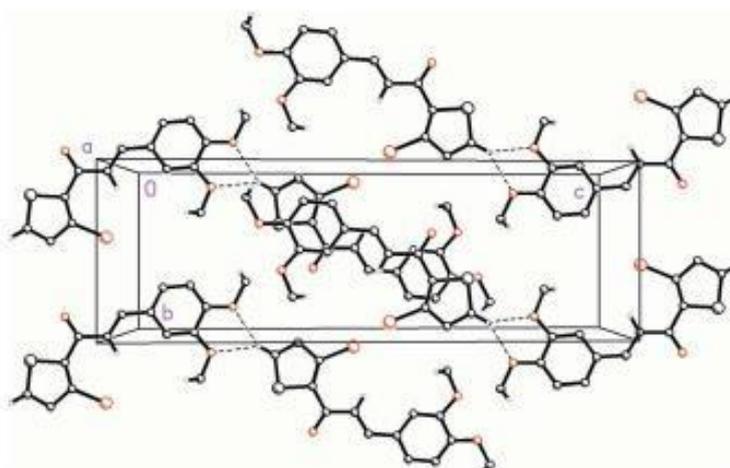
benzeno, assim as distâncias centróide-centróide destas interações são 3,7899 (16) Å e 3,7891 (16) Å.

**Figura 11:** Cella unitária para o composto (*E*)-3-(4-Clorofenil)-1-(2-tienil)prop-2-en-1-ona



Naik e colaboradores em 2015 elucidaram a estrutura cristalina do composto (*2E*)-1-(3-bromotiofen-2-il)-3-(3,4-dimetoxifenil)-prop-2-en-1-ona e este pertence ao sistema cristalino monoclinico. Assim, o grupo ceto deste composto apresenta uma torção de 0,9 (9)° em relação ao anel tiofeno, com um ângulo de torção de -178,2 (6)° e um ângulo diedro entre os anéis fenil e tiofeno de 8,4 (2)°. Ademais, é possível observar que na estrutura há ligações intramoleculares C—H...Br, onde as interações entre C(5)-H(5)...O(2) e C(5)-H(5)...O(3) são bifurcadas, formando anéis de cinco membros e dímeros em camadas ao longo de [001], conforme é mostrado na **figura 12**.

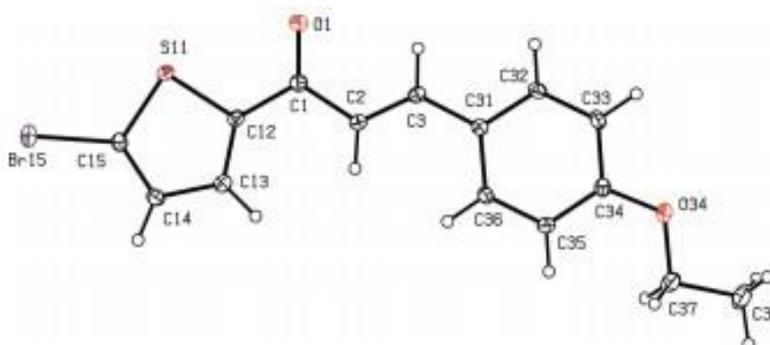
**Figura 12:** Representação das interações bifurcadas para o composto (*2E*)-1-(3-bromotiofen-2-il)-3-(3,4-dimetoxifenil)-prop-2-en-1-ona



Naik e colaboradores, também em 2015, determinaram a estrutura cristalina de seis compostos do tipo (2*E*)-3-aryl-1-(5-halogenotiofen-2-il)prop-2-en-1-ona. Onde um deles, o qual está representado na **figura 13**, e este apresenta no anel tiofeno um átomo de bromo como substituinte e no anel aromático um substituinte alcoxi e o mesmo pertence ao grupo  $P2_1/c$ . Desta forma, o C(37) presente no grupo alcoxi está perto do plano do anel aril adjacente, assim os deslocamentos deste átomo a partir destes planos são 0,117 (3) Å, 0,097 (4) Å e 0,186 (4) Å, respectivamente.

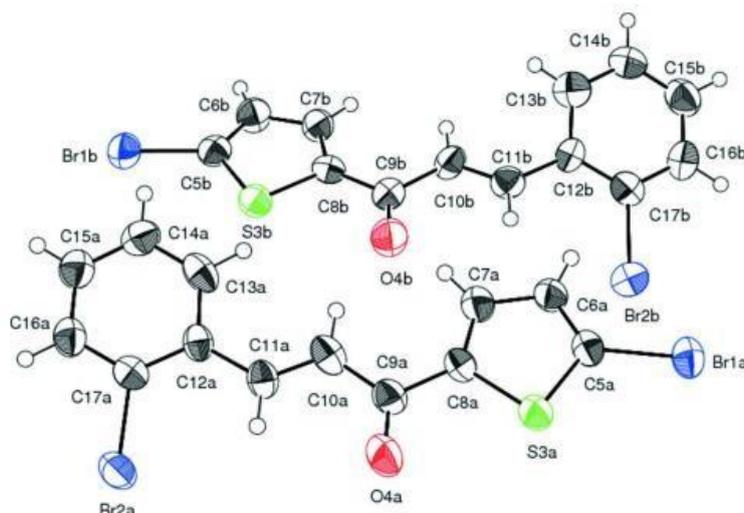
As ligações intermoleculares C-H...O possibilitam a ligação entre as moléculas em ziguezague formando sistemas que se estendem na direção de [001] e não há interações intermoleculares Br-Br.

**Figura 13:** Estrutura cristalina do composto (2*E*)-3-aryl-1-(5-halogenotiofen-2-il)prop-2-en-1-ona



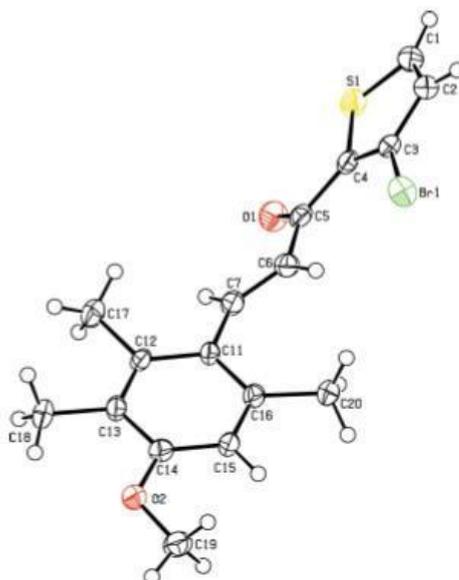
Vepuri e colaboradores em 2012 elucidaram a estrutura cristalina do composto (2*E*)-3-(2-Bromofenil)-1-(5-bromotiofen-2-il)prop-2-en-1-ona. O composto pertence ao sistema cristalino monoclinico. Portanto, a unidade assimétrica do composto contém duas moléculas como pode ser visto na **figura 14**, nas quais os ângulos diedros entre os anéis tiofeno e benzeno são de 10,5(3)° e 33,2(4)°. Além disso, o empacotamento cristalino ocorre a partir de interações intermoleculares fracas entre os átomos C(7)-H...O(4) e C(16)-H...Br(1).

**Figura 14:** Representação da unidade assimétrica com duas moléculas do composto (2*E*)-3-(2-Bromofenil)-1-(5-bromotiofen-2-il)prop-2-en-1-ona



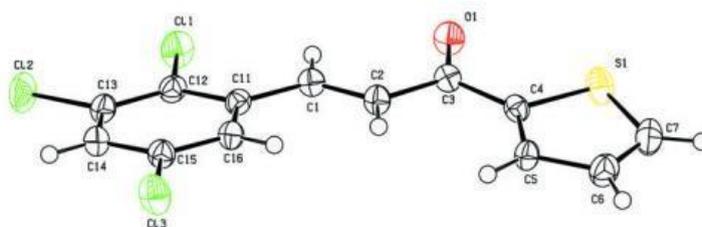
Yathirajan e colaboradores em 2006 determinaram a estrutura cristalina do composto (2*E*)-1-(3-Bromo-2-thienil)-3-(4-metoxi-2,3,6-trimetilfenil)prop-2-en-1-ona, o qual está representado na **figura 15**, e este pertence ao sistema monoclinico e grupo espacial  $P2_1/c$ . Desta forma, o grupo carbonila é quase coplanar com o anel tienil, mas o plano médio composto pela ligação dupla e átomos ligados a ele é ligeiramente torcido para fora do plano do anel tienilo, assim o ângulo entre os planos do anel é de  $51,11(11)^\circ$ . Portanto, determinou-se que as ligações S1-C4-C5-O1 e C4-C5-C6-C7 apresentam ângulos de  $-3.7(4)^\circ$  e  $-161.8(3)^\circ$ , respectivamente.

**Figura 15:** Representação da estrutura cristalina para o composto (2*E*)-1-(3-Bromo-2-tienil)-3-(4-metoxi-2,3,6-trimetilfenil)prop-2-en-1-ona



Narayana e colaboradores em 2007 descreveram a estrutura cristalina do composto (2*E*)-1-(2-Tienil)-3-(2,3,5-triclorofenil)prop-2-en-1-ona, o qual pertence ao sistema cristalino monoclinico, ao grupo espacial  $P2_1/c$  e a unidade assimétrica do mesmo pode ser visto na **figura 16**. Ademais, a molécula é quase plana apresentando um ângulo diedro entre os anéis de 14,41 (7)° e a ligação C=C têm uma configuração *trans*. Já em relação a ligação entre o grupo carbonila e anel tienil, esta se encontra na forma eclipsada e o empacotamento cristalino é mantido através de ligações C-H...O. Sendo assim, a ligação C(16)-H(16)...O(1) apresenta distância de 0,95 Å entre C(16)-H(16) e a distância entre H(16)...O(1) é de 2,45 Å, as quais estão de acordo com os valores descritos na literatura.

**Figura 16:** Estrutura cristalina do composto (2*E*)-1-(2-Tienil)-3-(2,3,5-triclorofenil) prop-2-en-1-ona

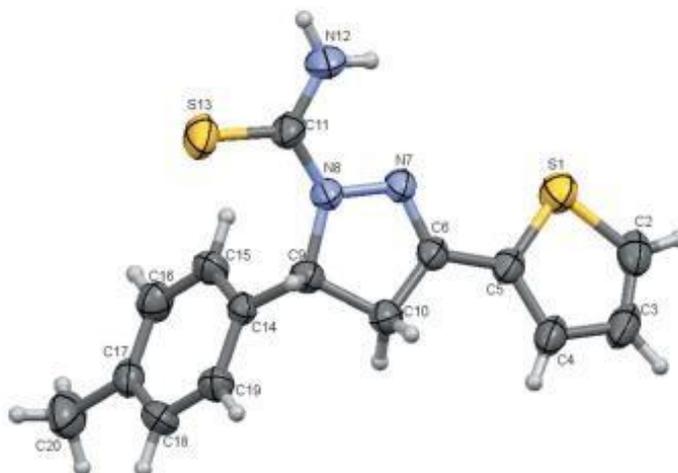


### 3.3. Estruturas cristalinas tiofênicas análoga as chalconas com tiossemicarbazonas

Naveen e colaboradores em 2015 descreveram a estrutura cristalina do composto 3-(tiofen-2-il)-5-p-tolil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida, este pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial  $P2_1/c$  e está representado na **figura 17**.

Assim, os dados cristalográficos da mesma mostram que o anel pirazol central adota uma conformação sobre a ligação -CH-CH<sub>2</sub>- e seu plano médio faz ângulos diedros de 7,19 (12)° com o anel tiofeno e 71,13 (11)° com anel tolueno. O grupo carbotioamida [C(S)-N] apresenta uma inclinação de 16,8 (2)° com o anel pirazol. Ademais, no cristal as moléculas são conectadas por ligações de hidrogênio do tipo N-H...S, formando cadeias que se propagam ao longo de [010]. Também existem interações N-H... $\pi$  com o anel tolueno e interações  $\pi$ - $\pi$  envolvendo os anéis tiofeno e pirazol Cg1...Cg2 com comprimento de ligação de 3,7516 (14) Å.

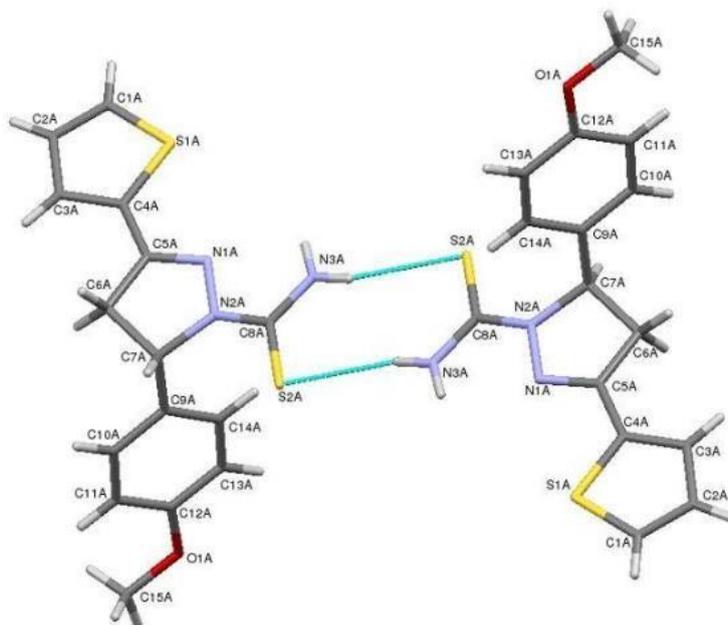
**Figura 17:** Unidade assimétrica para o composto 3-(tiofen-2-il)-5-p-tolil-4,5- dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida



Kumara e colaboradores em 2016 determinaram a estrutura cristalina do composto 5-(4-metoxifenil)-3-(tiofen-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida. A partir desse estudo foi possível definir que o composto pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial  $C2/c$ . Esta apresenta interações de ligação de hidrogênio N-H...S resultando em um motivo de anel  $R_2^2$  (8) o qual está representado na **figura 18**.

Desta forma, a distância de ligação observada entre os átomos N(1A)-C(5A) é de 1,288 (3) Å e O(1A)-C(15A) é de 1,415 (4) Å que são consistentes com o caráter de C=N e C-O. De forma semelhante, a distância de ligação 1,390 (3) Å entre os átomos N(1B)-N(2B) é consistente com a ligação simples N-N, que é comparável com o valor de distância de ligação padrão de 1,35 Å.

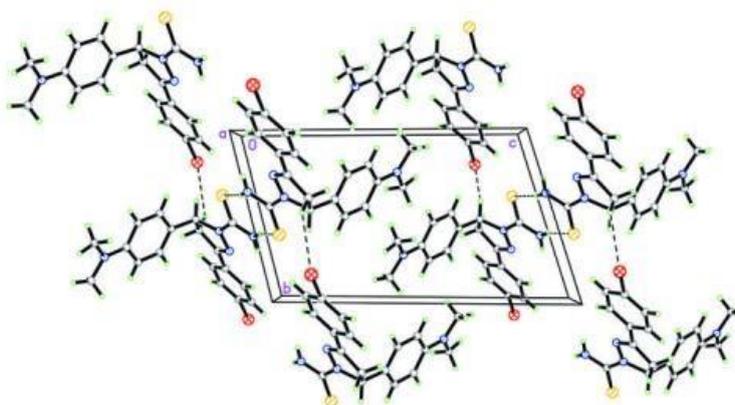
**Figura 18:** interações de ligação de hidrogênio N-H...S entre as moléculas do composto 5-(4-metoxifenil)-3-(tiofen-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida



Fun e colaboradores em 2011 estudaram a estrutura cristalina do composto 3-(4-Bromofenil)-5-[4-(dimetilamino)fenil]-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida, onde determinou-se que o mesmo pertence ao sistema cristalino Triclínico e ao grupo espacial  $P1$  e a sua cela unitária é composta por 2 unidades assimétricas.

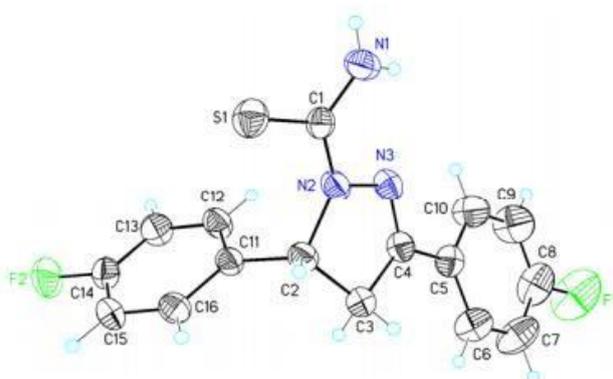
No cristal, as moléculas são ligadas por ligações de hidrogênio N-H...S intermoleculares em cadeias ao longo de  $[210]$ , conforme é demonstrado na **figura 19**, e também é estabilizado por interações C-H... $\pi$ . O anel de pirazol central adota uma conformação de envelope achatada, a qual é quase coplanar com o anel de 4-bromofenilo, enquanto que este é inclinado para o anel de 4-(dimetilamino)-fenil formando ângulos diedros de  $1,68(6)^\circ$  e  $85,12(6)^\circ$  respectivamente. O ângulo diedro entre os dois anéis de benzeno é de  $86,56(6)^\circ$ .

**Figura 19:** Representação de ligações de hidrogênio N-H...S intermoleculares para o composto 3-(4-Bromofenil)-5-[4-(dimetilamino)fenil]-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida



Jasinski e colaboradores em 2012 elucidaram a estrutura cristalina do composto 3,5-Bis(4-fluorofenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida, o qual está representado na **figura 20**. O composto pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial  $P2_1/c$ . O ângulo diedro entre o anel pirazol e os dois anéis de benzeno é de  $15,1 (1)^\circ$  e  $80,9 (8)^\circ$ , respectivamente. Também são observadas interações do tipo N-H...F e N-H...S que juntamente com interações intermoleculares fracas do tipo C-H... $\pi$  formam uma cadeia 1-D infinita ao longo de [001].

**Figura 20:** Estrutura cristalina do composto 3,5-Bis (4-fluorofenil) -4,5-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioamida

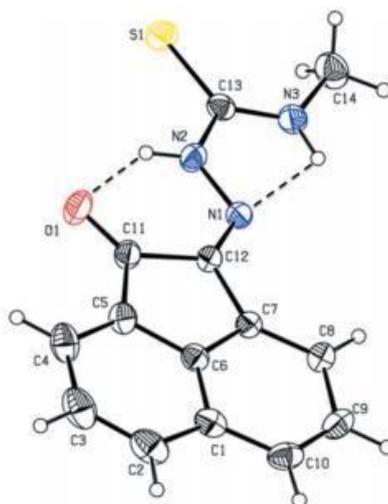


### 3.4. Estruturas cristalinas de compostos derivados da Acenaftaquinona

Vimala e colaboradores em 2014 elucidaram a estrutura cristalina do composto (2E)-N-metil-2-(2-oxo-1,2-dihidroacenaftilen-1-ilideno) hidrazinacarbotioamida, cuja unidade assimétrica encontra-se representada na

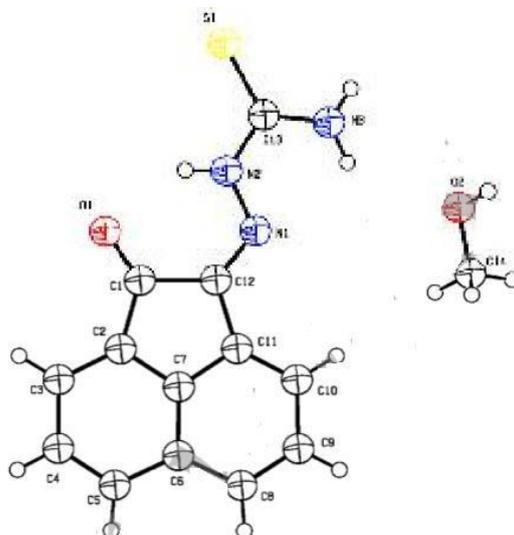
**figura 21** e o mesmo pertence ao sistema cristalino Ortorrômbico e ao grupo espacial  $P2_1/c$ . As moléculas são ligadas por ligações intramoleculares de hidrogênio clássicas do tipo N-H...O e N-H...N, formando anéis de motivo S(6) e S(5), respectivamente. Além disso, o cristal é estabilizado por ligações intermoleculares do tipo N-H...S, formando cadeias ao longo de [010]. As cadeias estão ligadas através de pares de ligações de hidrogênio C-H...O, envolvendo motivos de anel  $R_2^2(10)$  e interações C-H... $\pi$ , formando uma estrutura tridimensional.

**Figura 21:** Interações intramoleculares presente no composto (2*E*)-*N*-metil-2-(2-oxo-1,2-dihidroacenaftilen-1-ilideno) hidrazinacarbotoioamida



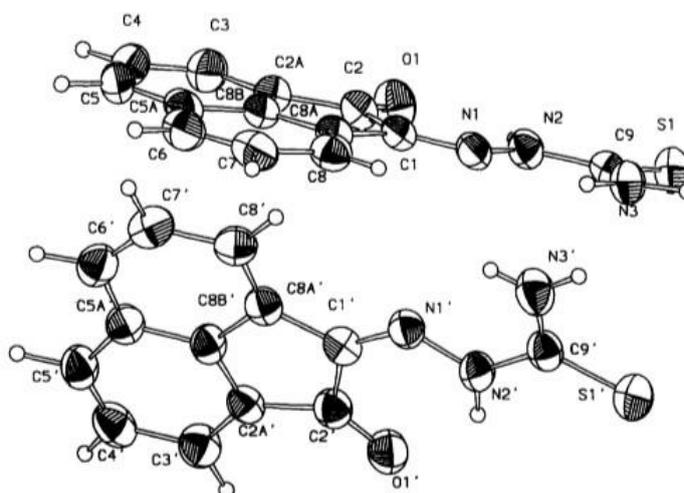
Tadjarodi e colaboradores em 2015 descreveram a estrutura cristalina do composto denominado como acenaftanequinona tiosemicarbazona, o qual cristaliza no sistema monoclinico, pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$  e possui quatro moléculas na sua cela unitária. Na **figura 22** pode ser visto a unidade assimétrica do composto, a qual é constituída pelo mesmo e por uma molécula de metanol como solvato de cristalização. Este liga duas moléculas do composto através de interações de hidrogênio. As interações intermoleculares são N(3)-H(3B)...O(1) (2,19 Å), O(2)-H(2A)...S(1) (2,64 Å) e N(3)-H(3A)...O(2) (2,42 Å). Há também uma ligação de hidrogênio intramolecular, N(3)-H(3A)...N(1) (2,30 Å), que leva à formação de anel de seis membros.

**Figura 22:** Representação da estrutura cristalina do composto acenaftanequinona tiosemicarbazona e seu solvato de cristalização



Rodriguez-Argiellés e colaboradores em 1997 sintetizaram a Acenaftaquinona monotiossemicarbazona, a qual pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$ . A unidade assimétrica é constituída por duas moléculas não equivalentes do composto, como pode ser visto na **figura 23**, e isso é explicado pela existência de ligações de hidrogênio intermoleculares  $N(3')-H \cdots S(1)$  entre  $N(3')$  de uma molécula e  $S(1)$  de outra sendo responsável pela formação de grupos de dímeros. Estas moléculas são empacotadas em pilhas que correm ao longo do eixo  $a$ , e existem duas pilhas cristalograficamente não equivalentes que são unidas pela interação intermolecular de hidrogênio  $N(3')-H(2') \cdots S(1)$  e por uma forte interação:  $C(7')-H \cdots O(1)$  ( $x-1, y, z$ ) = 3.255 (6) Å.

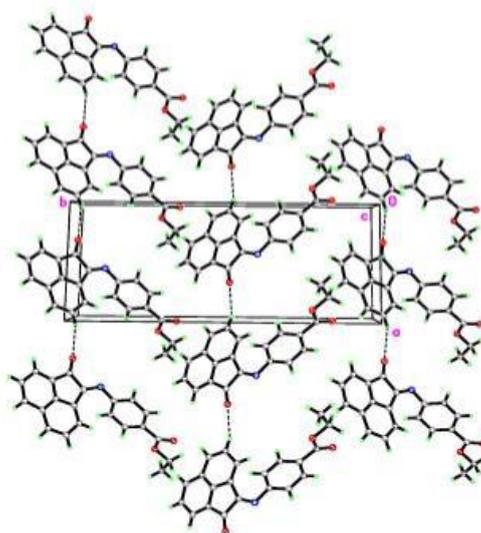
**Figura 23:** Representação da unidade assimétrica do composto Acenaftaquinona monotiossemicarbazona



Chan e colaboradores em 2013 desenvolveram o estudo sobre a síntese, estrutura cristalina e atividade antimicrobial do composto (*E*)-etil-4-(2-oxoacenaftilen-1(2H)-ilidenoamino)benzoato. O mesmo pertence ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial  $P2_1/c$ . Além disso, foi observado que a estrutura não é plana, mas a porção de acenaftilenona é essencialmente plana, onde o átomo C(10) se desvia do plano médio formado por um desvio máximo de  $-0,057 (1) \text{ \AA}$ .

No cristal, as moléculas estão conectadas em cadeias unidimensionais ligadas ao hidrogênio que se propagam ao longo do eixo cristalográfico *a* através de interações intermoleculares C-H...O, conforme demonstrado na **figura 24**. A estabilização da estrutura também ocorre por interações intermoleculares  $\pi \cdots \pi$  fracas [distância centróide-centróide de  $3.7102 (6) \text{ \AA}$  envolvendo o anel fenil C(5)-C(10)].

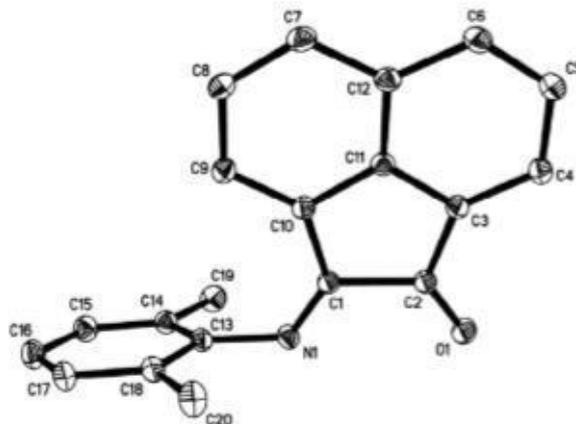
**Figura 24:** Interações de hidrogênio intermoleculares do composto (*E*)-etil-4-(2-oxoacenaftilen-1(2H)-ilidenoamino)benzoato



Kovach e colaboradores em 2011 estudaram a caracterização de ariliminas substituídas, dentre estas destaca-se o composto 2-[(3,5-xilil)imino]acenaftilen-1-ona, cuja estrutura cristalina está demonstrada na **figura 25**. Este pertence ao sistema cristalino triclinico, ao grupo espacial  $P1$ /e apresenta duas moléculas na sua cela unitária. Além disso, o grupo fenil substituído mostra uma conformação ortogonal em relação à parte de naftaleno e têm um comprimento médio de ligação C(1)-C(2) de  $1,54 \text{ \AA}$  que é ligeiramente mais longo do que as correspondentes  $\alpha$ -

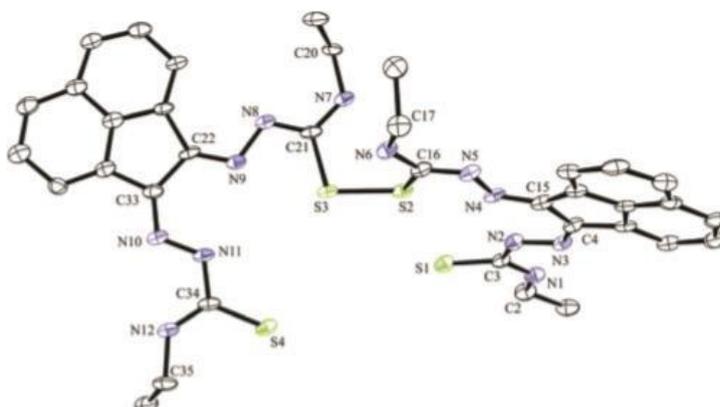
diiminas que medem 1,50 Å. A análise de RMN de  $^1\text{H}$  indicou um equilíbrio na solução devido a presença de duas espécies que foram denominadas como isômeros *E* e *Z* da imina.

**Figura 25:** Estrutura cristalina do composto 2-[(3,5-xilil)imino]acenaftilen-1-ona



Alam e colaboradores em 2016 estudaram a utilização de bis-tiossemicarbazonas para a formação de complexos de gálio-68 aplicados para finalidades clínicas. Então, observou-se a formação de dímeros através da interação enxofre-enxofre e ocorreu a formação de cristais a partir de soluções formadas por água e DMSO. Os comprimentos de ligação S-S destes precursores de ligantes publicados corresponderam a 2.034 (11) Å e 2.039 (1) Å, que é um pouco mais curto do que a ligação dissulfeto do dímero do composto mostrado na **figura 26**, o qual apresentou um valor de 2.051 (2) Å para S-S. Isto sugere que a ligação entre os dímeros pode ser lábil e consequentemente a formação do dímero é reversível.

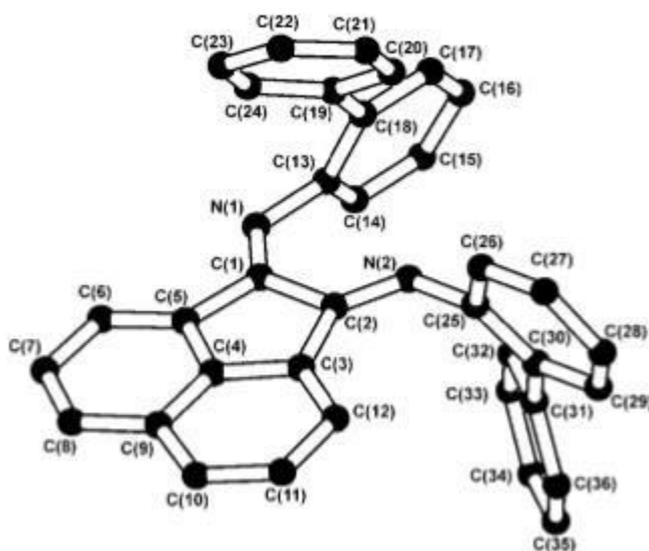
**Figura 26:** Interações dissulfeto entre os dímeros do composto bis-tiossemicarbazona



Fedushkin e colaboradores em 2004 descreveram a estrutura cristalina do composto 1,2-bis[(2-bifenil)imino]acenafteno (bph-BIAN), conforme mostrado na

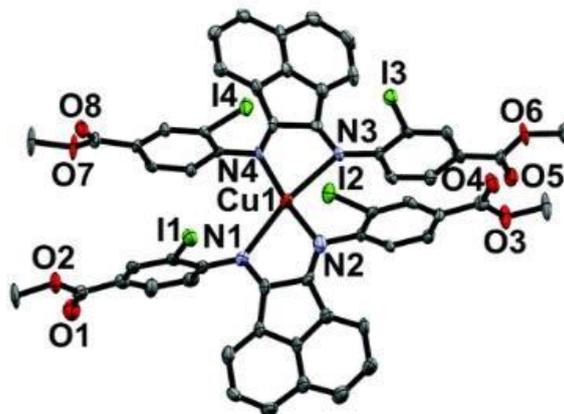
**figura 27.** Verificou-se que o fragmento bis (imino) exibe a configuração *E*, *Z* em vez do padrão *E*, *E* comum, como indicado pelos ângulos de torção dos fragmentos C(5)-C(1)- N(1)-C(13) e C(3)-C(2)-N(2)-C(25) de 176,7° e 175,9°, respectivamente. Ademais, os anéis fenil de ambos os grupos bifenil apresentam ângulos de torção correspondente a porção C(25)-C(30)-C(31)-C(32) de 38,3° e ao fragmento de C(13)-C(18)-C(19)-C(24) de 43,3°.

**Figura 27:** Estrutura cristalina do composto 1,2-bis[(2-bifenil)imino]acenafteno (bph-BIAN)



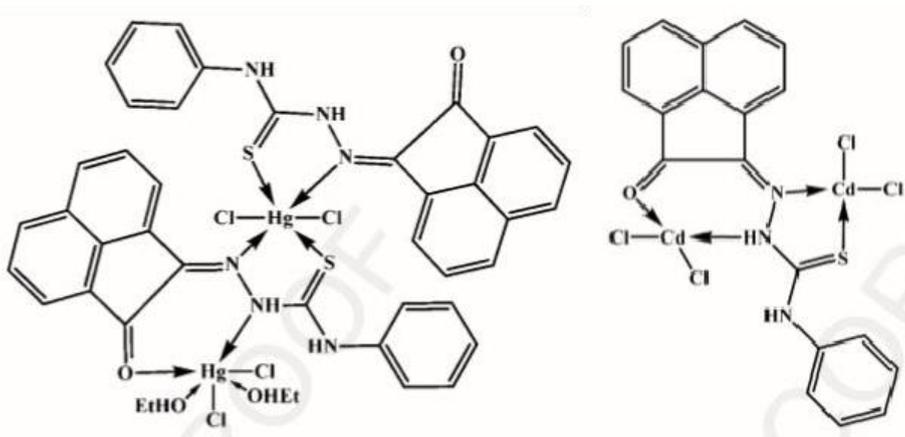
Kee e colaboradores em 2016 desenvolveram o estudo sobre a síntese de fotossensibilizadores de cobre, cujos ligantes são derivados de ligantes acenaftaquinona. Desta maneira, observou-se que o complexo de cobre, o qual está representado na **figura 28**, apresentou geometria quadrática plana e cristaliza no sistema triclinico. Este apresentou interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aril, onde as porções o-iodoarilo apresentam distâncias de centróide-centróide de 3.615 Å e 3.622 Å. Os comprimentos de ligação Cu-N não são equivalentes para cada ligante, assim as distâncias de ligação Cu-N são de 1.931(11) Å e 2.517 (13) Å para um dos ligantes, enquanto as outras distâncias são 1.938 (11) Å e 2.463 (11) Å. Como o valor da literatura é mais estreito concluiu-se que um dos átomos de azoto se coordena fracamente ao centro metálico.

**Figura 28:** Complexo de cobre derivado da Acenafthaquinona



Kenawy e colaboradores em 2015 estudaram a aplicação efetiva de complexos derivados da acenafthaquinona-4-fenil tiosemicarbazona na determinação de metais tóxicos como Hg (II) e Cd (II). Neste trabalho foram usadas técnicas analíticas de separação de pré-concentração antes da determinação dos metais, uma vez que estes são encontrados em baixa concentração em amostras biológicas e ambientais. Desta maneira, observou-se que em ambos os complexos sintetizados, os quais podem ser vistos na **figura 29**, o ligante se comportou como tetradentado, onde a coordenação com o centro metálico ocorreu através dos átomos N, N, S, O. Além disso, concluiu-se que os compostos sintetizados foram eficientes na extração de Hg(II) e Cd(II) em diferentes amostras de água. Porém esse trabalho não traz a estrutura cristalina dos compostos sintetizados.

**Figura 29:** Complexos derivados da acenafthaquinona-4-fenil tiosemicarbazona



Diante dos relatos encontrados na literatura percebe-se que o estudo de estruturas cristalinas de ligantes derivados da acenafthaquinona não é muito

explorado, onde os dados encontrados são antigos, e muitas vezes esses compostos na forma de complexos são usados para outras finalidades como foi mostrado anteriormente. Então, esse é um dos motivos que justifica a realização desse trabalho, uma vez que o mesmo contribui para o estudo estrutural desses compostos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS:

Os solventes e reagentes utilizados para a realização desse trabalho não foram submetidos a tratamentos prévios de purificação.

### 4.1. Reagentes

- 4-fenil-tiossemicabazida (Aldrich)
- Acenaftequinona (Aldrich)
- Ácido clorídrico P. A. A. C. S (Syntec)
- Hidróxido de potássio P.A. (Vetec)
- Hidróxido de sódio P.A. (Vetec)
- Perclorato de cobre (II) (Aldrich)
- Acetato de Cobre (II) (Aldrich)
- 4-Dimetilaminobenzaldeído (Vetec)
- 2-Acetiltiofeno (Acros Organics)

### 4.2. Solventes

- Álcool etílico P.A. A.C.S (Synth)
- Anidrido acético (COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O (Reagen)
- Álcool metílico P.A. A. C. S (Synth)
- *N,N*-Dimetilformamida P. A. A. C. S (Synth)
- Tetrahidrofurano P.A. A.C.S (Synth)
- Acetonitrila P.A. A.C.S (Synth)
- Acetona P.A. A.C.S. (Synth)

### 4.3. Ponto de Fusão

Para a determinação do ponto de fusão dos compostos sintetizados foi utilizado um aparelho Fisatom 430D com temperatura até 300°C, o qual se encontra no laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI – FURG).

### 4.4. Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros correspondentes a análise na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu-IR PRESTIGE-21 utilizando a

técnica de refletância difusa e como padrão o brometo de potássio (KBr). Além disso, as amostras foram analisadas no estado sólido e as leituras foram feitas na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.5. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível**

Os espectros na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um aparelho Shimadzu UV-2550 UV-Vis Spectrophotometer, o qual se encontra localizado na Escola de Química e Alimentos (EQA-FURG). A análise foi realizada usando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm e as leituras foram realizadas na região de 200 a 800 nm. Para cada composto foram feitas 5 soluções com concentrações diferentes que resultam em 5 varreduras, em dimetilformamida (DMF).

#### **4.6. Ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em um aparelho de ressonância magnética nuclear (RMN) de alto campo Bruker modelo Ascend 400 MHz, o qual se encontra localizado no Centro Integrado de Análises (CIA-FURG), utilizando como solvente clorofórmio deuterado.

#### **4.7. Difração de raios X em monocristal**

A análise de Difração de raios X em monocristal foi realizada em temperatura de 100K em um difratômetro Bruker APEXII, pertencente ao departamento de Química da UFSM, e em um difratômetro Enraf Nonius CAD4, com detector de área CCD e monocromatizador de grafite, radiação Mo-K $\alpha$ . Além disso, o refinamento de cela e dados de redução, foi utilizado o programa SAINT e para correção de absorção foi usado o programa SADABS (Sheldrick, 2008).

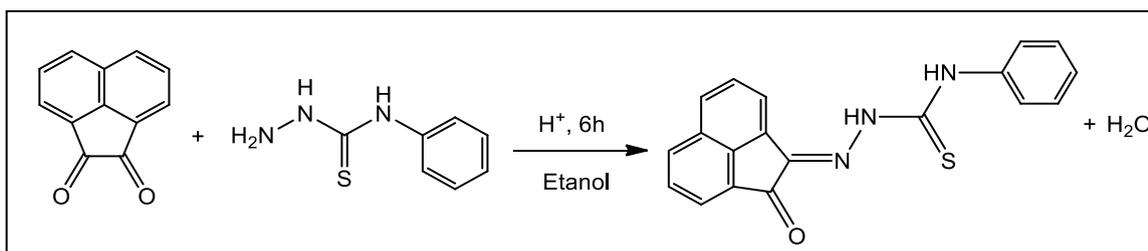
As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos e refinamento em  $F^2$ , usando o programa SHELXS97 (Sheldrick, 2008). Ademais, os gráficos moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND (Brandenburg, 2006) e todos os átomos de hidrogênio foram localizados através do mapa de densidade eletrônica de Fourier (Depto. De Química – UFSM/ Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - UFSC).

## 5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1. Síntese do composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida

No **esquema 5** está ilustrado a reação para obtenção do composto de interesse. Esta está baseada no procedimento experimental que consiste em uma estequiometria (1:1) entre os reagentes Acenaftequinona (5,49 mmol/1g) e 4-feniltiossemicarbazida (5,49 mmol/0,9g). Estes são solubilizados em 70 mL de etanol, o meio foi acidificado com ácido clorídrico concentrado (9 gotas) e a reação foi submetida a refluxo por 6h. Então, ao longo da reação observou-se que a solução apresenta uma coloração inicial amarelo claro e esta logo em seguida escurece adquirindo uma coloração marrom escuro e ocorre a formação de um precipitado um pouco mais claro que a solução. Assim, o sólido obtido (1,5991 g) apresentou rendimento de 88% e ponto de fusão entre 195-200°C.

**Esquema 5:** Síntese do composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida

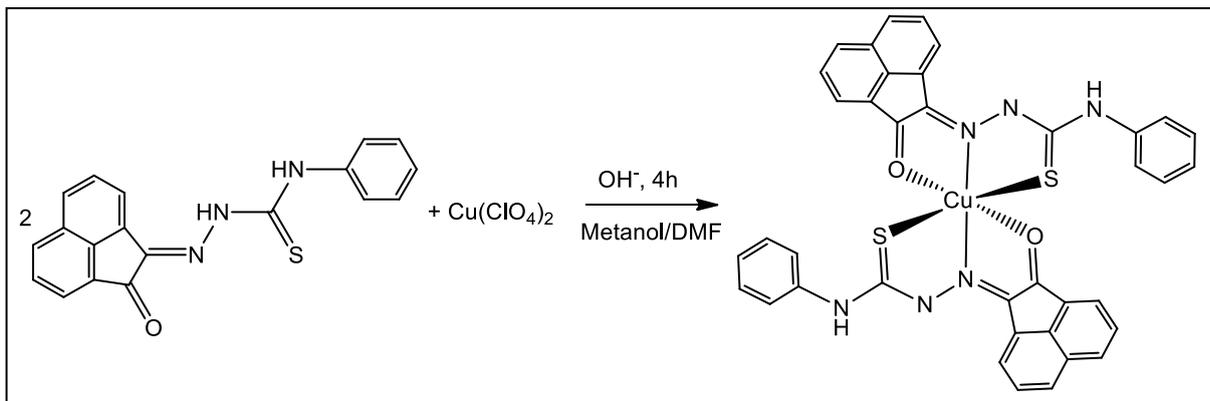


### 5.2. Síntese do complexo de Cu<sup>+2</sup> com o ligante (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida

A reação de obtenção do composto de coordenação, demonstrada no **esquema 6**, entre o ligante (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida (0,4335 mmol/0,15g) e o perclorato de cobre(II) (0,2446 mmol/0,0906g) ocorreu através de uma proporção estequiométrica (2:1), onde o ligante se encontra em excesso. Desta forma, o ligante foi solubilizado em 25 mL de metanol e quando este foi desprotonado com uma ponta de espátula de hidróxido de potássio, a coloração da solução escureceu, o que indica que a desprotonação foi eficiente. Assim, logo em seguida adicionou-se o perclorato de cobre e a coloração passou de marrom claro para preto, onde a reação foi submetida apenas a agitação a temperatura ambiente. Depois de 1h foi adicionado 1mL de DMF para auxiliar na coordenação e a reação ficou agitando até completar 4h. Após o término da reação, esta foi submetida a filtração simples para isolar o

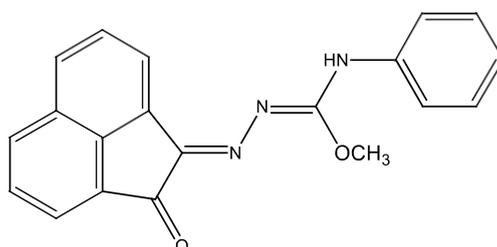
produto e o mesmo apresentou ponto de fusão entre 156-163°C.

**Esquema 6:** Síntese e proposta de estrutura para o complexo obtido entre o composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-*N*-fenilhidrazinacarbotiamida e perclorato de Cu(II)



Porém após a análise de difração de raios X em monocristal foi confirmado que não ocorreu a formação do complexo e sim que ocorreu a formação do composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-*N*-fenilcarbamo-hidrazonato, o qual encontra-se representado na **figura 30**.

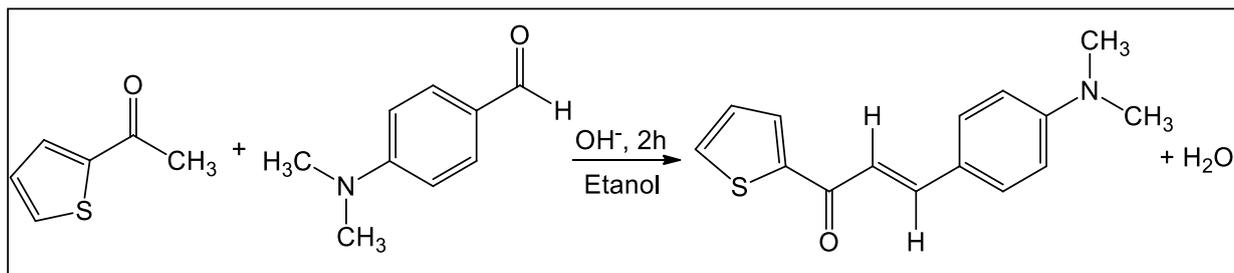
**Figura 30:** Estrutura obtida do composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-*N*-fenilcarbamo-hidrazonato



### 5.3. Síntese do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

No **esquema 7** está demonstrado a reação para obtenção do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona. Desta forma, o composto foi obtido partindo-se de uma relação equimolar entre o 4-dimetilaminobenzaldeído (13,44 mmol/2g) e 2-acetiltiofeno (1,8 mL). Estes foram solubilizados em 30 mL de etanol e depois gotejou-se lentamente 7 mL de NaOH 6M em temperatura ambiente e obteve-se um sólido de coloração laranja. Após o término da reação, esta foi submetida a banho de gelo e colocada na geladeira e observou-se a formação de mais precipitado. Assim, depois de 24h foi realizada uma filtração a vácuo para isolar o produto de interesse, sendo que o sólido obtido (2,5639 g) apresentou rendimento de 74,21% e ponto de fusão entre 117-119°C.

**Esquema 7:** Síntese do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

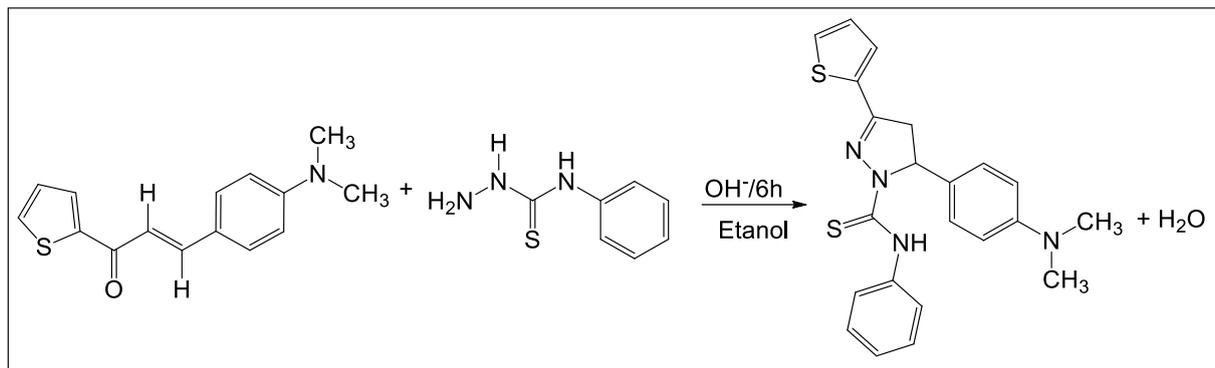


#### 5.4. Síntese do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-*N*-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida

Após a síntese do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona, este foi usado como precursor para a síntese do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-*N*-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida e o **esquema 8** mostra a reação para obtenção do mesmo. Então, a reação ocorreu em uma relação equimolar entre o precursor (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona (0,86 mmol/0,22g) e 4-feniltiossemicarbazida (0,86 mmol/0,14g). Assim, primeiramente pesou-se em um balão o precursor e este foi solubilizado em 30 mL de etanol formando uma solução de coloração laranja e posteriormente pesou-se a 4-feniltiossemicarbazida em um béquer e adicionou hidróxido de sódio (0,0172g) e esta solução branca foi vertida na solução do precursor adquirindo uma coloração vermelha escura e a reação foi submetida a refluxo por 6h.

Após o término da reação, esta foi resfriada a temperatura ambiente e depois acrescentou-se gelo para a formação de mais precipitado, o qual apresentou coloração amarela. Depois, o mesmo foi filtrado através de uma filtração a vácuo para isolar o produto de interesse e o produto foi recristalizado em 30 mL de etanol. O sólido (0,1529 g) obtido apresentou rendimento de 51,74 % e ponto de fusão entre 149-152°C. A metodologia aplicada foi baseada no método encontrado na literatura (MATHEW, B., *et al.*, 2014).

**Esquema 8:** Síntese do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida



+

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo consiste na discussão em relação as análises usadas para caracterização dos compostos obtidos. Assim, optou-se por organiza-lo em técnicas, onde primeiramente serão apresentados os resultados provenientes da técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho, Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível, Ressonância Magnética Nuclear e por último a análise de Difração de raios X. Onde os arranjos proporcionados pelas ligações de hidrogênio estão de acordo com a literatura (ETTER, M.C.; MACNOLD, J.C.,1990).

### 6.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

A Espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica crucial para a identificação de grupos funcionais presentes nas moléculas e isso se dá por meio da vibração das ligações em determinadas frequências, assim cada ligação possui uma frequência vibracional característica, o que permite diferenciá-las uma das outras (PAVIA, D., *et al.*, 2010).

A radiação infravermelha corresponde a região do espectro eletromagnético, o qual está situado na faixa de número de onda entre 4290 e 200  $\text{cm}^{-1}$  (BARBOSA,L.C.A.,2007). Porém, a principal diferença dessa técnica quando comparada a técnica de Ultravioleta-Visível é a diferença energética, pois esta não apresenta energia suficiente para provocar transições eletrônicas, assim a energia proveniente da radiação infravermelha é somente suficiente para causar alterações nos modos vibracionais das moléculas (PAVIA, D., *et al.*, 2010; HAGE, D. S.; CARR, J. D., 2012).

#### 6.1.1. Espectroscopia na região do Infravermelho para o (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato

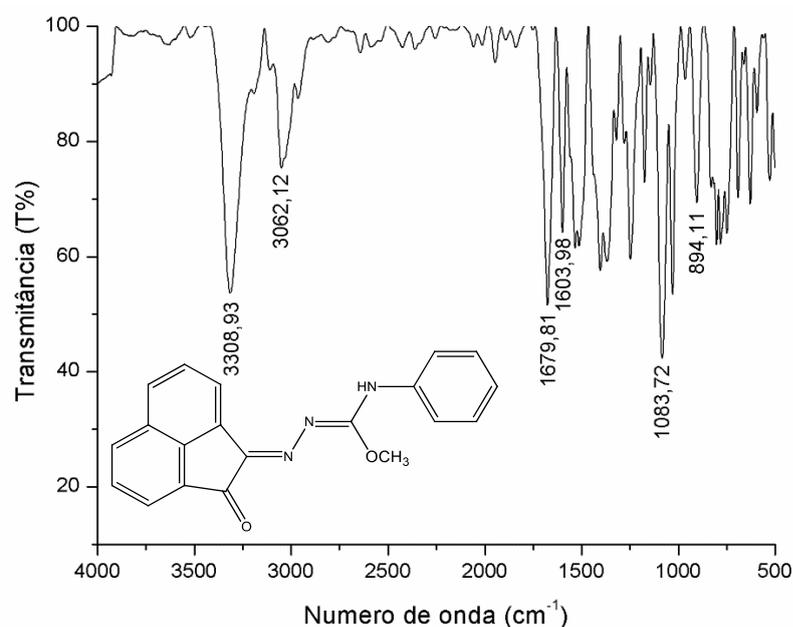
Na **figura 31** está representado o espectro de infravermelho obtido para o composto (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato. Sendo que as atribuições, números de onda e intensidades relativas correspondentes, para um melhor entendimento, estão dispostas na **tabela 1** e estes dados estão comparados com os valores

encontrados na literatura para o composto semelhante acenaftenoquinona tiossemicarbazona.

O composto estudado apresentou uma banda de média intensidade na região de  $1603,98\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=N, o qual indica a formação da base de Schiff. Este valor está dentro da faixa de referência atribuída para o grupo C=N de acordo com a literatura, a qual varia entre  $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  (PAVIA, D. L., *et al.*, 2015).

Além disso, observou-se a presença de uma banda de forte intensidade associada ao estiramento C=O em  $1679,81\text{ cm}^{-1}$ , onde este valor está próximo ao encontrado na literatura para o composto semelhante acenaftenoquinona tiossemicarbazona, o qual apresentou uma banda na região de  $1689\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo C=O (TADJARODI, A., *et al.*, 2015). Assim, como não ocorreu o desaparecimento da banda referente ao grupo C=O, isso confirma que o ataque nucleofílico da 4-feniltiossemicarbazida ocorreu em apenas uma carbonila. Isso é derivado do controle estequiométrico rígido entre os reagentes envolvidos na reação de preparação deste composto. Porém, para possibilitar que o ataque nucleofílico ocorra nas duas carbonilas é necessário aplicar outros métodos de síntese, envolvendo menos tempo e um excesso de nucleófilo (ALAM, I.S., *et al.*, 2015).

**Figura 31:** Estrutura de IV para o composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2*H*))ilideno)-*N*-fenilcarbamo-hidrazonato



Além destas, foi caracterizada uma banda de alta intensidade na região de 3308,93  $\text{cm}^{-1}$ , onde este valor está entre a faixa de referência atribuída para as ligações N-H (PAVIA, D. L., *et al.*, 2015). Assim, a desprotonação eficiente do hidrogênio presente no nitrogênio aminico por causa do excesso de base na reação provoca o desaparecimento da banda correspondente ao estiramento N-H. Porém, ainda observa-se essa banda devido a presença de outra amina na estrutura, a qual esta vizinha ao grupo fenila.

Já os estiramentos correspondentes as ligações N-N presentes na porção da metil fenilcarbamo-hidrazonato encontram-se na região de 1063,72  $\text{cm}^{-1}$ . O composto também apresentou uma banda característica de C-O em 1083,72  $\text{cm}^{-1}$ , este valor é próximo ao encontrado na literatura em 695  $\text{cm}^{-1}$  (KNUPP, V.F., *et al.*, 1997).

**Tabela 1:** Comparação entre os estiramentos do composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato com os dados da literatura.

Atribuição	Composto		Literatura**	
	Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Relativa*	Números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade Relativa***
v N-H	3308,93	F	3406	F
v C=N	1603,98	m	1606	F
v C-O	1083,72	m	695	m
v C=O	1679,81	F	689	F
v N-N	1063,72	F	Não foi caracterizada	F
v C-H	3062,12	m	Não foi caracterizada	f

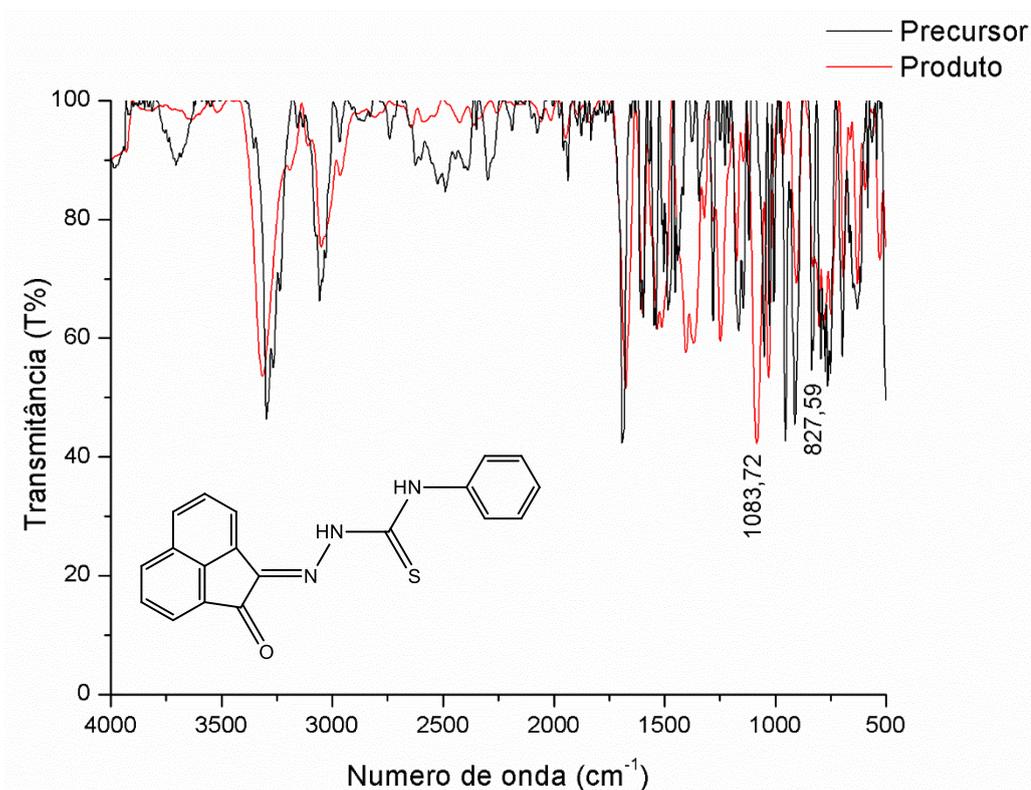
\*Intensidade: F = forte, f = fraca, m = média. \*\*Literatura: Tadjarodi,A.; et al, 2015./ \*\*\*Knupp, Vagner Fernandes.; et al, 1997/\*\*\*Silverstein, et al,2007.

Uma vez que ocorreu a metoxilação do carbono pertencente ao grupo tiocarbonila, isso diminui a probabilidade de coordenação com o centro metálico através do átomo de oxigênio, devido o impedimento estérico provocado pela presença do grupo metila. Consequentemente a menos sítios reativos disponíveis para a coordenação.

Na **figura 32** esta representada a sobreposição dos espectros de Infravermelho entre o composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato e o seu precursor, cujo composto é o (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbottiamida. Assim, ao comparar os espectros foi observado que a banda na região de 827,59  $\text{cm}^{-1}$ , a qual indica

a presença do estiramento C=S no precursor desapareceu no produto e isso confirma a metoxilação do mesmo. Além disso, verificou-se que a banda de forte intensidade na região de  $1083,72\text{ cm}^{-1}$  associada a presença do estiramento C-O no produto não encontra-se no precursor.

**Figura 32:** Sobreposição dos espectros de IV correspondentes ao composto (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamohidrazonato e seu precursor



### 6.1.2. Espectroscopia na região do Infravermelho para o (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

Na **figura 33**, está representado o espectro de Infravermelho para o composto (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.

O estiramento referente a ligação C=O normalmente se encontra na região entre  $1850-1630\text{ cm}^{-1}$ . Assim, em compostos  $\alpha,\beta$  insaturados esse tipo de absorção é deslocada em torno de  $30-40\text{ cm}^{-1}$  para frequências mais baixas. Desta forma, a partir do espectro é possível observar a presença do grupo C=O referente ao composto  $\alpha,\beta$  insaturado em  $1626,77\text{ cm}^{-1}$ , o que confirma que a reação de condensação aldólica foi eficiente, pois as carbonilas de cetona e de aldeídos não estão presentes no espectro.

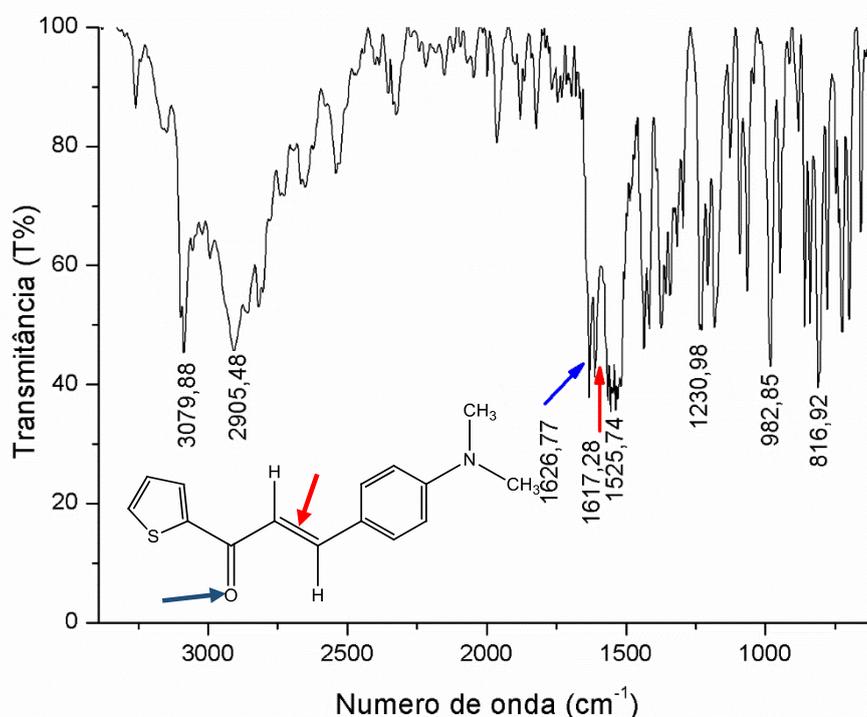
Outro aspecto relevante que confirma a obtenção do produto é a formação da ligação C=C e esta encontra-se na região entre  $1680-1620\text{ cm}^{-1}$ . Assim, a

banda em  $1617,28\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação C=C, pois esta apresenta uma absorção com menor intensidade quando comparada com a ligação C=O, a qual encontra-se em uma região muito próxima, porém esta apresenta uma absorção com intensidade maior (PAVIA, D. L., *et al.*, 2015).

Além disso, foram identificadas uma banda de alta intensidade associada ao grupo C-S em  $703,16\text{ cm}^{-1}$  e outra banda referente ao grupo C-N encontra-se na região de  $1178,98\text{ cm}^{-1}$ .

As metilas aparecem na região do estiramento C-H, este encontra-se na região de  $2905,48\text{ cm}^{-1}$  e é representado por uma banda de intensidade forte. Já a região que indica a absorção de anéis aromáticos é em torno de  $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, bandas fortes nessa região indicam a presença de vibração angular fora do plano de C-H aromáticos. Mas a confirmação da presença de anel aromático é feita na região entre  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  através da banda de absorção da ligação C=C do anel que corresponde a banda de alta intensidade em  $1525,74\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 33:** Espectro de IV para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona



Na **tabela 2** estão dispostos os dados referentes aos números de onda e as intensidades relativas de acordo com os seus respectivos estiramentos. As atribuições do composto de interesse são comparadas com dados da literatura.

**Tabela 2:** Comparação entre os estiramentos do composto (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona com os dados da literatura

Atribuição	Composto		Literatura**	
	Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa*	Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa***
v C=O	1626,77	F	1648	F
v C-N	1178,98	m	1200	m
v C-S	703,16	m	690	f
v C=C	1525,74	F	1591	F
v C-H	2905,48	F	3022	f

\*Intensidade: F= forte, f = fraca, m=média. \*\*Literatura: D. H. Williams, 1987; Knupp, V.F,1997/\*\*Silverstein, et al,2007.

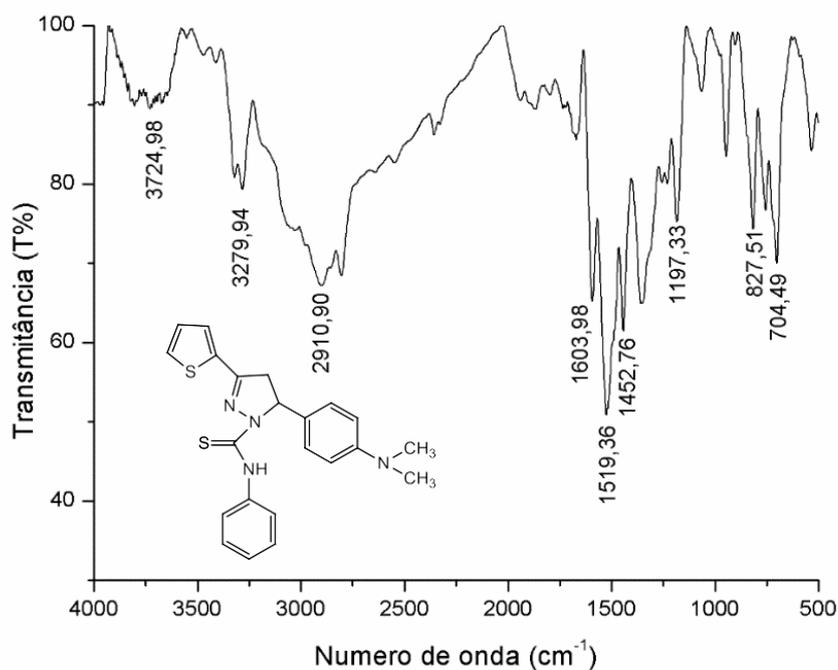
### 6.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida

Na **figura 34** pode ser visto o espectro de Infravermelho referente ao composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida. A partir deste observa-se a presença de uma banda de média intensidade característica referente ao grupo C=S em 1603,98 cm<sup>-1</sup> e uma banda C=N em 1519,36 cm<sup>-1</sup> e conseqüentemente ocorre o desaparecimento da banda C=O em 1626,27 cm<sup>-1</sup>, indicando que ocorreu a condensação aldólica entre o composto (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona e a 4-feniltiossemicarbazida. Também verificou-se a presença da banda associada as amins secundárias em 3279,94 cm<sup>-1</sup>, o qual está coerente com o valor encontrado na literatura em 3283 cm<sup>-1</sup> (ABU-KADRA, *et al.*,2016).

Além destas, foi atribuída uma banda em 704,49 cm<sup>-1</sup> correspondente ao grupo C-S e este valor é semelhante ao encontrado na literatura em 695 cm<sup>-1</sup> para compostos semelhantes (KNUPP, V. F., *et al.*,1997). O mesmo autor atribui para o valor de 1200 cm<sup>-1</sup> a banda de C-N, a qual encontra-se presente no espectro do composto em estudo correspondente a banda de baixa intensidade em 1197,33 cm<sup>-1</sup>.

Ainda foi identificada duas bandas de baixa intensidade, onde a primeira em 1452,76 cm<sup>-1</sup> está associada ao grupo C=C presente nos anéis aromáticos e a segunda banda em 3724,98 cm<sup>-1</sup> está vinculada ao estiramento C-C.

**Figura 34:** Espectro de IV para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida



Na **tabela 3**, estão dispostos os dados referentes aos números de onda e as intensidades relativas correspondentes aos estiramentos presentes no composto estudado. Estes estão comparados com o composto, o qual possui estrutura semelhante. Então, por meio dessa comparação, foi possível verificar que os dados obtidos para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida através da análise de Infravermelho estão coerentes com dados descritos na literatura.

**Tabela 3:** Principais estiramentos para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida

Atribuição	Composto		Literatura**	
	Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa*	Números de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade Relativa***
v N-H	3279,94	m	3210	F
v C=N	1519,36	F	1585	F
v C=S	1603,98	M	1255	m
v C-N	1197,33	M	1545	m
v C-S	704,49	M	Não foi caracterizada	f
v C=C	1452,76	m	Não foi caracterizada	F
v C-C	3724,98	m	Não foi caracterizada	f

\*Intensidade: F= forte, f = fraca, m=média. \*\*Literatura:\*\*\*Silverstein, et al,2010.

## 6.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível

A técnica de Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível é usada para determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm e a região do visível entre 400 a 800 nm. Portanto, a mesma promove a excitação das espécies para níveis maiores de energia, assim a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado é a quantidade de energia absorvida pelo composto (SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W., 2008).

### 6.2.1. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível para o (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato

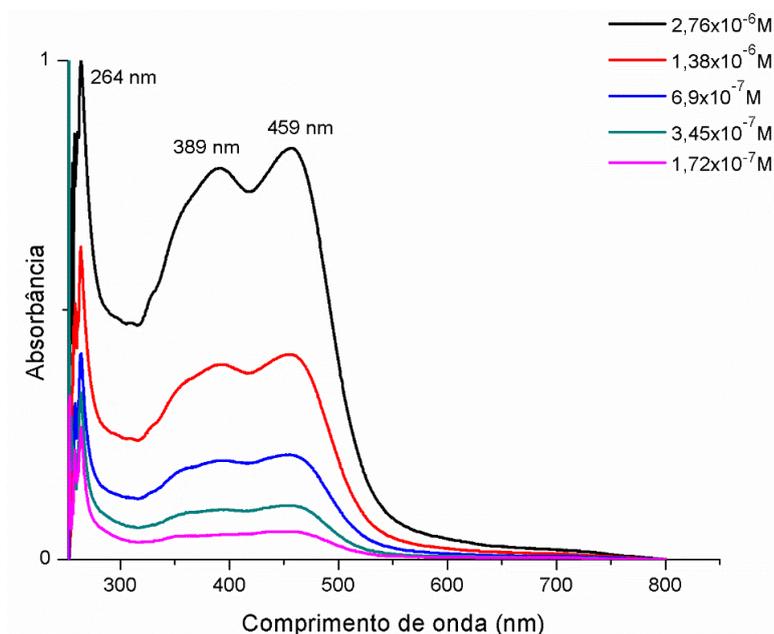
Na **figura 35**, encontra-se o espectro de Ultravioleta correspondente ao composto (Z)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-N-fenilcarbamo-hidrazonato.

A partir do espectro verificou-se a presença de três bandas de absorção para o composto. Desta forma, bandas observadas em comprimentos de onda menores do que 250 nm e maiores do que 300 nm são atribuídas a compostos simples, os quais possuem sistemas  $\pi$  e pares de elétrons isolados (PAVIA, D. L., *et al.*, 2012).

Sendo assim, as bandas de absorção em 459 nm e 389 nm referem-se as transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  correspondentes a deslocalização eletrônica proveniente das ligações C=N e C=O. Estas bandas apresentam-se alargadas, indicando uma possível sobreposição de bandas e isso pode ser verificado em concentrações menores como em  $1,72 \times 10^{-7} M$ , onde não é possível diferenciá-las.

Além disso, foi identificada uma banda de absorção em 264 nm e esta indica a presença de transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  decorrentes da presença de anéis aromáticos. Como o composto de interesse é constituído por anéis aromáticos e átomos doadores de elétrons, o que contribui para a ressonância ao longo da estrutura fornecendo uma alta deslocalização eletrônica, o que salienta a importância do estudo de análises de espectros eletrônicos para compostos desse tipo.

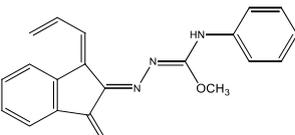
**Figura 35:** Espectro de Ultravioleta para o composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-*N*-fenilcarbamohidrazonato



Para a realização desta análise foi usado como solvente dimetilformamida e este por ser um solvente polar pode formar ligações de hidrogênio com o composto e conseqüentemente alguns deslocamentos podem ser observados nos espectros.

Na **tabela 4**, estão mostradas algumas informações relevantes sobre o composto como a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) correspondente a cada máximo de absorção. Uma vez que o cálculo da absorvidade molar é relevante, pois esse fornece a quantidade de luz que é absorvida pelo composto por unidade de concentração.

**Tabela 4:** Dados referentes a cada máximo de absorção caracterizado para o composto (*Z*)-metil-(2-oxoacenaftilen-1(2H)ilideno)-*N*-fenilcarbamohidrazonato

Composto	Máximo de Abs (nm)	Abs. Molar ( $\epsilon$ ) (mol./L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Transição eletrônica	Equação linear	R <sup>2</sup>
	459	2,97x10 <sup>5</sup>	$n \rightarrow \pi^*$	$y=297.674x+0,0009$	0,99
	389	2,79x10 <sup>5</sup>	$n \rightarrow \pi^*$	$y=279.522x+0,0014$	0,99
	264	2,76x10 <sup>5</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$y=276.382x+0,2187$	0,99

Ao analisar a **tabela 4** é possível observar que os valores de coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) apresentados são próximos de 1, o que demonstra a relação

linear entre a concentração e a absorção do composto, assim respeitando a Lei de Beer. Além disso, a partir das equações lineares obtidas é possível calcular a concentração de um cromóforo quando se conhece somente o valor de absorbância, o qual é obtido pela técnica de Ultravioleta-visível.

### 6.2.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível para o (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

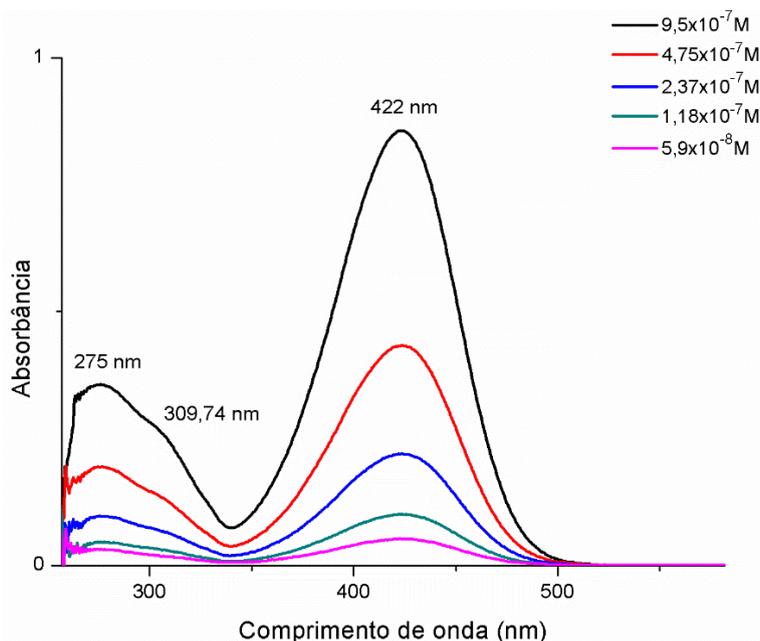
Na **figura 36**, encontra-se o espectro de Ultravioleta para o composto (E)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.

Como há um átomo de nitrogênio diretamente ligado ao anel do benzeno, este contribui para a ressonância do mesmo e conseqüentemente ocorre deslocamento para comprimentos de onda maiores, tanto para as bandas de absorções primárias quanto para as secundárias do benzeno. Uma vez que se tenha a presença de elétrons  $n$  no composto se torna possível transições  $n \rightarrow \pi^*$ .

Desta forma, o composto apresentou transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  na região de 422 nm e estas são decorrentes da deslocalização eletrônica ao longo da estrutura provenientes do grupo C=O e também devido a existência do tautomerismo ceto-enol. Portanto, essas duas formas podem ser facilmente interconvertidas.

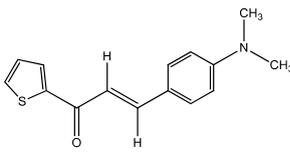
Também observou-se a presença de um ombro em 309,74 nm associado as transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$ , uma vez que estas são caracterizadas por serem encontradas em comprimentos de onda maiores que >300 nm de baixa intensidade. Além disso, foi identificada uma banda de alta intensidade em 275 nm referente as transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  devido a presença de anel aromático (PAVIA, D.L., *et al.*, 2010).

**Figura 36:** Espectro de Ultravioleta para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona



Na **tabela 5**, estão dispostos dados como a absorvidade molar para cada máximo de absorção e suas transições eletrônicas correspondentes, bem como a equação linear e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Os valores de  $R^2$  apresentados estão próximos de 1, o que indica uma relação linear entre a concentração e a absorção do composto. Além disso, as equações lineares fornecem o valor de absorvidade molar, o qual é característico para cada composto e este é dado através do coeficiente angular da reta. Assim, por meio da absorvidade molar é possível determinar a capacidade do composto em absorver radiação.

**Tabela 5:** Dados referentes a absorvidade molar para cada máximo de absorção e suas transições eletrônicas para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

Composto	Máximo de Abs (nm)	Abs. Molar ( $\epsilon$ ) (mol./L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Transição eletrônica	Equação linear	R <sup>2</sup>
	422	9,04x10 <sup>5</sup>	$n \rightarrow \pi^*$	$y=904.642x+0,0013$	0,99
	275	3,77x10 <sup>5</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$y=377.844x+0,0041$	0,99
	309	2,84x10 <sup>5</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$	$y=284.119x+0,0036$	0,99

Como observou-se que o composto apresentou propriedades fluorescentes a olho nu, quando solubilizado na maioria dos solventes, e

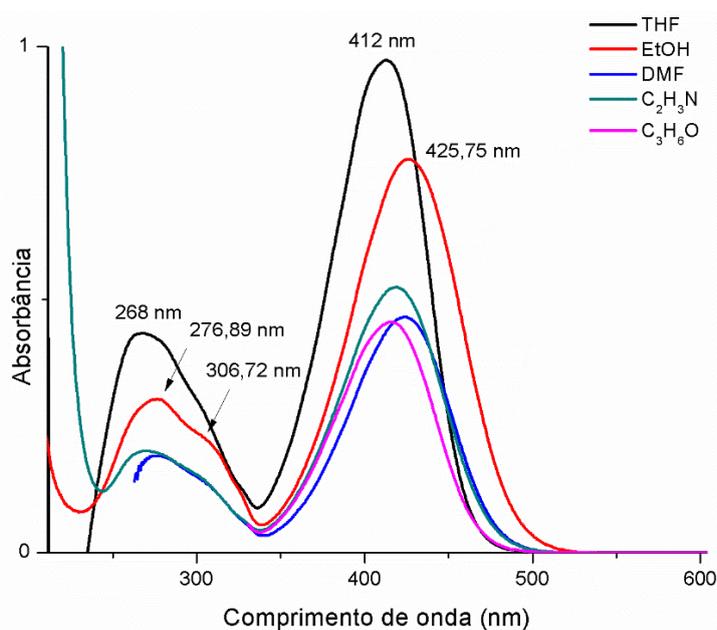
quando este foi submetido a uma lâmpada UV-Vis apresentou o mesmo comportamento, então optou-se por realizar o estudo do solvente por meio da espectroscopia na região do Ultravioleta-visível.

Desta forma, foram realizadas análises em solventes com polaridades diferentes, os quais são: Dimetilformamida (DMF), Etanol, Acetonitrila, Acetona, Tetrahidrofurano (THF), com a finalidade de estudar o comportamento do composto na mesma concentração em solventes diferentes.

Assim, a partir desse estudo é possível obter mais informações em relação a posição da banda de absorção, a largura e a sua intensidade consequentemente devido a interação composto e solvente. Essas interações se baseiam em ligações de hidrogênio, íon-dipolo, dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido, as quais alteram a energia entre o estado fundamental e excitado (PAVIA, D. L., *et al.*, 2015).

Na **figura 37** encontra-se o espectro referente a análise de Ultravioleta para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona na concentração  $7,74 \times 10^{-4}$  M em solventes de diferentes polaridades. Sendo assim, para um melhor esclarecimento a **tabela 6** mostra os máximos de absorção para cada solvente e a sua transição eletrônica correspondente.

**Figura 37:** Espectro de Ultravioleta para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona na concentração  $7,74 \times 10^{-4}$  M em solventes com polaridades diferentes



Através do espectro na região do Ultravioleta-visível foi possível observar que o composto apresentou em etanol três bandas, onde duas são de alta intensidade e estão localizadas em 425,75 nm e 276,89 nm e estas indicam a presença de transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , respectivamente.

Também foi identificado um ombro com energia de baixa intensidade em 306,72 nm, no qual essa banda de baixa absorção se repete nos demais solventes com exceção da acetona, onde esta apresentou apenas a banda referente a transição eletrônica  $n \rightarrow \pi^*$  em 416,25 nm.

Tendo em vista isso, observou-se que ocorreu um efeito hipocrômico (diminuição da intensidade) de acordo com o aumento da polaridade Etanol < Acetona < DMF < Acetonitrila, os quais possuem momento dipolar de 1,69D; 2,88D; 3,86D e 3,92D, respectivamente.

Verificou-se ainda que as bandas correspondentes a etanol e a dimetilformamida sofreram um deslocamento para um comprimento de onda maior, ou seja, um efeito batocrômico indicando que o estado excitado do composto está mais estabilizado que seu estado fundamental.

Para o solvente Tetrahidrofurano, por mais que este apresente polaridade maior que o etanol de 1,75D, notou-se o efeito hiperocrômico (aumento da intensidade) e isso pode ser decorrente do fato deste solvente ser polar aprótico, não ocorrendo a formação de ligações de hidrogênio com o estado excitado do composto. Assim, como o etanol é prótico e pode formar ligações de hidrogênio com o composto, isso diminui a energia entre os estados fundamental e excitado.

Além disso, é necessário considerar a presença do anel aromático ligado ao nitrogênio, o qual contribui para a ressonância do anel, assim uma vez que o hidrogênio do solvente interaja com os elétrons livres do nitrogênio, esse se torna impedido para contribuir com a ressonância e a energia para ocorrer a transição eletrônica  $n \rightarrow \pi^*$  diminui. Dessa maneira, o composto apresenta uma menor fluorescência ou a falta da mesma em solventes próticos, uma vez que com essa interação, os elétrons de pares solitários de nitrogênio não podem se deslocalizar para o sistema de conjugação, que é essencial para a fluorescência das chalconas (ZHOU, B., *et al*, 2016).

**Tabela 6:** Comparação entre as bandas do espectro de Ultravioleta para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona na concentração  $7,74 \times 10^{-4}$  M em solventes próticos e apróticos

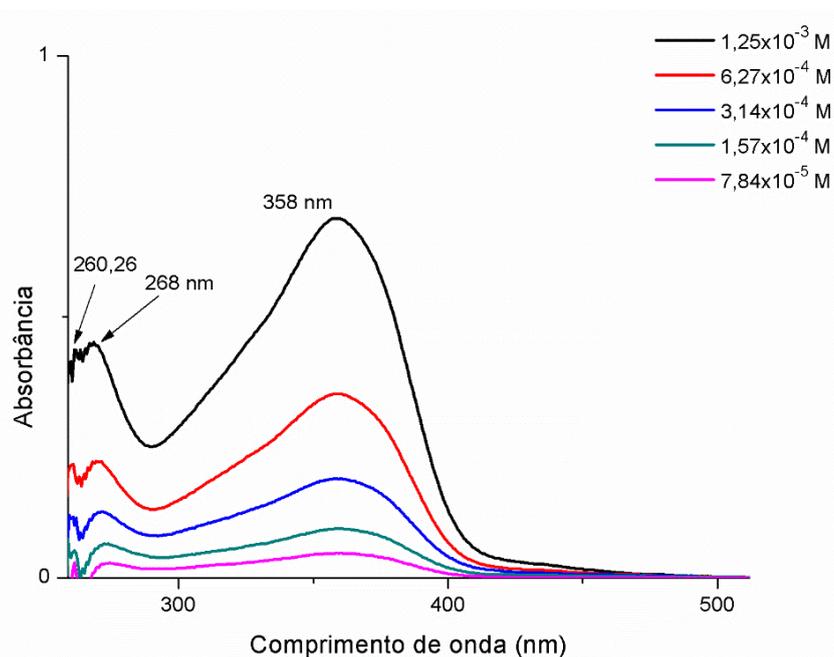
Solventes	(nm)*	A*	T.E*	( $\epsilon$ )
DMF	423,6	0,4631	$n \rightarrow \pi^*$	$5,98 \times 10^2$
	303,5	0,1404	$n \rightarrow \pi^*$	$1,81 \times 10^2$
	278,03	0,1860	$\pi \rightarrow \pi^*$	$2,4 \times 10^2$
Acetonitrila	419,42	0,5226	$n \rightarrow \pi^*$	$6,75 \times 10^2$
	300,29	0,1474	$n \rightarrow \pi^*$	$1,09 \times 10^2$
	268,44	0,1999	$\pi \rightarrow \pi^*$	$2,58 \times 10^2$
Acetona	416,25	0,4561	$n \rightarrow \pi^*$	$5,89 \times 10^2$
Etanol	426,8	0,7788	$n \rightarrow \pi^*$	$1 \times 10^3$
	308,8	0,2246	$n \rightarrow \pi^*$	$2,9 \times 10^2$
	278,03	0,3052	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3,94 \times 10^2$
THF	412,99	0,9753	$n \rightarrow \pi^*$	$1,2 \times 10^3$
	298,16	0,2948	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3,8 \times 10^2$
	268,44	0,4384	$\pi \rightarrow \pi^*$	$5,66 \times 10^2$

### 6.2.3. Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-diidro-1H-pirazole-1-carbotiamida

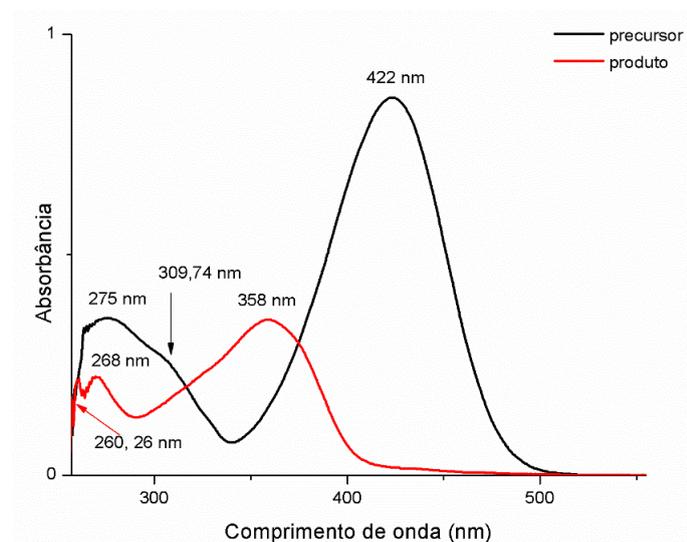
Na **figura 38**, está representado o espectro de Ultravioleta-visível para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-diidro-1H-pirazole-1-carbotiamida. A partir deste, é possível observar a presença de uma banda intensa e larga em 358 nm, o que significa a sobreposição de bandas referente as transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$ . Estas são provenientes do efeito da deslocalização eletrônica e conjugação das ligações C=N e C=S.

Além desta, há uma banda de baixa absorção em 268 nm, a qual está associada as transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  resultante da presença dos anéis aromáticos tanto da porção do precursor quanto da porção da 4-feniltiossemicarbazida.

**Figura 38:** Espectro de Ultravioleta do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida



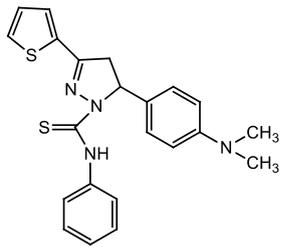
A reação de condensação aldólica foi eficiente, pois ao comparar os espectros do precursor (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona e do produto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida conclui-se que são compostos diferentes. Portanto, em ambos há a presença de duas bandas de absorção e um ombro, mas no espectro do precursor a banda de transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  encontra-se em 422 nm e no produto em 358 nm. Já as transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  no precursor aparecem em 275 nm e no produto em 268 nm. Além disso, no precursor ocorre a presença de um ombro em 309,74 nm e no produto observa-se o ombro em 260,26 nm. Para uma melhor visualização e entendimento na **figura 39** estão dispostos ambos espectros para nível de comparação.

**Figura 39:** Sobreposição dos espectros do precursor e do produto

Por meio da sobreposição dos espectros foi possível observar a diferença energética entre os compostos, assim o produto apresenta um efeito hipocrômico em relação ao precursor, apresentando uma absorvidade menor. Ademais, a banda associada as transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$  do produto sofreu um efeito hipsocrômico, ou seja, para um comprimento de onda menor e consequentemente maior energia, em relação ao precursor.

Então, na **tabela 7** estão dispostos os dados associados a absorvidade molar e a transição eletrônica correspondente a cada máximo de absorção. Sendo que a absorvidade molar foi determinada pelo coeficiente angular da equação linear. A partir da análise dos dados dispostos na tabela, observou-se que os valores de correlação linear ( $R^2$ ) estão próximos de 1 indicando uma relação linear entre a concentração e a absorvância do composto estudado.

**Tabela 7:** Dados associados a absorvidade molar e a transição eletrônica para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-diidro-1H-pirazole-1-carbotiamida

Composto	Máximo de Abs (nm)	Abs. Molar ( $\epsilon$ ) (mol./L <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	Transição eletrônica	Equação linear	R <sup>2</sup>
	358	$5 \times 10^2$	$n \rightarrow \pi^*$	$y = 548,66x + 0,008$	0,99
	268	$3,5 \times 10^2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$y = 352,85x + 0,0063$	0,99
	260	$3,2 \times 10^2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$y = 329,13x + 0,0031$	0,99

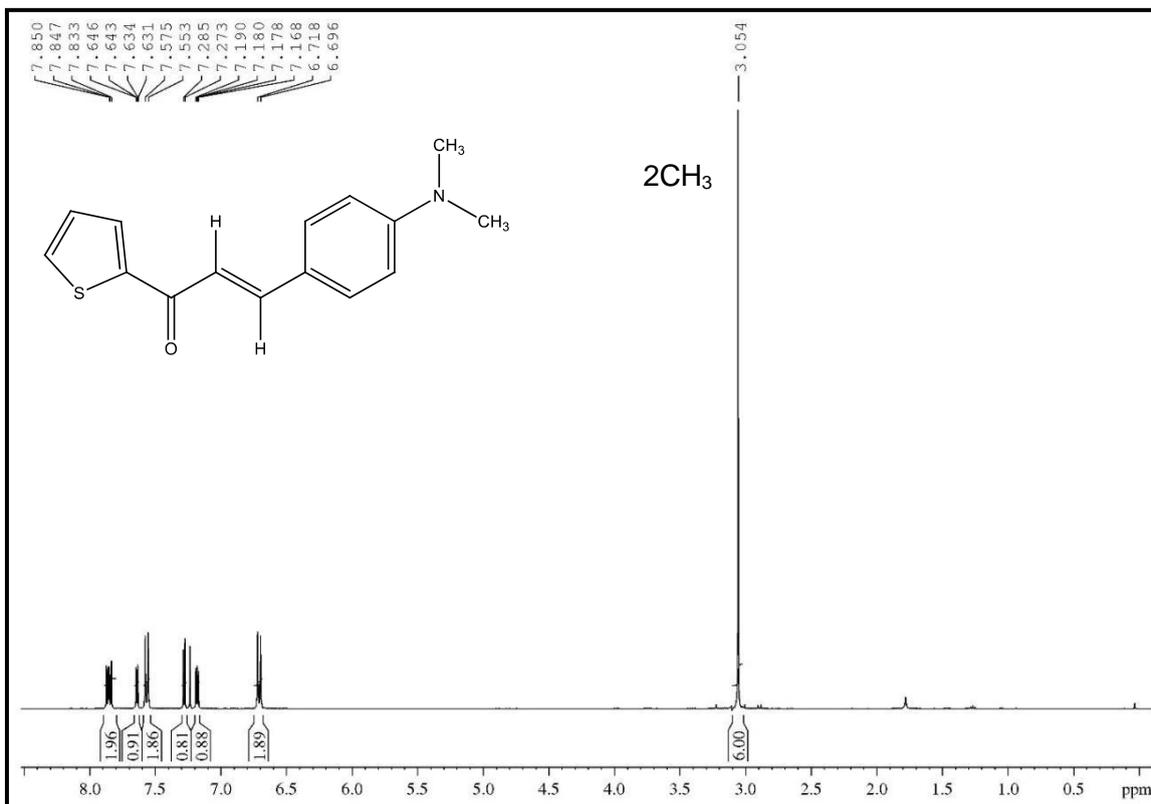
### 6.3. Análise de Ressonância Magnética Nuclear

#### 6.3.1. Análise de Ressonância Magnética Nuclear para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona e para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida

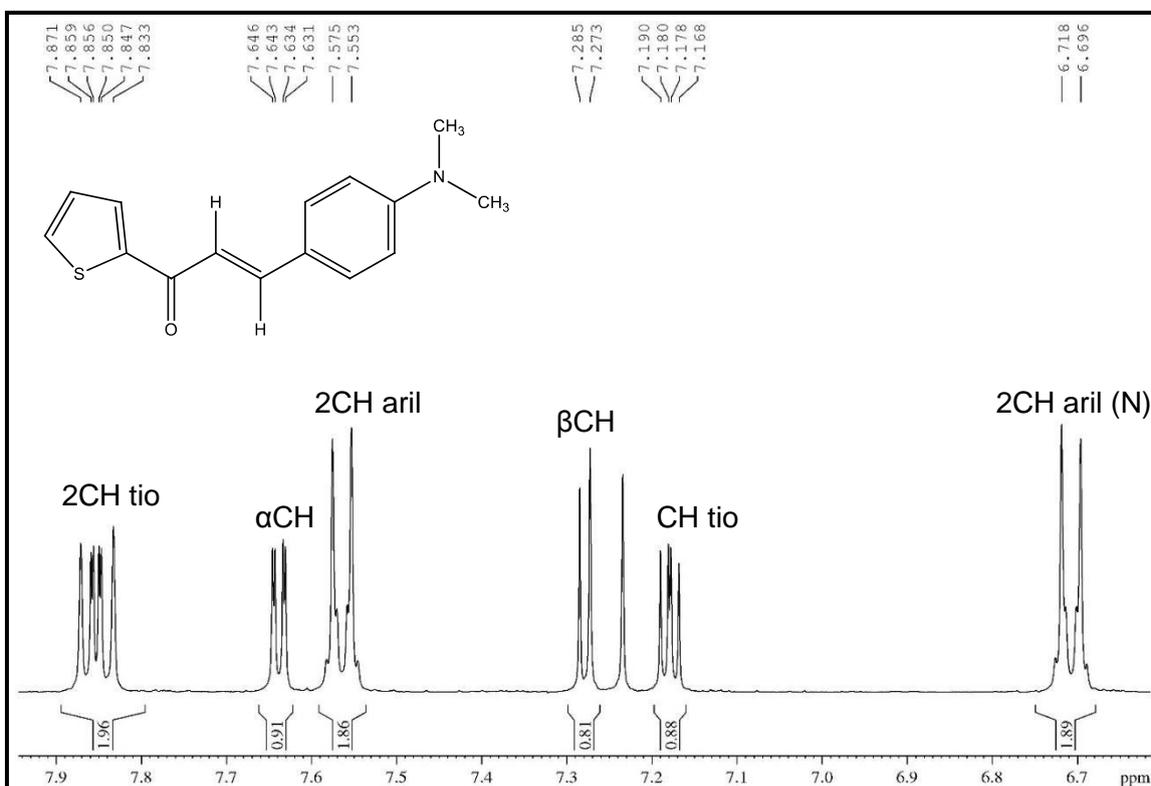
A identificação dos compostos foi feita através de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A atribuição de sinais foi definida para os compostos (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona e 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida, a fim de exemplificar o comportamento espectroscópico desta classe de compostos.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona, o qual se encontra na **figura 40**. Este apresenta um simpleto (6H) referente aos hidrogênios das metilas ligadas diretamente ao N, com  $\delta$  3,05 ppm. Em campo mais baixo foi possível observar os sinais característicos de compostos aromáticos, tendo  $\delta$  6,70 ppm e 7,56 ppm os dois dupletos referentes aos hidrogênios (4H) do anel aromático com  $^3J_{HH} = 8,91\text{Hz}$ . Os multipletos da porção aromática tiofenica da molécula, são observados com  $\delta$  7,18 ppm (1H) e 7,85 ppm (2H). E por fim, os sinais referentes aos hidrogênios  $\alpha$  e  $\beta$  carbonila, com  $\delta$  7,63 ppm (1H) e 7,28 ppm (1H) respectivamente. Para uma melhor visualização é possível observar os sinais entre 6,6-8 ppm na ampliação do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  na **figura 41**.

**Figura 40:** Espectro de RMN 1H do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl<sub>3</sub>.

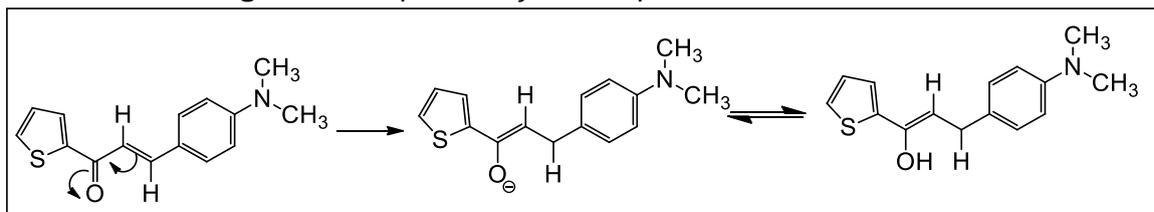


**Figura 41:** Ampliação do espectro de RMN 1H do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em CDCl<sub>3</sub>.



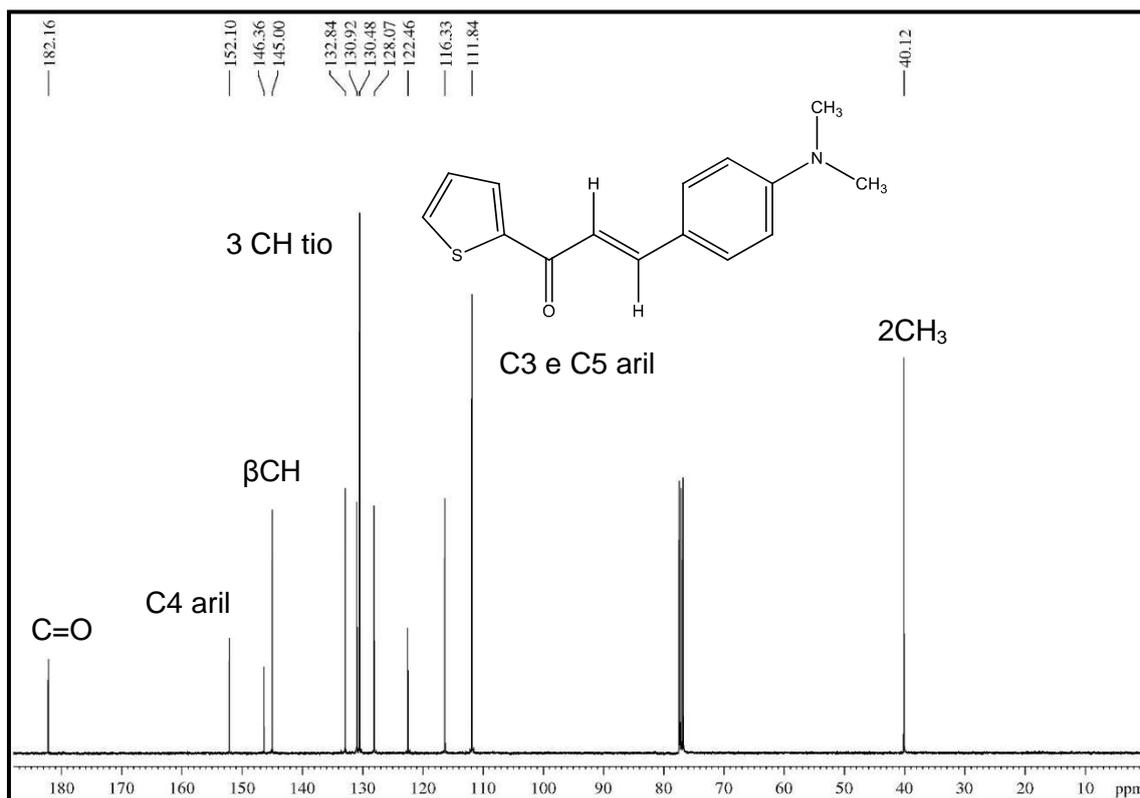
Sendo assim, é possível confirmar que o composto tiofênico não se encontra na forma enólica no estado líquido, pois não é verificado no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  um sinal em 10 ppm ou maior referente ao grupo OH. Porém, caso isso ocorresse o composto estaria em equilíbrio tautomérico ceto-enol, podendo verificar a proporção de um em relação ao outro, e não somente na forma enólica. Desta forma, é possível observar na **figura 42** a representação do equilíbrio tautomérico ceto-enol para o composto estudado.

**Figura 42:** Representação do equilíbrio tautomérico ceto-enol

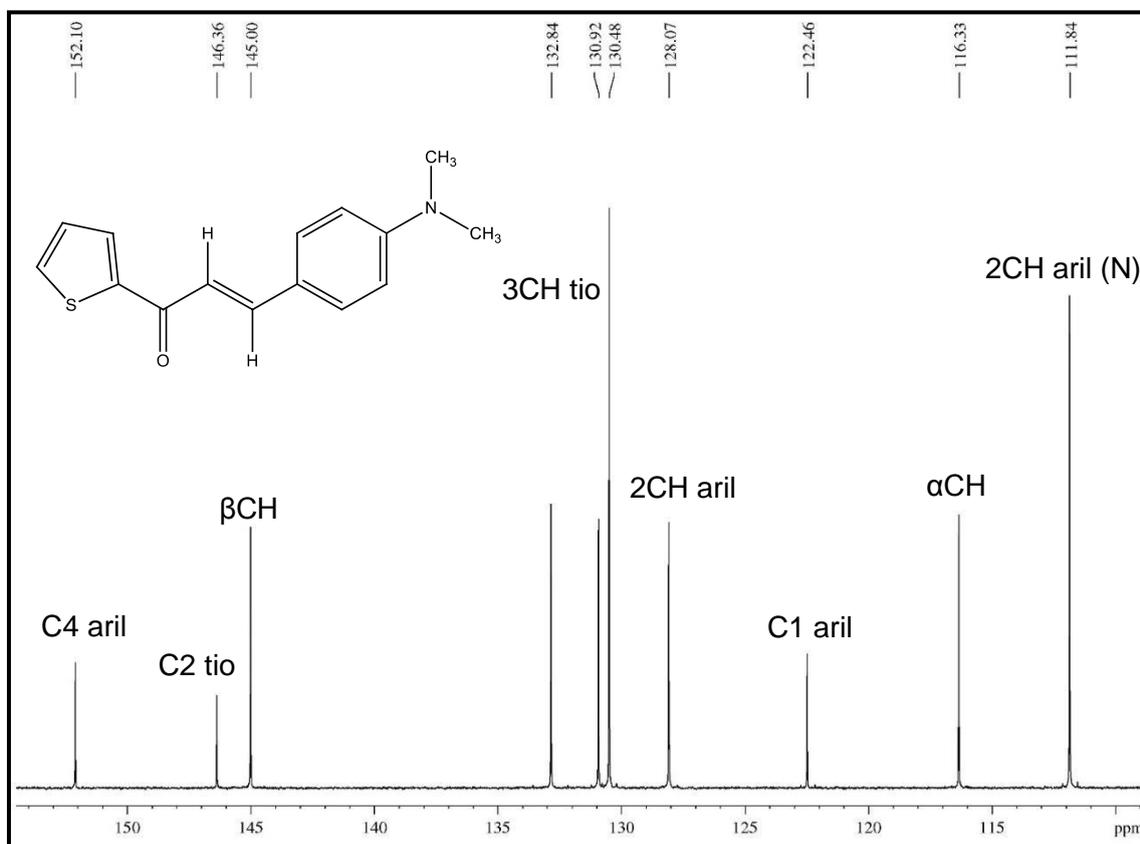


No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona, demonstrado na **figura 43** e sua ampliação encontra-se na **figura 44**. Foi observado que em campo alto o carbono referente as metilas com  $\delta$  40,0 ppm. Foram visualizados com  $\delta$  111 ppm e 128 ppm os carbonos secundários do anel aromático (CH). Os carbonos  $\alpha$  e  $\beta$  carbonila encontram-se respectivamente com  $\delta$  116 ppm e 145 ppm. Ainda foram observados os sinais dos carbonos não hidrogenóides do anel aromático com  $\delta$  122 ppm para o carbono da posição C1 do anel e  $\delta$  152 ppm para o carbono C4 do anel, ligado ao nitrogênio. São visualizados também, os sinais referentes aos carbonos C3, C4 e C5 do anel tiofeno com  $\delta$  130,4 ppm, 130,9 ppm e 132 ppm, e para o carbono da posição C2 do anel tiofeno um  $\delta$  146 ppm. E por fim o sinal referente ao carbono da carbonila com  $\delta$  182 ppm.

**Figura 43:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-

(tiofeno- 2-il)prop-2-en-1-ona em  $\text{CDCl}_3$ .

**Figura 44:** Ampliação do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em  $\text{CDCl}_3$ .

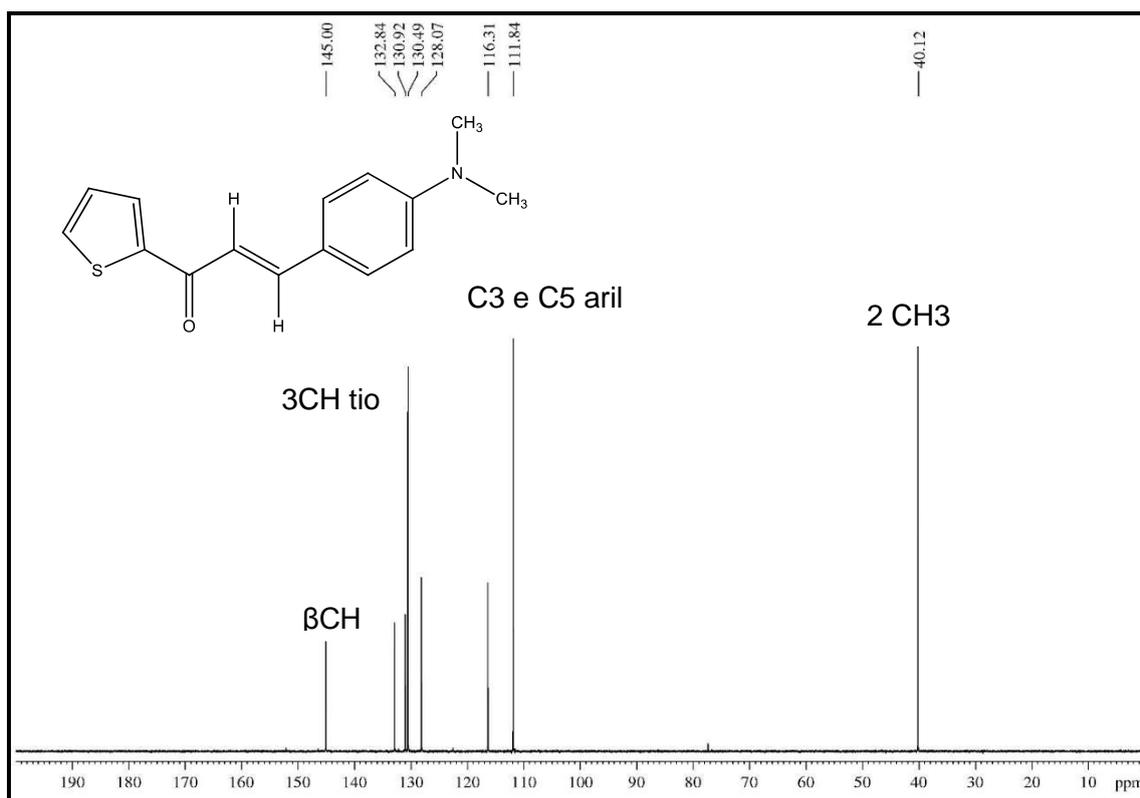


Cabe ressaltar que todas as atribuições dos sinais referentes a molécula

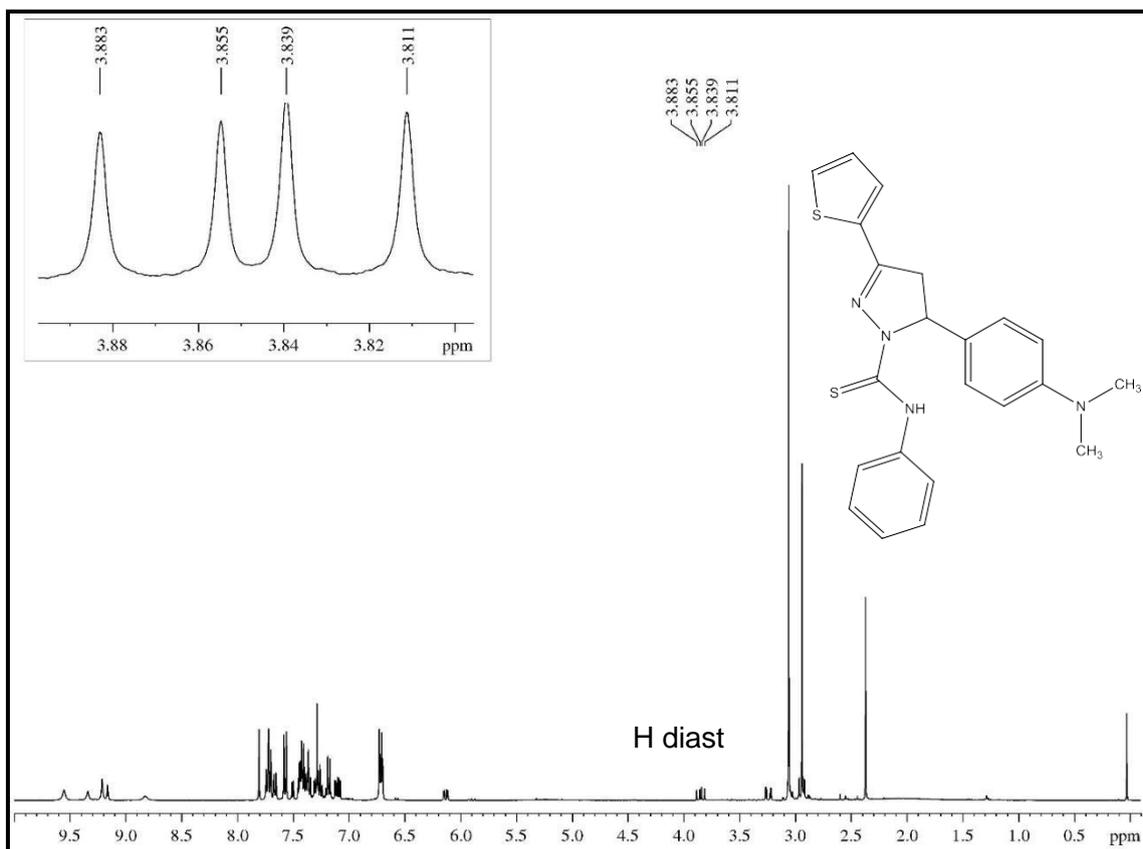
aqui descrita são semelhantes aos dados relatados na literatura. Sendo assim, todos os sinais dos carbonos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}$ , bem como a ausência dos carbonos não hidrogenados, podem ser confirmados na **Figura 45**, que mostra o  $^{13}\text{C}$  DEPT 135 da molécula 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-diidro-1H-pirazole-1-carbotiamida. A presente molécula é constituída apenas por  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}$ , sendo assim só é exibida a fase positiva do espectro de  $^{13}\text{C}$  DEPT 135.

A reação do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona com 4-feniltiossemicarbazida resulta em uma pirazolina, apesar da necessidade de purificação do composto, é possível observar na **figura 46** os dupletos com  $\delta$  3,84 ppm referentes aos hidrogênios diasterotópicos presentes na pirazolina, demonstrando que efetivamente a reação aconteceu e que necessita ser otimizada para uma maior formação do produto ou apenas um método de purificação mais eficiente.

**Figura 45:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  Dept 135 do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona em  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 46:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-diidro-1H-pirazole-1-carbotiamida em  $\text{CDCl}_3$ .



## 6.4. Análise de Difração de Raios X

Já a análise de Difração de Raios X em monocristal fornece a elucidação da estrutura cristalina/molecular dos compostos de interesse, sendo uma técnica exata, uma vez que esta exhibe o comprimento, o ângulo das ligações e a posição dos átomos. Portanto, a determinação dos átomos de hidrogênio por essa técnica torna-se inviável, uma vez que os raios X são espalhados por elétrons e os hidrogênios apresentam baixa densidade eletrônica, assim a posição destes é obtida através de cálculos ou pela difração de nêutrons (SHRIVER,D.F.;ATKINS,P.W.,2008).

### 6.4.1. Análise de Difração de Raios X para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona

A análise de difração de raios X em monocristal para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona mostra que este cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial  $C2(1)/c$ . Os principais dados cristalográficos estão descritos na **tabela 8** e os demais dados cristalográficos coletados através dessa análise se encontram tabelados no **anexo 1**.

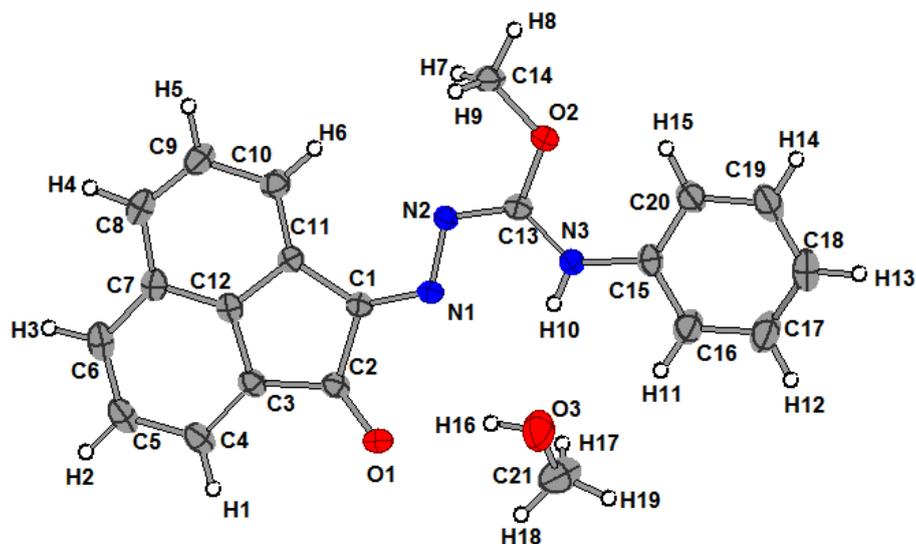
**Tabela 8:** Dados do cristal, da coleta e do refinamento para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona

<b>Dados do cristal</b>	
Fórmula empírica	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Peso molecular (g/mol)	361,39
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo especial	C2(1)/c
Temperatura (K)	200
a, b, c (Å)	26,7841 (13), 7,3224 (3), 18,5891 (10)
α, β, γ (°)	90, 101,051 (2), 90
V (Å <sup>3</sup> )	3578,2 (3)
Z	8
Tipo de radiação	Mo Kα
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,09
Dimensões do cristal (mm)	0,40 × 0,20 × 0,14
<b>Dados da coleta</b>	
Difratômetro	Brucker
Correção da absorção	Multi-scan
Nº de medidas, independentes e [I > 2σ(I)] reflexões observadas	18963, 5509, 4062
R <sub>int</sub>	0,022
(sin Ø/λ) max(Å <sup>-1</sup> )	0,717
<b>Dados do refinamento</b>	
R [F <sup>2</sup> >2σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), S	0,047, 0,143, 1,03
Nº de reflexões	5509
Nº de parâmetros	247
Tratamento átomos de H	Parâmetros do átomo-H limitados
Δ)max, Δ)min (e Å <sup>-3</sup> )	0,31, - 0,27

O índice de discordância para todos os dados coletados pelos programas SHELXS97 (SHELDRICK,1990) e SHELXL97 (SHELDRICK,1997) foi de R<sub>1</sub>=0.047 e wR<sub>2</sub>=0.143 e estes são provenientes de 5509 reflexões independentes obtidas de acordo com o refinamento de 18963 reflexões totais.

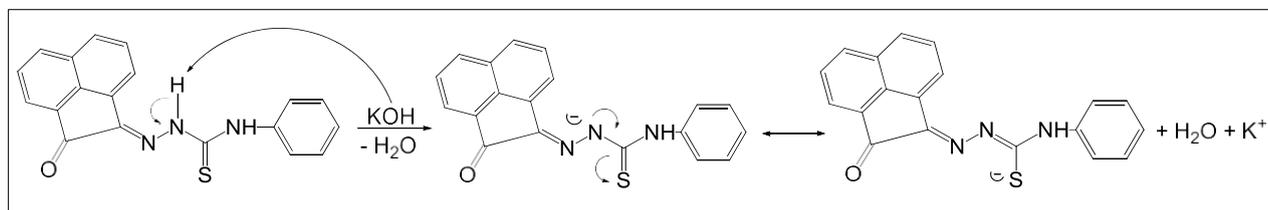
A unidade assimétrica referente ao composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona encontra-se representada na **figura 47** e esta apresenta como solvato de cristalização uma molécula de metanol.

**Figura 47:** Unidade assimétrica do composto (*E*)-2-((etiltio)(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona. As elipsoides térmicas são apresentadas com probabilidade de 40 %.



O composto (*E*)-2-((etiltio)(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona, cuja estrutura cristalina/molecular está sendo discutida nessa parte do trabalho, foi obtido na forma de monocristal através de uma reação mal sucedida envolvendo perclorato de cobre (II) segundo a metodologia já descrita no procedimento experimental. Durante a execução dessa reação, o ligante (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-*N*-fenilhidrazinacarbotiamida solubilizado em metanol foi desprotonado com excesso de KOH e refluxado em presença de perclorato de cobre (II). Desta forma, no primeiro momento ocorreu a desprotonação do ligante, conforme mostra o **esquema 9**.

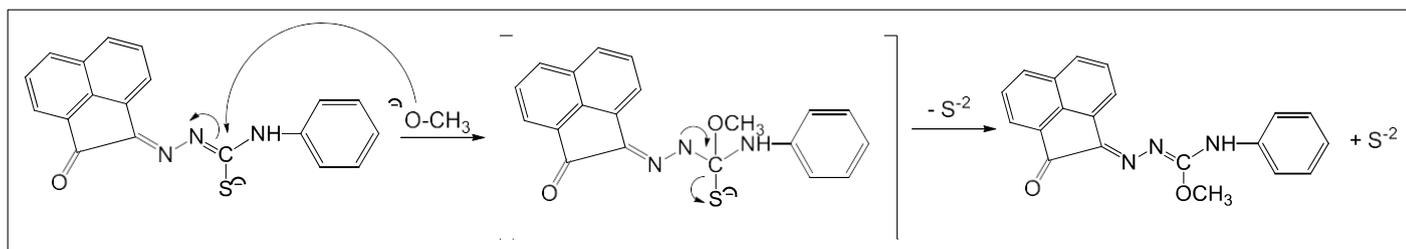
**Esquema 9:** Desprotonação do ligante (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-*N*-fenilhidrazinacarbotiamida com excesso de KOH



Após essa etapa, ocorre a metoxilação do carbono do grupo tiocarbonila, assim o solvente metanol atua como base de Lewis realizando um ataque nucleofílico e conseqüentemente o átomo de enxofre atua como grupo de saída, uma vez que o carbono (13) sofre novamente um ataque nucleofílico proveniente

do nitrogênio hidrazinico. Assim, o enxofre sai na forma de um íon sulfeto e essa saída gera a formação de uma ligação dupla entre o C(13) e N(2). Essa reação apresenta a formação de um intermediário tetraédrico como pode ser visto no **esquema 10**.

**Esquema 10:** Reação de metoxilação do carbono do grupo tiocarbonila



Nas **tabelas 9 e 10** mostram os principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto (*E*)-2-((etilíio)(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona, respectivamente. Sendo possível verificar que o comprimento da ligação C(1)-N(1) que une o fragmento metil fenilcarbomohidrazonato e a porção acenaftileno-1,2-diona é de 1,2868 (15) Å. Sendo assim, também foi verificado que os átomos C(1)-N(1)-N(2) exibem um ângulo de 114,436 (93)°.

Além disso, a ligação C(13)-N(2) também apresentou comprimento de ligação semelhante a 1,3103 (15) Å, onde este valor indica a presença de ligações duplas consecutivas, confirmando a presença de um sistema conjugado. Desta forma, esse valor está próximo ao encontrado na literatura que corresponde a 1,285 Å para C=N e 1,49 Å para C-N (TENÓRIO, R.P., *et al.*,2005; CHANG, R.,2010). A presença do grupo funcional base de Schiff (C=N) na molécula confirma a obtenção do produto.

**Tabela 9:** Principais comprimentos de ligações para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona

Ligações	Comprimentos (Å)
C(1)—N(1)	1,2868 (15)
N(1)—N(2)	1,3797 (13)
C(15)—N(3)	1,4157 (16)
C(13)—O(2)	1,3338 (14)
C(13)—N(2)	1,3103(15)
C(2)—O(1)	1,2203 (15)
C(14)—O(2)	1,4428 (16)

**Tabela 10:** Principais ângulos de ligações para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona

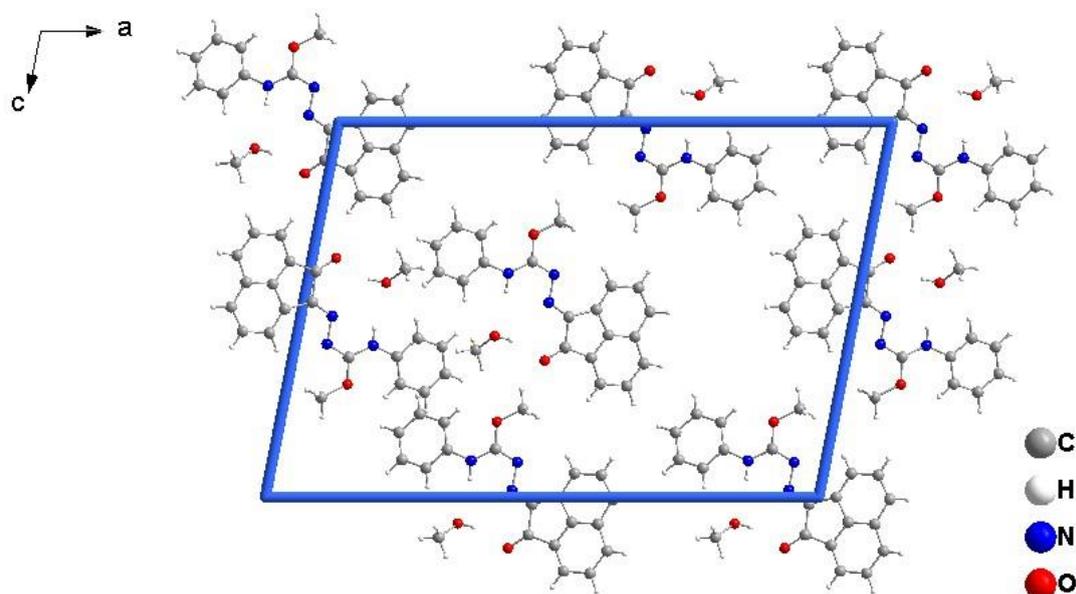
Ligações	Ângulos (°)
C(1)—N(1)—N(2)	114,43 (10)
C(13)—N(2)—N(1)	110,65 (10)
C(13)—N(3)—C(15)	131,20 (11)
C(13)—O(2)—C(14)	117,14 (10)
O(1)—C(2)—C(1)	126,28 (11)
N(2)—C(13)—O(2)	118,74 (11)

Os principais ângulos de ligações descritos na **tabela 10** indicam que os átomos N(1) e N(2) apresentam ângulos próximos de 110° evidenciando um encurtamento da ligação, mas permanecendo com a hibridização  $sp^2$ . Também foi observado que os átomos de C(2) e C(13) exibiram hibridização  $sp^2$  devido aos ângulos próximos a 120°. Além disso, o composto se apresenta na forma *E*, pois o grupo de maior prioridade (O1 e O2) encontram-se em posições opostas em relação as ligações duplas.

Ao traçar um plano sobre os átomos não-hidrogenóides do composto, observou-se que o mesmo apresenta desvio médio quadrático (rms) de 0.0549 Å, onde os desvios para os átomos em relação ao plano é muito pequeno sugerindo a planaridade do composto. Portanto o átomo de C(17) apresenta o maior desvio da planaridade que é de 0.0018 Å e o átomos N(1), N(2) e N(3) exibem o menor valor de planaridade que é de 0.0010 Å.

A cela elementar da estrutura cristalina do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona é formada pelo arranjo de oito moléculas do composto, apresentado  $Z=8$ .

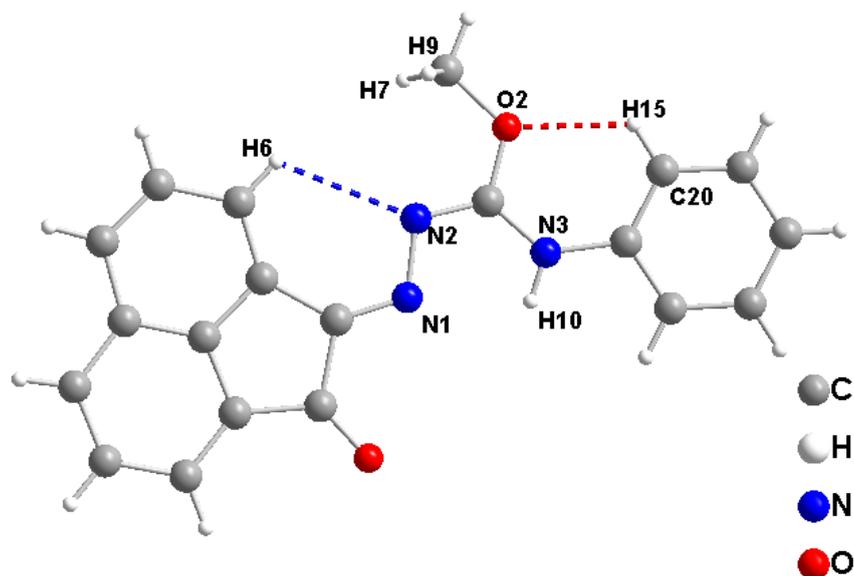
**Figura 48:** Projeção da cela elementar cristalina/molecular do composto composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona vista ao longo do eixo cristalográfico *b*



A **figura 49** mostra as interações de hidrogênio intramoleculares presentes na unidade assimétrica. Portanto, é possível observar a ocorrência da interação constituída pelos átomos C(10)-H(6)···N(2) com comprimento de ligação de 2,6123 (11) Å formando um arranjo de motivo S(6) e ângulo de 110,592 (86)°. Esta interação exibe comprimento de ligação menor que o valor encontrado para a soma dos raios de van der Waals que é de 2,7 Å para N e H.

Assim, também foi verificada outra interação intramolecular de hidrogênio correspondente a C(20)-H(15)···O2 que forma um arranjo de motivo S(6), a qual apresenta um comprimento de ligação de 2,2012 (8) Å e ângulo de 121,073 (99)°. Este valor está de acordo com os dados da literatura, é menor que a soma dos raios de Van der Waals que para O e H é 2,6 Å e o ângulo entre os átomos é maior que 110° (BATSANOV,S.S.,2001).

**Figura 49:** Representação das interações intramoleculares presentes no composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona



A presença de uma molécula de metanol como solvato de cristalização, na estrutura do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona, originou três ligações de hidrogênio intermoleculares entre uma molécula do composto e a molécula de solvato formando três arranjos de diferentes motivos, como é demonstrado na **figura 50**. Esse comportamento entre o composto e o solvato de cristalização foi observado em um trabalho semelhante desenvolvido por Tadjarodi e colaboradores em 2015 para um composto semelhante.

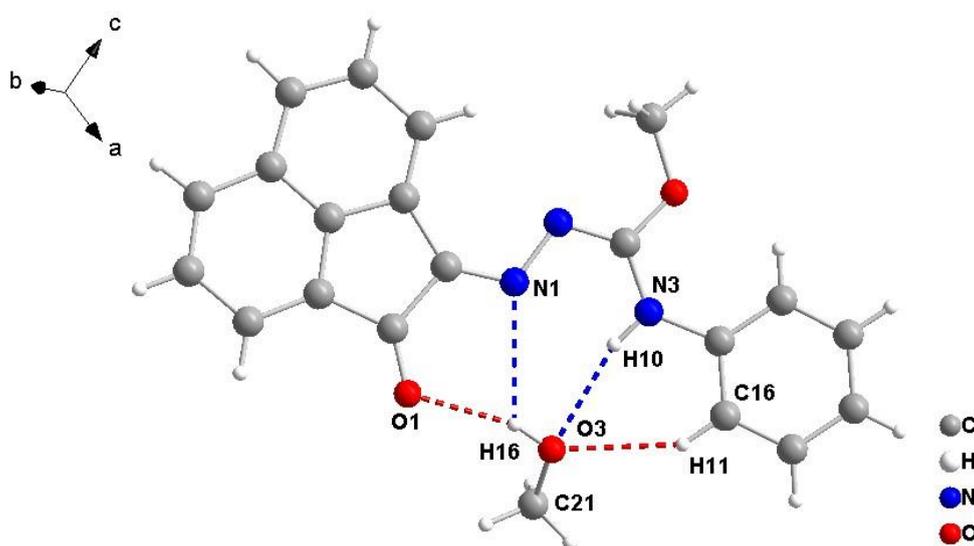
Desta forma, ocorre as seguintes interações intermoleculares: O(3)-H(16)···N1 com comprimento de ligação de 2,6057 (11) Å e ângulo de 123,373 (98)° e O(3)-H(16)···O(1) com comprimento de ligação de 2,0582 (10) Å e ângulo de 162,158 (99)°, formando um arranjo de motivo S(5). Também ocorre a interação do tipo N(3)-H(10)···O(3) com comprimento de ligação de 2,2753 (15) Å e ângulo de 163,084 (80)°, a qual juntamente com a interação O(3)-H(16)···N1 forma um arranjo de motivo S(7), onde estas foram obtidas através do refinamento. Estes valores de comprimento de ligação são menores que a soma dos raios de Van der Waals para N-H, de 2,7 Å e para O-H, de 2,6 Å (BATSANOV, S.S.,2001).

Além destas, foi possível identificar através do programa Mercury e representar através do programa Diamond, a interação não clássica do tipo C(16)-H(11)···O(3) com comprimento de ligação de 2,4479 (13) Å, o qual é

menor que a soma dos raios de Van der Waals e a mesma apresenta ângulo de  $142,126 (103)^\circ$ , o qual é maior que  $110^\circ$  e por isso foi considerada.

Ao considerar a interação não clássica C(16)-H(11)···O(3) juntamente com a interação do tipo N(3)-H(10)···O(3) observa-se a formação de um arranjo de motivo S(6). Além disso, a partir das interações observadas para o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono) acenaftilen-1(2H)-ona verificou-se que a molécula de metanol atua como doadora e receptora de hidrogênio.

**Figura 50:** Representação das interações de hidrogênio intermoleculares entre a molécula do composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona e a molécula de metanol (solvato de cristalização) visto ao longo do eixo cristalográfico *b*

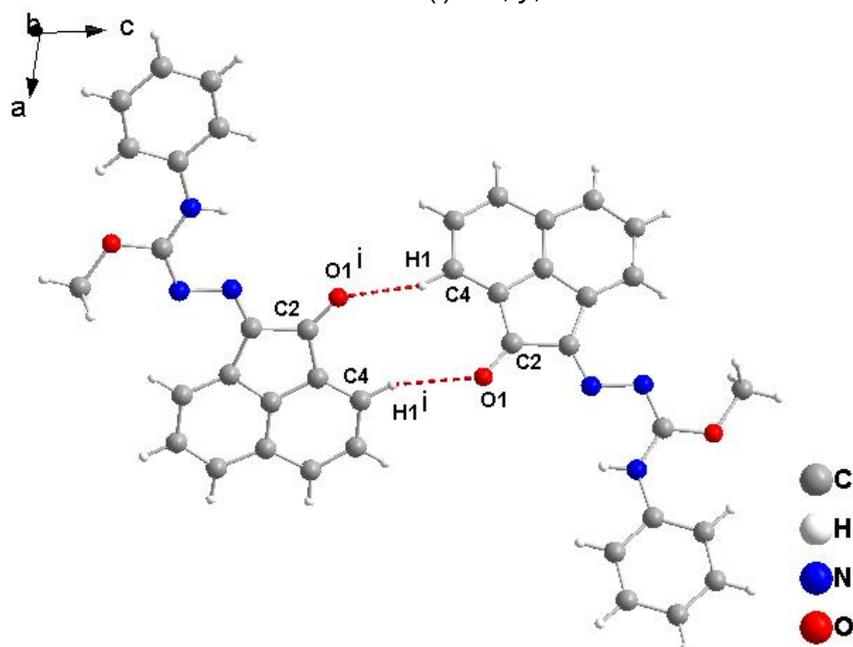


Além destas, existem ainda as interações intermoleculares do tipo C(4)-H(1)···O(1)<sup>i</sup>, com comprimento de ligação de  $2,5956 (10) \text{ \AA}$  e ângulo de  $153,710 (83)^\circ$ , entre as moléculas do composto e estas envolvem a porção acenaftequinona do composto e formando dímeros com arranjo de motivo  $R_2^2(10)$ , conforme pode ser visto na **figura 51**. A **tabela 11** mostra os valores referentes as interações intermoleculares entre o composto (E)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona e a molécula de metanol (solvato de cristalização) com os desvios padrão entre parênteses.

**Tabela 11:** Comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio intermoleculares entre o composto e a molécula de metanol (solvato de cristalização)

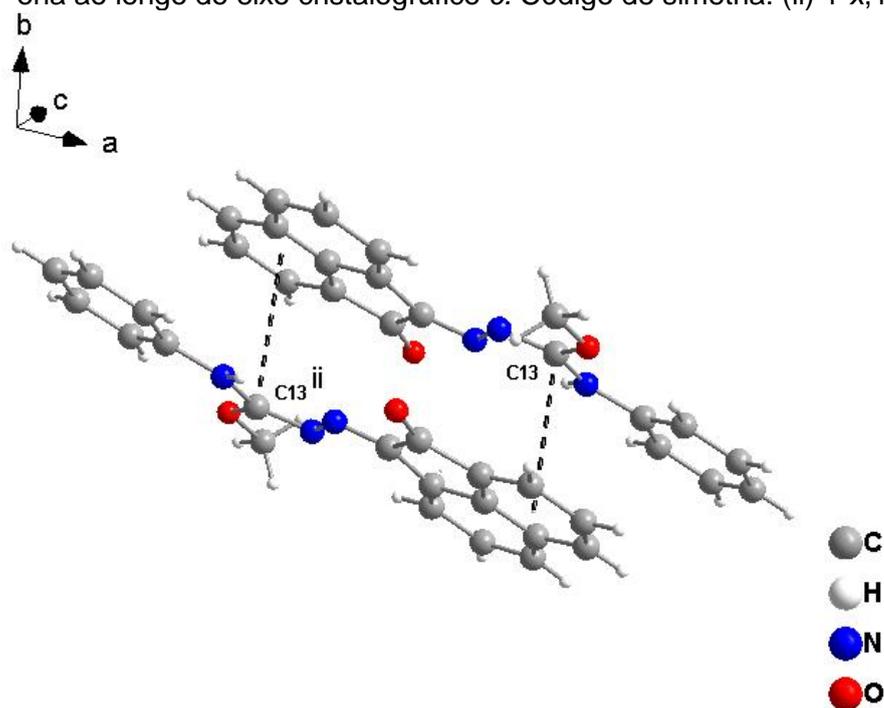
$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N3—H10...O3	0,88	2,27	3,1273 (17)	163
O3—H16...O1	0,84	2,06	2,8689 (16)	162
O3—H16...N1	0,84	2,61	3,1467 (16)	123

**Figura 51:** Representação de interações intermoleculares entre as moléculas do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona formando um dímero de motivo  $R_2^2(10)$  visto ao longo do eixo cristalográfico *b*. Código de simetria: (i)  $1-x, y, \frac{1}{2}-z$



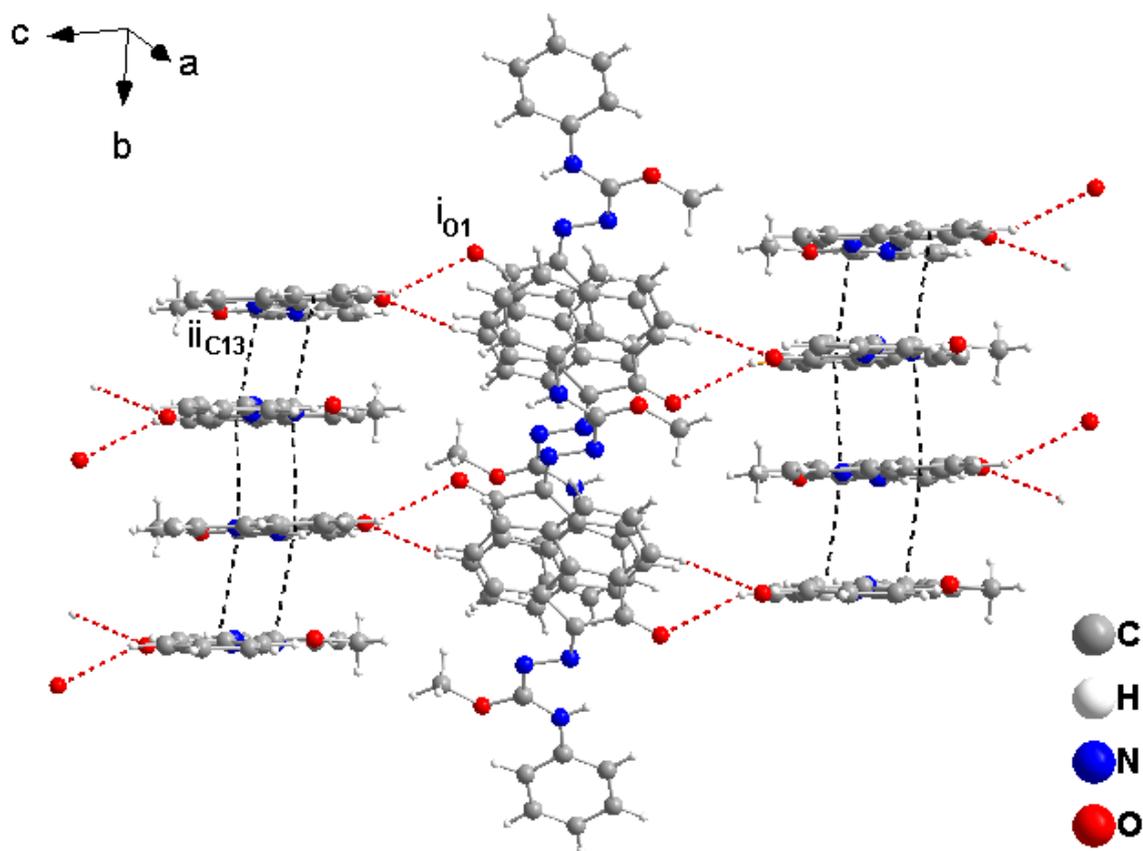
As moléculas também apresentam fracas interações  $\pi$ - $\pi$  do tipo  $C\cdots Cg$  demonstradas na **figura 52**, as quais envolvem o átomo C(13) da porção metil fenilcarbomohidrazonato de uma molécula e o centróide da porção acenaftileno-1,2-diona da outra molécula. Portanto, a interação  $C(13)\cdots Cg$  apresenta comprimento de 3,5852 (13) Å, assim por extrapolar o valor da soma dos raios de Van der Waals para uma interação  $C\cdots C$  que é de 3,2 Å são consideradas fracas.

**Figura 52:** Representação das interações fracas  $\pi$ - $\pi$  do tipo  $C\cdots C_g$  entre duas moléculas do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona ao longo do eixo cristalográfico *c*. Código de simetria: (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$



Desta forma, é possível verificar através do programa DIAMOND que os dímeros formados por ligações de hidrogênio ocorrem ao longo do eixo cristalográfico *c* e estes se conectam entre si através das interações fracas  $\pi$ - $\pi$  do tipo  $C\cdots C$ , conforme é mostrado na **figura 53**. Portanto, o empilhamento das moléculas do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona mantido por interações  $\pi$ - $\pi$  ocorrem ao longo do eixo cristalográfico *b*, formando uma rede supramolecular bidimensional no plano *bc*.

**Figura 53:** Representação da rede supramolecular bidimensional mantida por interações fracas  $\pi$ - $\pi$  do tipo C $\cdots$ C e ligações intermoleculares do tipo C(4)—H(1) $\cdots$ O(1) Código de simetria: (i) 1-x, y,  $\frac{1}{2}$  - z (ii) 1-x,1-y,1-z



#### 6.4.2. Análise de Difração de raios-x para o ligante (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

Com base na análise de difração de raios X em monocristal, verificou-se que o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial  $P2(1)/n$ . Portanto, os principais dados cristalográfico constam na **tabela 12** e os demais dados coletados provenientes dessa análise encontram-se tabelados no **anexo 2**.

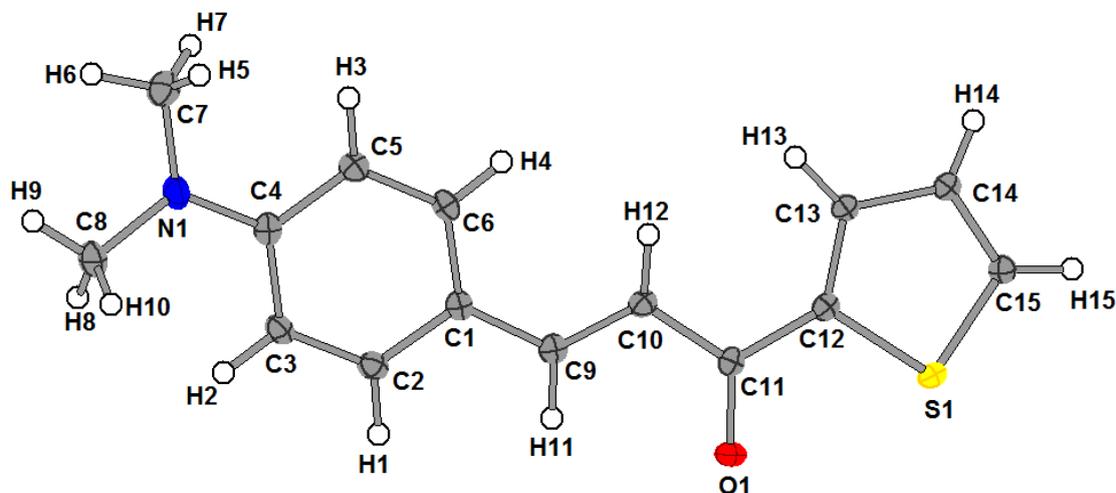
**Tabela 12:** Dados do cristal, da coleta e do refinamento para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

<b>Dados do cristal</b>	
Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NOS
Peso molecular (g/mol)	257,34
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	<i>P2(1)/n</i>
Temperatura (K)	120
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	6,2405 (4), 9,9975 (6), 20,7815 (13)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	90, 93,097 (2), 90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1294,65 (14)
<i>Z</i>	4
Tipo de radiação	Mo <i>K</i> $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,24
Dimensões do cristal (mm)	0,53 × 0,16 × 0,09
<b>Dados da coleta</b>	
Difratômetro	Brucker
Correção da absorção	Multi-scan
Nº de medidas, independentes e [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] reflexões observadas	49287, 3348, 3092
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,030
(sin $\theta$ / $\lambda$ ) max(Å <sup>-1</sup> )	0,677
<b>Dados do refinamento</b>	
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0,071, 0,200, 1,09
Nº de reflexões	3348
Nº de parâmetros	165
Tratamento átomos de H	Parâmetros do átomo-H limitados
$\Delta$ )max, $\Delta$ )min (e Å <sup>-3</sup> )	0,78, - 0,40

Os dados coletados pelos programas SHELXS97 (SHELDRICK,1990) e SHELXL97 (SHELDRICK,1997) apresentaram um índice de discordância de  $R_1=0.071$  e  $wR_2=0.200$  e estes são provenientes de 3348 reflexões independentes obtidas de acordo com o refinamento de 3092 reflexões totais.

Na **figura 54**, está representada a unidade assimétrica, a qual é formada por uma molécula cristalograficamente independente do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.

**Figura 54:** Representação da unidade assimétrica para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona. As elipsoides térmicas são apresentadas com probabilidade de 40 %.



A ligação dupla entre C(9)-C(10) que une o fragmento do 4-dimetilbenzaldeído e do 2-acetiltiofeno, exibe comprimento de ligação de 1,3482 (43) Å e ângulo para os átomos C(9)-C(10)-C(11) de 120,478 (280)°. Assim, o valor de comprimento de ligação está próximo ao que corresponde uma ligação dupla entre carbonos, cujo valor é de 1,33 Å (LEAL,R.C.,2010). A presença da ligação dupla significa que a reação de condensação aldólica foi eficiente e forneceu o produto de interesse, confirmando a obtenção do mesmo.

Também há a presença de outra ligação dupla entre os átomos C(11)-O(1), a qual apresenta comprimento de ligação de 1,2391 (40) Å e ângulo entre os átomos C(10)-C(11)-O(1) de 122,798 (289)°. Além destas também é possível caracterizar as ligações C(12)-C(13) e C(14)-C(15), as quais apresentaram comprimento de ligação de 1,3710 (44) Å e 1,3605 (45) Å, estes correspondem a ligações duplas. Portanto, também foi verificado que estas ligações apresentam ângulos entre os átomos C(11)-C(12)-C(13) de 130,636 (291)° e para C(13)-C(14)-C(15) de 112,549 (283)°.

Desta forma, na **tabela 13** encontram-se os dados referentes aos principais comprimentos de ligação para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona e a **tabela 14** mostra os principais ângulos de ligações para o mesmo.

A molécula não é planar, uma vez que os desvios médios quadráticos (r.m.s) para os átomos não hidrogenóides variam de -0,1594 (31) Å para C(3)

a 0,1319 (14) Å para S(1). Assim, o ângulo diedro entre os átomos que constituem o anel C1/C2/C3/C4/C5/C6 e os átomos C12/C13/C14/C15/S1 é 11,43 (19)°. Além disso, o plano através do grupo amino, átomos C7/C8/N1, é 10,89 (53)° em relação ao plano do anel aromático e a molécula mostra a configuração *E* sobre a ligação C(9)-C(10). Portanto, a molécula não é planar devido a hibridização  $sp^3$  dos grupos CH<sub>3</sub> que quebra a planaridade da mesma e impede o empilhamento das moléculas.

Como pode ser visto na **tabela 14**, os ângulos de ligação para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona são próximos a 120°, o que indica a presença de átomos com hibridização  $sp^2$  e o que colabora para a explicação da planaridade do mesmo.

**Tabela 13:** Principais comprimentos de ligações para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

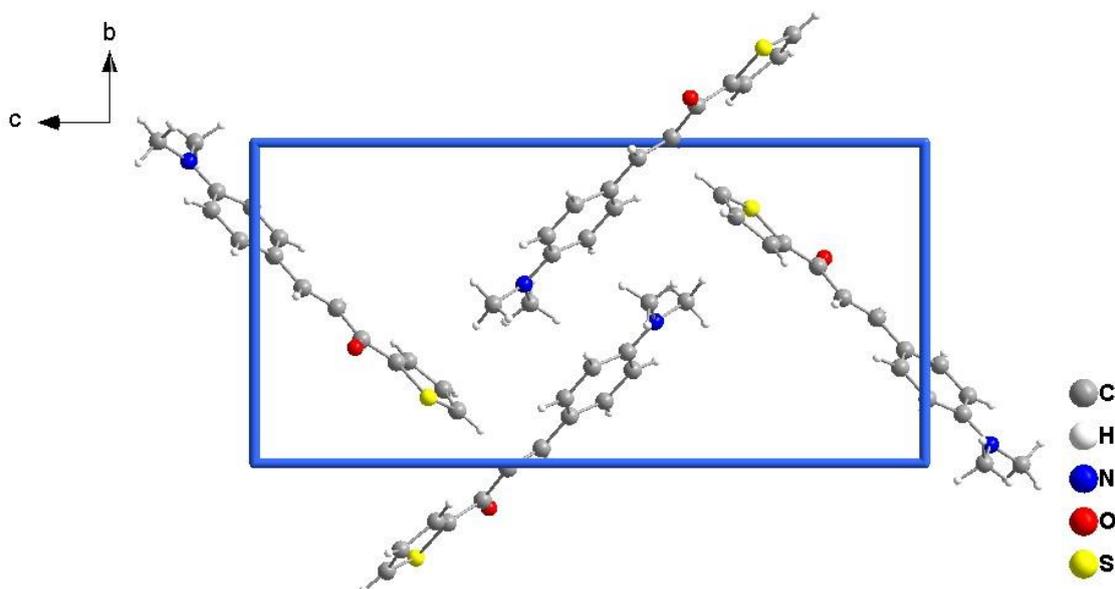
Ligações	Comprimentos (Å)
C(1)—C(2)	1,405 (4)
C(1)—C(9)	1,441 (4)
C(9)—C(10)	1,348 (5)
C(11)—O(1)	1,239 (4)
C(12)—C(13)	1,371 (4)
C(14)—C(15)	1,360 (5)
C(4)—N(1)	1,364 (4)

**Tabela 14:** Principais ângulos de ligações para o composto composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

Ligações	Ângulos (°)
C(2)—C(1)—C(9)	119,4 (3)
C(10)—C(9)—C(1)	128,8 (3)
C(9)—C(10)—C(11)	120,5 (3)
O(1)—C(11)—C(10)	122,8 (3)
C(13)—C(12)—C(11)	130,6 (3)
C(15)—C(14)—C(13)	112,6 (3)
N(1)—C(4)—C(3)	121,0 (3)

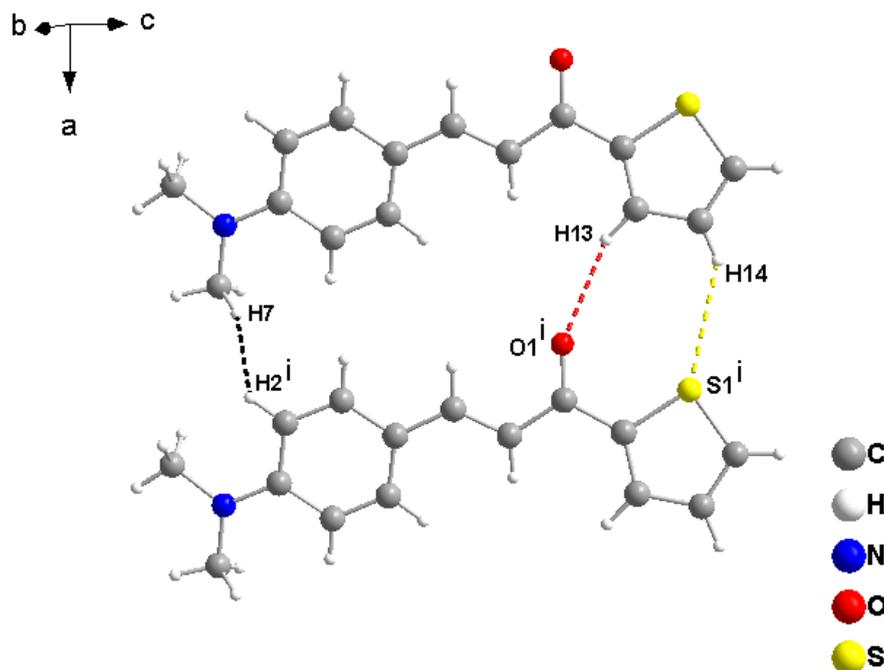
A cela elementar da estrutura cristalina do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona é formada pelo arranjo de quatro moléculas do composto, apresentado  $Z=4$ .

**Figura 55:** Projeção da cela elementar cristalina/molecular do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona vista ao longo do eixo cristalográfico *a*



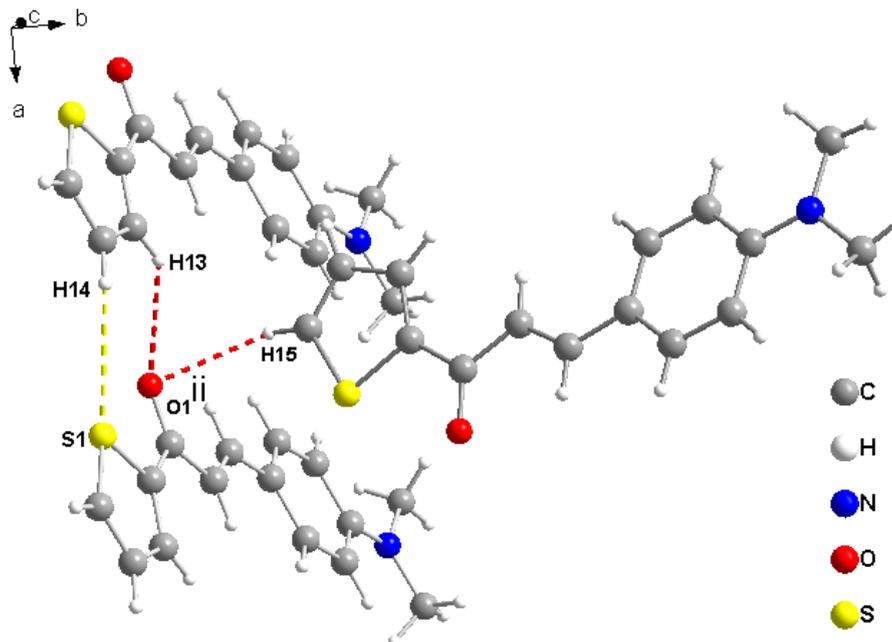
No estado sólido, o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona não apresenta interação intramolecular. Porém, a partir dos dados cristalográficos obtidos pelo refinamento da estrutura, observou-se que as moléculas estão conectadas ao longo de [100], como pode ser visto na **figura 56**. Estas são conectadas por interações intermoleculares fracas de hidrogênio do tipo O $\cdots$ H e S $\cdots$ H, formando arranjos de motivo  $R_2^2(8)$ , envolvendo os átomos C(13)-H(13) $\cdots$ O(1)<sup>i</sup> com ângulo 141,541 (198) $^\circ$  e C(14)-H(14) $\cdots$ S(1)<sup>i</sup> com ângulo de 140,399 (189) $^\circ$ , onde estas apresentaram comprimento de 2,6577(26) Å e 2,9974(8) Å, respectivamente. Estes valores de interações estão coerentes com os da literatura, os quais são 2,6 Å para O $\cdots$ H e 3,05 Å para S $\cdots$ H. Também foi observado uma interação fraca do tipo H $\cdots$ H envolvendo os átomos H(7) $\cdots$ H(2)<sup>i</sup>, a qual apresenta um comprimento de ligação de 2,2683(1) Å, conforme é mostrado na **figura 56**.

**Figura 56:** Representação das interações intermoleculares para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona formando arranjos de motivo  $R_2^2(8)$ . Código de simetria: (i)  $x + 1, y, z$ .



As moléculas também estão conectadas ao longo de [010], conforme mostrado na **figura 57**, através de interações de hidrogênio do tipo C-H...O formando arranjo de motivo  $C(6)$ , envolvendo os átomos C(15)-H(15)...O(1)<sup>ii</sup> com comprimento de ligação de 2,5659 (30) Å e ângulo de 133,302 (194)°. Desta forma, o átomo de O(1) atua como um átomo receptor de hidrogênio bifurcado, pois este interage com os átomos H(13) coplanar ao O(1) e H(15) não coplanar ao O(1), ambos presentes no anel tiofeno.

**Figura 57:** Representação das interações de hidrogênio do tipo C-H...O ao longo de [010]. Código de simetria: (ii)  $-x-1/2, y-1/2 -z+3/2$ .



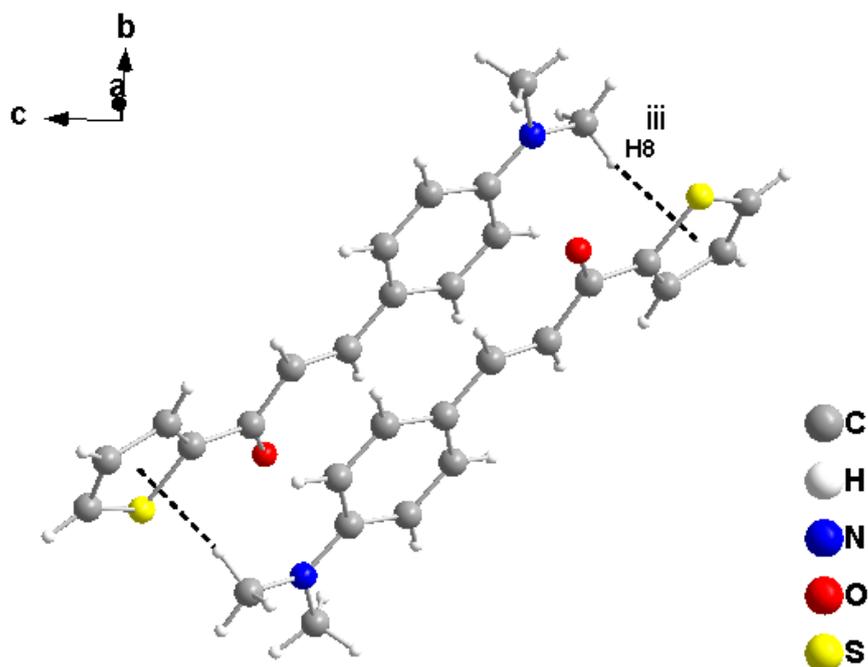
Além das ligações de hidrogênio intermoleculares descritas na **tabela 15**, as moléculas também estão conectadas na forma de dímeros centro-simétricos e estes são mantidos através de interações entre H(8) pertencente ao grupo metila e o centróide do grupo tiofeno da molécula vizinha. Assim, para esse tipo de interação foi encontrado através do programa DIAMOND uma distância de 2,6362(1) Å para C-H... $\pi$ . Este valor está de acordo com a literatura, onde a soma dos raios de van der Waals é de 2,9 Å para C...H (BATSANOV, S.S.,2001). Estas interações ocorrem ao longo do eixo cristalográfico *a* como é demonstrado na **figura 58**.

**Tabela 15:** Interações intermoleculares para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)- 1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C13—H13...O1 <sup>i</sup>	0,95	2,66	3,452 (4)	142
C14—H14...S1 <sup>i</sup>	0,95	3,00	3,778 (3)	140
C15—H15...O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,57	3,292 (4)	133

Códigos de simetria: (i)  $x+1, y, z$ , (ii)  $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$ .

**Figura 58:** Interações C-H... $\pi$  entre dímeros para a estrutura do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona ao longo do eixo cristalográfico a. Código de simetria: (iii)-x,-y,-z + 1.



Por fim, o composto tiofênico apresentou apenas interação de hidrogênio fracas, pois não há átomos de hidrogênio ligados diretamente a átomos eletronegativos, assim não havendo átomos de hidrogênios deficiente em elétrons com carga parcial positiva e nem elétrons livres disponíveis provenientes do átomo eletronegativo para realizar essa interação.

## 7. CONCLUSÃO

A partir desse trabalho foi possível sintetizar e elucidar os compostos (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida, (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona através de reações de condensação e condensação aldólica, respectivamente. Estes foram obtidos com altos rendimentos em torno de 80-90%.

Os compostos obtidos foram previamente caracterizados com base na Espectroscopia na região do Infravermelho, assim por meio desta foi confirmada a obtenção destes pela presença dos estiramentos C=N para o composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida e C=C para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona.

O estudo dos espectros provenientes da Análise de Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível demonstrou a existência de bandas de absorvância

associadas as transições eletrônicas do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  vinculadas a deslocalização da densidade eletrônica devido a presença de grupos funcionais com pares de elétrons livres, tais como C=N, C=O, C=S e  $\pi \rightarrow \pi^*$  correspondente a presença de anéis aromáticos em ambos compostos.

Como o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona apresentou propriedades fluorescentes interessantes, o comportamento deste em diferentes solventes foi estudado previamente pela técnica de Ultravioleta-visível, onde hipocrômico de acordo com o aumento da polaridade do solvente (Etanol<Acetona<DMF<Acetonitrila). Este também se mostrou promissor como precursor na reação com tiossemicarbazida, possibilitando a formação de produtos com um número maior de sítios reativos, o que favorece a formação de compostos de coordenação.

Através da técnica de Difração de raios X em monocristal foi possível identificar o comprimento e ângulo das ligações fornecendo a elucidação estrutural dos compostos estudados, bem como a presença de interações intra e intermoleculares, as quais promovem a formação de redes supramoleculares.

Desta forma, verificou-se que o composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida cristaliza no sistema monoclinico, pertence ao grupo espacial  $C2(1)/c$  e a cela unitária é formada pelo arranjo de oito moléculas do mesmo. Além disso, o mesmo apresentou uma molécula de metanol como solvato de cristalização em sua unidade assimétrica. Já o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona cristaliza no sistema monoclinico, pertence ao grupo espacial  $P2(1)/n$ , sua cela unitária é composta pelo arranjo de quatro moléculas do mesmo e foi possível verificar que este não se encontra na forma enólica no estado sólido.

Por fim, os resultados obtidos a partir desse trabalho colaboram para o estudo de compostos derivados da acenaftequinona, uma vez que há poucos relatos descritos na literatura. O mesmo contribui para o estudo da fluorescência de compostos derivados das chalconas, bem como na síntese e elucidação estrutural.

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Dentre as perspectivas para esse trabalho encontra-se a obtenção de monocristais aptos a Difração provenientes dos complexos de Cu(II) e Zn(II)

formados pelo composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida. Além disso, espera-se os resultados da análise de difração de raios X em monocristal do mesmo composto, o qual foi usado como precursor para obtenção do composto (*E*)-2-(2-oxoacenaftilen-1-(2H)-ilideno)-N-fenilhidrazinacarbotiamida obtido nesse trabalho.

Ademais, pretende-se otimizar o método de síntese e de purificação para o composto 5-(4-(dimetilamino)fenil)-N-fenil-3-(tiofeno-2-il)-4,5-dihidro-1H-pirazole-1-carbotiamida obtido nesse trabalho, uma vez que este apresentou resultados promissores.

## 9. REFERÊNCIAS

- AL-AMIERY, A.A.; ALMAJEDY, Y.K.; ABDULREAZAK, H.; ABOOD, H. Synthesis, Characterization, Theoretical Crystal Structure, and Antibacterial Activities of Some Transition Metal Complexes of the Thiosemicarbazone (Z)-2-(pyrrolidin-2-ylidene)hydrazinecarbothioamide. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2011.
- ALAM, I.S.; ARROWSMITH, R.L.; CORTEZON-TAMARIT, F.; TWYMAN, F.; KOCIOK-KOHN, G.; BOTCHWAY, S.W.; DILWORTH, J.R.; CARROLL, L.; ABOAGYE, E.O.; PASCU, S.I. Microwave gallium-68 radiochemistry for kinetically stable bis(thiosemicarbazone) complexes: structural investigations and cellular uptake under hypoxia. *Dalton Trans.*, 45, 144–155. The Royal Society of Chemistry, 2016.
- BERALDO, H.; GAMBINO, D. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes. *Mini Rev Med Chem*, 4(1): p.31-9, 2004.
- BAUER, D.J.; ST. VICENT, L.; KEMPE, C.H.; DOWNIE, A.W.; *Lancet*, 1963.
- BARRY, C.E.; SLAYDEN, R.A.; SAMPSON, A.E.; LEE, R.E.; *Biochem. Pharmacol.* 59, 2000.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Viçosa: UFV, p. 189, 2007.
- BOECK, P.; LEAL, P. C.; YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V.; LÓPEZ, S.; SORTINO, M.; ESCALANTE, A.; FURLÁN, R. L. E.; ZACCHINO, S. Antifungal activity and studies on mode of action of novel xanthoxylone-derived chalcones. *Archiv der Pharmazie - Chemistry Life Scientific*, 338, 87-95, 2005.
- BATSANOV, S.S. Van der Waals Radii of Elements. *Inorganic Materials*. Translated from *Neorganicheskie Materialy*. vol. 37, No. 9, pp. 1031–1046, 2001.
- CHENG, J.-H.; HUNG, C.-F.; YANG, S.-C.; WANG, J.-P.; WON, S.-J.; LIN, C.-N. Synthesis and cytotoxic, anti-inflammatory, and anti-oxidant activities of 2',5'-dialkoxychalcones as cancer chemopreventive agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16, 7270-7276, 2008.
- CHANG, R. *Físico-química: para as ciências químicas e biológicas*. 3.ed., Editora McGrawHill, vol.2, 2010.
- CHAN, YI-CHEN.; ALI, A.S.M.; KHAIRUDDEAN, M.; SALLEH, B. Synthesis, Crystal Structure and Antimicrobial Activity of (E)-ethyl-4-(2-oxoacenaphthylen-1(2H)-ylideneamino) benzoate. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 3, 69-73, 2013.
- CAREY, Francis. *Química Orgânica*. 7. ed., São Paulo: Editora McGraw Hill, vol. 2, 2011.
- CALVINO, V. PICALLO, M., LOPEZ-PEINADO, A.J. MARTIN-ARANDA, R.M., DURAN-VALLE, C.J. Ultrasound accelerated Claisen–Schmidt condensation: A green route to chalcones. *Applied Surface Science* 252, 6071–6074, 2006.
- DUCKI, S.; FORREST, R.; HADFIELD, J. A.; KENDALL, A.; LAWRENCE, N. J.; MCGROWN, A. T.; RENNISON, D. Potent antimitotic and cell growth inhibitory properties of substituted chalcones. *Bioorganic & Medicinal Chemical Letters*, 8, 1051-1056, 1998.
- ETTER, M.C.; MCDONALD, J.C. Graph-Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Organic Crystals. *Acta Cryst.* B46, p.256-262, 1990.
- FUN, H-K.; JEBAS, S.R.; PATIL, P.S.; DHARMAPRAKASH, S.M. (E)-3-(4-Chlorophenyl)-1-(2-thienyl)prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* E64, o1592–o1593, 2008.

FEDUSHKIN, I.L.; CHUDAKOVAA, V.A.; SKATOVAA, A.A.; KHVOINOVAA, N.M.; KURSKIAA, Y.A.; GLUKHOVAA, T.A.; FUKINA, G.K.; DECHERTB, S.; HUMMERTB, M.; SCHUMANN, H. Monomeric Magnesium and Calcium Complexes containing the Rigid, Dianionic 1,2-Bis[(2,5-di-tert-butylphenyl)imino]acenaphthene (dtb-BIAN) and 1,2-Bis[(2-biphenyl)imino]acenaphthene (bph-BIAN) Ligands. *Anorg. Allg. Chem.* 630, 501-507, 2004.

FARIAS, R.L. Síntese e caracterização da (3',4'-Metilenodioxo) Acetofenona Tiossemicarbazona. Dissertação de mestrado, 2013.

FUN, H-F.; SUWUNWONG, T.; CHANTRAPROMMA, S. 3-(4-Bromophenyl)-5-[4-(dimethylamino)phenyl]-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide. *Acta Cryst.* E67, p.o701-o702, 2011.

GUPTA, D.; JAIN, D.K.; TRIVEDI, P. Recent advances in chalcones as anti-infective agents. *Int. J. Chem. Sci.*: 8(1), 2010, 649-654, 2010.

GIRISHA, M.; YATHIRAJAN, H.S.; JASINSKI, J.P.; GLIDEWELL, C. The crystal structures of two chalcones: (2E)-1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2-methylphenyl)prop-2-en-1-one and (2E)-1-(anthracen-9-yl)-3-[4-(propan-2-yl)phenyl]prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* E72, 1153-1158, 2016.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. Química analítica e análise quantitativa. Ed. Pearson, education do Brasil, p. 446-459, 2012.

JASINSKI, J.P.; GOLEN, J.A.; SAMAHUDDIN, S.; NARAYANA, B.; YATHIRAJAN, H. Synthesis, Characterization and Crystal Structures of 3,5-Bis(4-fluorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamide and 3,5-Bis(4-fluorophenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide. *Crystals*, 2, p.1108-1115, 2012.

JAGADEESH, M.; LAVANYA, M.; BABU, B.H.; HONG, K.; MA, R.; KIM, J.; KIM, T.K. Synthesis and detailed spectroscopic characterization of various hydroxy-functionalized fluorescent chalcones: A combined experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol.150, p.557-564, 2015.

KALINOWSKI, D.S., et al. Design, synthesis, and Characterization of novel iron chelators: Structure-activity relationships of the 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone series and their 3-nitrobenzoyl analogues as potent anti-tumor agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 50(15):p.3716-3729, 2007.

KEE, J.W.; NG, Y.Y.; KULKARNI, S.A.; MUDULI, S.K.; XU, K.; GANGULY, R.; LU, Y.; HIRAO, H.; SOO, H.S. Development of bis(aryl-imino)acenaphthene (BIAN) copper complexes as visible light harvesters for potential photovoltaic applications. *Inorg. Chem. Front.*, 3, 651-662. Royal Society of chemistry, 2016.

KUMARA, K.; SHIVALINGEGOWDA, N.; MAHADEVASWAMY, L.D.; KARIYAPPA, A.K.; LOKANATH, N.K. Crystal Structure Studies and Hirshfeld Surface Analysis of 5-(4-methoxyphenyl)-3-(thiophen-2-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide. *Chemical Data Collections*, 2016.

KENAWY, I.M.; HASSANIEN, M.M.; ABDEL-RHMAN, M.H.; ZAKI, R.R.; RASHED, H.S. Synthesis and characterization of Hg(II) and Cd(II) complexes derived from the novel acenaphthaquinone-4-phenyl thiosemicarbazone and its CPE application. *Egyptian journal of basic and applied sciences* 3, p.106-117, 2016.

KNUPP, V.F.; NICESIO, I.C.; QUEIROZ, F.M.; MATOS, R.M.; PASSOS, B.F.T. Síntese e caracterização estrutural de complexos mono e bimetálicos de paládio e platina com ligantes contendo nitrogênio e enxofre. *Quím. Nova* vol.20 n.4, São Paulo July/Aug, 1997.

KOVACH, J.; PERALTA, M.; BRENESSEL, W.W.; JONES, W.D. Synthesis and X-ray crystallographic characterization of substituted aryl imines. *Journal of Molecular Structure* 992, p.33-38, 2011.

LIA, B.; ZANGA, S-Q.; WANG, L-Y.; MAKU, T.C.W. Halogen bonding: a powerful, emerging tool for constructing high-dimensional metal-containing supramolecular networks. *Coordination Chemistry Reviews*, Manuscript, 2015.

LI, M.G.; CHEN, C.L.; ZHANG, D.; NIU, J.Y.; SHENG, B. Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with heterocyclic substituted thiosemicarbazones: Synthesis, characterization, X-ray crystal structures and antitumor comparison. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, 3169-3177, 2010.

LEAL, R.C.; NETO, J.M.M.; LIMA, F.C.A.; FEITOSA, C.M.A *Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica*. Quím. Nova vol.33 no.5 São Paulo, 2010.

LEI, F.; SHI, W.; MA, J.; CHEN, Y.; KUI, F.; HUI, Y.; XIE, Z. A novel thiosemicarbazone Schiff base derivative with aggregation-induced emission enhancement characteristics and its application in Hg<sub>2</sub><sup>+</sup> detection. *Sensors and Actuators B*, 2016.

LOBANA, T.S.; SHARMA, R.; BAWA, G.; KHANNA, S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—An overview. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 977–1055, 2009.

MOREIRA, D.R.M.; DE OLIVEIRA, A.D.T.; GOMES, P.A.T.M.; DE SIMONE, C.A.; VILLELA, F.S.; FERREIRA, R.S.; DA SILVA, A.C.; DOS SANTOS, T.A.R.; DE CATSRO, M.C.A.B.; PEREIRA, V.R.A.; LEITE, A.C.L. conformational restriction of aryl thiosemicarbazones produces potent and selective anti-Trypanosoma cruzi compounds which induce apoptotic parasite death. *European Journal of Medicinal Chemistry* 75, 467-478, 2014.

MATHEW, B.; SURESH, J.; ANBAZHAGAN, S. Synthesis, in silico preclinical evaluation, antidepressant potential of 5-substituted phenyl-3-(thiophen-2-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carboxamides. *Biomedicine e Aging Pathology*, 4.p.327-333, 2014.

MACHADO, A.A.S.C. Dos primeiros aos segundos doze princípios da química Verde. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 6, 1250-1259, 2012.

NAIK, V.S.; SHETTIGAR, V.; BERGLIN, T.S.; COBURN, J.S.; JASINSKIC, J.P.; YATHIRAJAN, H.S. Crystal structures of (2E)-1-(3-bromothiophen-2-yl)prop-2-en-1-one and (2E)-1-(3-bromothiophen-2-yl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* E71, 965–971, 2015.

NAIK, V.S.; YATHIRAJAN, H.S.; JASINSKI, J.P.; SMOLENSKI, V.A.; GLIDEWELL, C. The crystal structures of six (2E)-3-aryl-1-(5-halogenothiophen-2-yl)prop-2-en-1-ones. *Acta Cryst.* E71, 1093–1099, 2015.

NARAYANA, B.; MUSTAFA, K.; SAROJIN, B.K.; YATHIRAJAN, H.S.; BOLTED, M. (2E)-1-(2-Thienyl)-3-(2,3,5-trichlorophenyl)prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* E63, o4422–o4423, 2007.

NAVEEN, S.; PAVITHRA, G.; ABDUH, M.; KUMAR, A.K.; WARADD, I.; LOKANATHE, N.K. Crystal structure of 3-(thiophen-2-yl)-5-p-tolyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothioamide. *Acta Cryst.* E71, 763–765, 2015.

PADARATZ, P.; FRACASSO, M.; CAMPOS-BUZZI, F.; CORRÊA, R.; NIERO, R.; MONACHE, F.D.; CECHINEL-FILHO, V. Antinociceptive Activity of a New Benzofuranone Derived from a Chalcone. *Journal compilation. Nordic Pharmacological Society. Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 105, 257–261, 2009.

PEDERZOLLI, F.R.; BRESOLIN, L.; CARRATU, V.G.; LOCATELLI, A.; DE OLIVEIRA, A.B. 1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene) thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, 67 (Pt 7): p.o1804, 2011.

PONNUSWAMY, T.; CHYAN, O. Detection of Ni<sup>2+</sup> by a Dimethylglyoxime Probe Using Attenuated Total-Reflection Infraed Spectroscopy. *Analytical Sciences*. V.18, n.4, p.449-453, 2002.

PAVIA, D. L., et al. *Introdução à espectroscopia*. Trad. Pedro Barros, 4ed. São Paulo: Cengage Learning, 700 p., 2015.

PRABHAKARAN, R.; HUANG, R.; RENUKADEVI, S.V.; KARVEMBU, R.; ZELLER, M.; NATARAJAN, K. Coordination behaviour of ferrocenylthiosemicarbazone in a novel hetero trinuclear nickel(II) complex: synthesis, spectral, electrochemistry and X-ray crystallography. *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2547-2552, 2008.

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

PAVIA, D. L., et al. *Introdução à espectroscopia*. Trad. Pedro Barros, 4ed. São Paulo: Cengage Learning, 700 p., 2012.

ROMAGNOLI, R.; BARALDI, P.G.; CARRION.M.D.; CARA, C.L.; CRUZ-LOPEZ, O.; PRETI, D.; TOLOMEO, M.; GRIMAUDDO, S.; CRISTINA, A.D.; ZONTA, N.; BALZARINI, J.; BRANCALE, A.; SARKAR, T.; HAMEL, E. Design, synthesis, and biological evaluation of thiophene analogues of chalcones. *Bioor.Med.Chem.* 16, 5367-5376, 2008.

RAHMAN, MA. Chalcone: A Valuable Insight into the Recent Advances and Potential Pharmacological Activities. *Chemical Sciences Journal*, 2011.

RODRIGUEZ-LUGO, R.E.; URDANETA, N.; PRIBANIC, B.; LANDAETA, V.R. The solid-state emissive chalcone (2E)-1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-[4-(dimethylamino)phenyl]prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* C71, 2015.

SHRIVER, D. F. e Atkins, P. W. *Química Inorgânica*. Trad. Roberto de Barros Faria e Cristina Maria Pereira dos Santos. 4ed. Porto Alegre: Bookman, 848p., 2008.

SCHRODER, J.; NOACK, S.; MARHOFER, R.J.; MOTTRAM, J.C.; COOMBS, G.H.; SELZER, P.M. *CPLOS*. [www.plosone.org](http://www.plosone.org). 8, 1, 2013.

SHIA, F.L.W.; HUI, J.M.Y.C.F.K.Y.; XIE, Z. A novel thiosemicarbazone Schiff base derivative with aggregation-induced emission enhancement characteristics and its application in Hg<sup>2+</sup> detection. *Sensors and Actuators B*, Manuscript, 2016.

TORRES, E.L.; MENDIOLA, M.A.; PASTOR, C.J.; PEREZ, B.S. Versatile Chelating Behavior of Benzil Bis(thiosemicarbazone) in Zinc, Cadmium, and Nickel Complexes. *Inorganic Chemistry*, Vol. 43, No. 17, 2004.

TADA, R.; CHAVDA, N.; SHAH, M.K. Synthesis and characterization of some new thiosemicarbazide derivatives and their transition metal complexes. *J. Chem. Pharm. Res.*, 3(2):290-297, 2011.

THITIPONE, S.; CHANTRAPROMMA, S.; PAKDEEVANICH, P.; FUN, H-K. (E)-1-(2-Thienyl)-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one. *Acta Cryst.* E65, o1575–o1576, 2009.

TADJARODI, A.; NAJJARI, S.; NOTASH, B. Synthesis and crystal structure of a new thiosemicarbazone, acenaphthenequinone thiosemicarbazone mono metanol. *Journal of Crystallography and Mineralogy* Vol.22, No. 4, 2015.

TENÓRIO, R.P.; GÓES, A.J.S. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. *Química Nova*, 28, 6, 1030-1037, 2005.

TEITZ, Y.; RONEN, D.; VANSOVER, A.; STEMATSKY, T.; RIGGS, J.L. *Antiviral Res.* 1194.

VASCONCELOS, A.; CAMPOS, V.F.; NEDEL, F.; SEIXAS, F.K.; DELLAGOSTIN, O.A.; SMITH, K.R.; PEREIRA, C.M.P.; STEFANELLO, F.M.; COLLARES, T.; BARSCHAK, A.G. Cytotoxic and apoptotic effects of chalcone derivatives of 2-acetyl thiophene on human colon adenocarcinoma cells. *Cell Biochem Funct*, 2012.

VEPURI, S.B.; DEVARAJEGOWDA, H.C.; JEYASEELAN, S.; ANBAZHAGAN, S.; PRASAD, R. (2E)-3-(2-Bromophenyl)-1-(5-bromothiophen-2-yl)prop-2-en-1-one. *Acta Cryst. E* 68, o3456, 2012.

VOGEL, A. I. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5 ed. New York: John Wiley & Sons, p.1017, 1989.

VIMALA, G.; GOVINDARA, J.; HARIBABU, J.; KARVEMBUC, R.; PANDIA, S. Crystal structure of (2E)-N-methyl-2-(2-oxo-1,2-dihydroacenaphthylen-1-ylidene)hydrazinecarbothioamide. *Acta Cryst. E* 70, 415–417, 2014.

VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. *Química orgânica: estrutura e função*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

YATHIRAJAN, H.S.; NARAYANA, B.; ASHALATHA, B.V.; SAROJINIC, B.K.; BOLTED, M. (2E)-1-(3-Bromo-2-thienyl)-3-(4-methoxy-2,3,6-trimethylphenyl)prop-2-en-1-one. *Acta Cryst. E* 62, o5010–o5012, 2006.

ZHOU, B.; JIANG, P.; LU, J.; XING, C. Characterization of the Fluorescence Properties of 4-Dialkylaminochalcones and Investigation of the Cytotoxic Mechanism of Chalcones. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 349, 539–552, 2016.

## 10. ANEXOS

**Anexo 1:** Tabelas cristalográficas do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona

**Tabela 16:** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos ( $U_{eq}$ ) ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil)hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
C(1)	0,51563 (4)	0,72488 (16)	0,48037 (6)	0,0242 (2)
C(2)	0,51128 (5)	0,74484 (18)	0,39853 (6)	0,0275 (2)
C(3)	0,46078 (5)	0,82771 (17)	0,37109 (6)	0,0276 (2)
C(4)	0,43509 (6)	0,87514 (19)	0,30205 (7)	0,0358 (3)
H(1)	0,4499	0,8571	0,2601	0,043*
C(5)	0,38617 (6)	0,9512 (2)	0,29587 (8)	0,0394 (3)
H(2)	0,3680	0,9849	0,2487	0,047*
C(6)	0,36365 (5)	0,9785 (2)	0,35556 (8)	0,0384 (3)
H(3)	0,3306	1,0307	0,3488	0,046*
C(7)	0,38918 (5)	0,92972 (18)	0,42709 (8)	0,0314 (3)
C(8)	0,37104 (5)	0,9461 (2)	0,49360 (9)	0,0390 (3)
H(4)	0,3385	0,9976	0,4934	0,047*
C(9)	0,40026 (5)	0,8882 (2)	0,55806 (9)	0,0399 (3)
H(5)	0,3871	0,8998	0,6018	0,048*
C(10)	0,44945 (5)	0,8115 (2)	0,56251 (7)	0,0322 (3)
H(6)	0,4688	0,7725	0,6082	0,039*
C(11)	0,46832 (4)	0,79494 (17)	0,49920 (6)	0,0248 (2)
C(12)	0,43778 (4)	0,85436 (16)	0,43220 (7)	0,0258 (2)
C(13)	0,60108 (4)	0,58356 (17)	0,62738 (6)	0,0255 (2)
C(14)	0,56572 (6)	0,6038 (2)	0,73461 (7)	0,0359 (3)
H(7)	0,5554	0,7315	0,7255	0,054*
H(8)	0,5756	0,5833	0,7875	0,054*
H(9)	0,5372	0,5235	0,7143	0,054*
C(15)	0,68803 (4)	0,45562 (18)	0,62583 (7)	0,0292 (3)
C(16)	0,71978 (6)	0,4199 (2)	0,57662 (9)	0,0463 (4)
H(11)	0,7097	0,4557	0,5268	0,056*
C(17)	0,76608 (6)	0,3325 (3)	0,59955 (11)	0,0554 (5)
H(12)	0,7873	0,3074	0,5652	0,067*
C(18)	0,78151 (6)	0,2819 (2)	0,67183 (10)	0,0475 (4)
H(13)	0,8134	0,2238	0,6877	0,057*
C(19)	0,75010 (6)	0,3168 (2)	0,72058 (9)	0,0472 (4)
H(14)	0,7605	0,2811	0,7703	0,057*
C(20)	0,70342 (6)	0,4033 (2)	0,69853 (8)	0,0391 (3)

H(15)	0,6822	0,4265	0,7330	0,047*
C(21)	0,67219 (8)	0,6758 (3)	0,39202 (11)	0,0615 (5)
H(17)	0,6806	0,7910	0,4184	0,092*
H(18)	0,6534	0,7015	0,3424	0,092*
H(19)	0,7036	0,6100	0,3890	0,092*
N(1)	0,55668 (4)	0,65676 (14)	0,51820 (5)	0,0253 (2)
N(2)	0,55713 (4)	0,64483 (15)	0,59239 (5)	0,0259 (2)
N(3)	0,64094 (4)	0,53955 (16)	0,59633 (6)	0,0299 (2)
H(10)	0,6370	0,5679	0,5496	0,036*
O(1)	0,54336 (4)	0,70142 (15)	0,36312 (5)	0,0386 (2)
O(2)	0,60834 (3)	0,56448 (13)	0,70000 (5)	0,0319 (2)
O(3)	0,64250 (5)	0,5700 (2)	0,42897 (8)	0,0686 (4)
H(16)	0,6123	0,6070	0,4192	0,103*

**Tabela 17:** Comprimentos de ligação (Å) e ângulo de ligação (°) do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona, Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)			
C(1)—N(1)	1,2868 (15)	C(13)—N(3)	1,3464 (15)
C(1)—C(11)	1,4700 (16)	C(14)—O(2)	1,4428 (16)
C(1)—C(2)	1,5105 (16)	C(14)—H(7)	0,9800
C(2)—O(1)	1,2203 (15)	C(14)—H(8)	0,9800
C(2)—C(3)	1,4809 (17)	C(14)—H(9)	0,9800
C(3)—C(4)	1,3795 (17)	C(15)—C(16)	1,3880 (19)
C(3)—C(12)	1,4058 (17)	C(15)—C(20)	1,3890 (19)
C(4)—C(5)	1,408 (2)	C(15)—N(3)	1,4157 (16)
C(4)—H(1)	0,9500	C(16)—C(17)	1,388 (2)
C(5)—C(6)	1,375 (2)	C(16)—H(11)	0,9500
C(5)—H(2)	0,9500	C(17)—C(18)	1,379 (2)
C(6)—C(7)	1,420 (2)	C(17)—H(12)	0,9500
C(6)—H(3)	0,9500	C(18)—C(19)	1,373 (2)
C(7)—C(12)	1,4001 (17)	C(18)—H(13)	0,9500
C(7)—C(8)	1,418 (2)	C(19)—C(20)	1,392 (2)
C(8)—C(9)	1,367 (2)	C(19)—H(14)	0,9500
C(8)—H(4)	0,9500	C(20)—H(15)	0,9500
C(9)—C(10)	1,4202 (19)	C(21)—O(3)	1,384 (2)
C(9)—H(5)	0,9500	C(21)—H(17)	0,9800
C(10)—C(11)	1,3723 (17)	C(21)—H(18)	0,9800
C(10)—H(6)	0,9500	C(21)—H(19)	0,9800
C(11)—C(12)	1,4210 (16)	N(1)—N(2)	1,3797 (13)
C(13)—N(2)	1,3103 (15)	N(3)—H(10)	0,8800

C(13)—O(2)	1,3338 (14)	O(3)—H(16)	0,8400
------------	-------------	------------	--------

Ângulos de ligação (°)

N(1)—C(1)—C(11)	133,65 (11)	O(2)—C(13)—N(3)	115,79 (11)
N(1)—C(1)—C(2)	118,73 (10)	O(2)—C(14)—H(7)	109,5
C(11)—C(1)—C(2)	107,61 (10)	O(2)—C(14)—H(8)	109,5
O(1)—C(2)—C(3)	127,73 (11)	H(7)—C(14)—H(8)	109,5
O(1)—C(2)—C(1)	126,28 (11)	O(2)—C(14)—H(9)	109,5
C(3)—C(2)—C(1)	105,99 (10)	H(7)—C(14)—H(9)	109,5
C(4)—C(3)—C(12)	119,94 (12)	H(8)—C(14)—H(9)	109,5
C(4)—C(3)—C(2)	133,11 (12)	C(16)—C(15)—C(20)	118,96 (12)
C(12)—C(3)—C(2)	106,95 (10)	C(16)—C(15)—N(3)	116,06 (12)
C(3)—C(4)—C(5)	117,78 (13)	C(20)—C(15)—N(3)	124,95 (12)
C(3)—C(4)—H(1)	121,1	C(15)—C(16)—C(17)	120,57 (15)
C(5)—C(4)—H(1)	121,1	C(15)—C(16)—H(11)	119,7
C(6)—C(5)—C(4)	122,48 (12)	C(17)—C(16)—H(11)	119,7
C(6)—C(5)—H(2)	118,8	C(18)—C(17)—C(16)	120,43 (16)
C(4)—C(5)—H(2)	118,8	C(18)—C(17)—H(12)	119,8
C(5)—C(6)—C(7)	120,79 (13)	C(16)—C(17)—H(12)	119,8
C(5)—C(6)—H(3)	119,6	C(19)—C(18)—C(17)	119,08 (14)
C(7)—C(6)—H(3)	119,6	C(19)—C(18)—H(13)	120,5
C(12)—C(7)—C(8)	116,35 (12)	C(17)—C(18)—H(13)	120,5
C(12)—C(7)—C(6)	115,95 (13)	C(18)—C(19)—C(20)	121,31 (15)
C(8)—C(7)—C(6)	127,70 (13)	C(18)—C(19)—H(14)	119,3
C(9)—C(8)—C(7)	120,26 (13)	C(20)—C(19)—H(14)	119,3
C(9)—C(8)—H(4)	119,9	C(15)—C(20)—C(19)	119,63 (14)
C(7)—C(8)—H(4)	119,9	C(15)—C(20)—H(15)	120,2
C(8)—C(9)—C(10)	122,86 (13)	C(19)—C(20)—H(15)	120,2
C(8)—C(9)—H(5)	118,6	O(3)—C(21)—H(17)	109,5
C(10)—C(9)—H(5)	118,6	O(3)—C(21)—H(18)	109,5
C(11)—C(10)—C(9)	118,37 (12)	H(17)—C(21)—H(18)	109,5
C(11)—C(10)—H(6)	120,8	O(3)—C(21)—H(19)	109,5
C(9)—C(10)—H(6)	120,8	H(17)—C(21)—H(19)	109,5
C(10)—C(11)—C(12)	118,68 (11)	H(18)—C(21)—H(19)	109,5
C(10)—C(11)—C(1)	135,31 (11)	C(1)—N(1)—N(2)	114,43 (10)
C(12)—C(11)—C(1)	106,01 (10)	C(13)—N(2)—N(1)	110,65 (10)
C(7)—C(12)—C(3)	123,07 (11)	C(13)—N(3)—C(15)	131,20 (11)
C(7)—C(12)—C(11)	123,48 (11)	C(13)—N(3)—H(10)	114,4
C(3)—C(12)—C(11)	113,44 (11)	C(15)—N(3)—H(10)	114,4
N(2)—C(13)—O(2)	118,74 (11)	C(13)—O(2)—C(14)	117,14 (10)

N(2)—C(13)—N(3)	125,46 (11)	C(21)—O(3)—H(16)	109,5
-----------------	-------------	------------------	-------

**Tabela 18:** Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não-hidrogenóides para o composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona, Desvios padrão entre parênteses.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C(1)	0,0260 (5)	0,0240 (6)	0,0226 (5)	-0,0010 (4)	0,0048 (4)	-0,0010 (4)
C(2)	0,0316 (6)	0,0276 (6)	0,0228 (5)	0,0001 (5)	0,0038 (4)	-0,0024 (4)
C(3)	0,0307 (6)	0,0246 (6)	0,0255 (5)	-0,0011 (5)	0,0007 (4)	-0,0028 (4)
C(4)	0,0432 (7)	0,0320 (7)	0,0285 (6)	0,0014 (6)	-0,0026 (5)	-0,0023 (5)
C(5)	0,0421 (7)	0,0325 (7)	0,0361 (7)	0,0018 (6)	-0,0109 (6)	-0,0007 (5)
C(6)	0,0298 (6)	0,0289 (7)	0,0507 (8)	0,0014 (5)	-0,0069 (6)	-0,0018 (6)
C(7)	0,0255 (5)	0,0238 (6)	0,0430 (7)	-0,0026 (5)	0,0015 (5)	-0,0033 (5)
C(8)	0,0273 (6)	0,0374 (8)	0,0539 (8)	0,0023 (5)	0,0120 (6)	-0,0018 (6)
C(9)	0,0336 (7)	0,0449 (9)	0,0450 (7)	0,0031 (6)	0,0173 (6)	0,0007 (6)
C(10)	0,0319 (6)	0,0348 (7)	0,0317 (6)	-0,0004 (5)	0,0105 (5)	0,0017 (5)
C(11)	0,0246 (5)	0,0235 (6)	0,0263 (5)	-0,0025 (4)	0,0049 (4)	-0,0013 (4)
C(12)	0,0259 (5)	0,0200 (6)	0,0299 (5)	-0,0031 (4)	0,0013 (4)	-0,0023 (4)
C(13)	0,0285 (5)	0,0242 (6)	0,0240 (5)	-0,0029 (4)	0,0055 (4)	0,0005 (4)
C(14)	0,0423 (7)	0,0403 (8)	0,0278 (6)	0,0027 (6)	0,0136 (5)	0,0018 (5)
C(15)	0,0233 (5)	0,0275 (6)	0,0350 (6)	-0,0034 (4)	0,0014 (4)	0,0012 (5)
C(16)	0,0331 (7)	0,0616 (11)	0,0466 (8)	0,0099 (7)	0,0140 (6)	0,0178 (7)
C(17)	0,0318 (7)	0,0691 (12)	0,0689 (11)	0,0112 (7)	0,0185 (7)	0,0174 (9)
C(18)	0,0278 (6)	0,0423 (9)	0,0672 (10)	0,0021 (6)	-0,0035 (6)	0,0028 (7)
C(19)	0,0455 (8)	0,0444 (9)	0,0435 (8)	0,0086 (7)	-0,0124 (6)	-0,0045 (7)
C(20)	0,0396 (7)	0,0418 (8)	0,0326 (6)	0,0077 (6)	-0,0017 (5)	-0,0032 (6)
C(21)	0,0725 (12)	0,0578 (11)	0,0621 (11)	0,0104 (10)	0,0327 (10)	0,0040 (9)
N(1)	0,0268 (5)	0,0259 (5)	0,0231 (4)	-0,0009 (4)	0,0048 (3)	-0,0008 (4)
N(2)	0,0268 (5)	0,0281 (5)	0,0227 (4)	-0,0004 (4)	0,0046 (3)	0,0011 (4)
N(3)	0,0258 (5)	0,0380 (6)	0,0256 (5)	0,0035 (4)	0,0045 (4)	0,0047 (4)
O(1)	0,0393 (5)	0,0519 (6)	0,0259 (4)	0,0085 (4)	0,0093 (4)	-0,0016 (4)
O(2)	0,0330 (4)	0,0391 (5)	0,0233 (4)	0,0025 (4)	0,0046 (3)	0,0039 (4)
O(3)	0,0469 (7)	0,0989 (12)	0,0621 (8)	0,0189 (7)	0,0156 (6)	0,0363 (8)

**Tabela 19:** Ligações de hidrogênio do composto (*E*)-2-(2-(metoxi(fenilamino)metil) hidrazono)acenaftilen-1(2H)-ona com a molécula de solvato de cristalização (metanol) ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N(3)—H(10) $\cdots$ O(3)	0,88	2,27	3,1273 (17)	163
O(3)—H(16) $\cdots$ O(1)	0,84	2,06	2,8689 (16)	162
O(3)—H(16) $\cdots$ N(1)	0,84	2,61	3,1467 (16)	123

**Anexo 2:** Tabelas cristalográficas do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

**Tabela 20:** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos ( $U_{eq}$ ) ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

	x	y	Z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
C(1)	-0,1108 (5)	0,1472 (3)	0,52981 (15)	0,0161 (6)
C(2)	-0,2424 (5)	0,1941 (4)	0,47765 (16)	0,0191 (6)
H(1)	-0,3828	0,1581	0,4711	0,023*
C(3)	-0,1756 (5)	0,2902 (4)	0,43564 (16)	0,0194 (7)
H(2)	-0,2698	0,3189	0,4009	0,023*
C(4)	0,0320 (5)	0,3467 (3)	0,44378 (16)	0,0180 (6)
C(5)	0,1659 (5)	0,2993 (3)	0,49594 (16)	0,0190 (6)
H(3)	0,3065	0,3349	0,5029	0,023*
C(6)	0,0953 (5)	0,2022 (3)	0,53686 (15)	0,0185 (6)
H(4)	0,1900	0,1715	0,5711	0,022*
C(7)	0,3100 (6)	0,5006 (4)	0,4111 (2)	0,0293 (8)
H(5)	0,3187	0,5529	0,4510	0,044*
H(6)	0,3358	0,5593	0,3745	0,044*
H(7)	0,4185	0,4297	0,4137	0,044*
C(8)	-0,0528 (6)	0,5042 (4)	0,35623 (18)	0,0243 (7)
H(8)	-0,1163	0,4358	0,3273	0,036*
H(9)	0,0216	0,5708	0,3310	0,036*
H(10)	-0,1663	0,5480	0,3793	0,036*
C(9)	-0,1919 (5)	0,0466 (3)	0,57184 (15)	0,0168 (6)
H(11)	-0,3370	0,0209	0,5629	0,020*
C(10)	-0,0899 (5)	-0,0158 (3)	0,62216 (15)	0,0165 (6)
H(12)	0,0560	0,0047	0,6333	0,020*
C(11)	-0,2021 (5)	-0,1148 (3)	0,65963 (15)	0,0162 (6)
C(12)	-0,0785 (5)	-0,1848 (3)	0,71166 (15)	0,0159 (6)
C(13)	0,1363 (5)	-0,1814 (3)	0,72933 (16)	0,0174 (6)
H(13)	0,2371	-0,1264	0,7091	0,021*
C(14)	0,1913 (5)	-0,2696 (3)	0,78147 (16)	0,0193 (7)
H(14)	0,3334	-0,2810	0,7995	0,023*
C(15)	0,0182 (5)	-0,3356 (3)	0,80267 (16)	0,0180 (6)
H(15)	0,0249	-0,3972	0,8375	0,022*
N(1)	0,0995 (5)	0,4417 (3)	0,40234 (15)	0,0234 (6)
O(1)	-0,3959 (4)	-0,1393 (3)	0,65025 (12)	0,0222 (5)
S(1)	-0,21315 (13)	-0,29492 (9)	0,75921 (4)	0,0189 (2)

**Tabela 21:** Comprimentos de ligação (Å) e ângulo de ligação (°) do composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

Comprimentos de ligação (Å)			
C(1)—C(6)	1,400 (5)	C(8)—H(8)	0,9800
C(1)—C(2)	1,405 (4)	C(8)—H(9)	0,9800
C(1)—C(9)	1,441 (4)	C(8)—H(10)	0,9800
C(2)—C(3)	1,378 (5)	C(9)—C(10)	1,348 (5)
C(2)—H(1)	0,9500	C(9)—H(11)	0,9500
C(3)—C(4)	1,415 (5)	C(10)—C(11)	1,461 (4)
C(3)—H(2)	0,9500	C(10)—H(12)	0,9500
C(4)—N(1)	1,364 (4)	C(11)—O(1)	1,239 (4)
C(4)—C(5)	1,414 (5)	C(11)—C(12)	1,471 (4)
C(5)—C(6)	1,379 (5)	C(12)—C(13)	1,371 (4)
C(5)—H(3)	0,9500	C(12)—S(1)	1,727 (3)
C(6)—H(4)	0,9500	C(13)—C(14)	1,424 (4)
C(7)—N(1)	1,442 (5)	C(13)—H(13)	0,9500
C(7)—H(5)	0,9800	C(14)—C(15)	1,360 (5)
C(7)—H(6)	0,9800	C(14)—H(14)	0,9500
C(7)—H(7)	0,9800	C(15)—S(1)	1,710 (3)
C(8)—N(1)	1,453 (4)	C(15)—H(15)	0,9500

Ângulos de ligação (°)			
C(6)—C(1)—C(2)	116,4 (3)	H(8)—C(8)—H(10)	109,5
C(6)—C(1)—C(9)	124,2 (3)	H(9)—C(8)—H(10)	109,5
C(2)—C(1)—C(9)	119,4 (3)	C(10)—C(9)—C(1)	128,8 (3)
C(3)—C(2)—C(1)	122,5 (3)	C(10)—C(9)—H(11)	115,6
C(3)—C(2)—H(1)	118,8	C(1)—C(9)—H(11)	115,6
C(1)—C(2)—H(1)	118,8	C(9)—C(10)—C(11)	120,5 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	120,6 (3)	C(9)—C(10)—H(12)	119,8
C(2)—C(3)—H(2)	119,7	C(11)—C(10)—H(12)	119,8
C(4)—C(3)—H(2)	119,7	O(1)—C(11)—C(10)	122,8 (3)
N(1)—C(4)—C(5)	121,8 (3)	O(1)—C(11)—C(12)	119,3 (3)
N(1)—C(4)—C(3)	121,0 (3)	C(10)—C(11)—C(12)	117,8 (3)
C(5)—C(4)—C(3)	117,2 (3)	C(13)—C(12)—C(11)	130,6 (3)
C(6)—C(5)—C(4)	120,9 (3)	C(13)—C(12)—S(1)	111,2 (2)
C(6)—C(5)—H(3)	119,6	C(11)—C(12)—S(1)	118,2 (2)
C(4)—C(5)—H(3)	119,6	C(12)—C(13)—C(14)	112,4 (3)
C(5)—C(6)—C(1)	122,3 (3)	C(12)—C(13)—H(13)	123,8
C(5)—C(6)—H(4)	118,8	C(14)—C(13)—H(13)	123,8
C(1)—C(6)—H(4)	118,8	C(15)—C(14)—C(13)	112,6 (3)

N(1)—C(7)—H(5)	109,5	C(15)—C(14)—H(14)	123,7
N(1)—C(7)—H(6)	109,5	C(13)—C(14)—H(14)	123,7
H(5)—C(7)—H(6)	109,5	C(14)—C(15)—S(1)	112,1 (3)
N(1)—C(7)—H(7)	109,5	C(14)—C(15)—H(15)	123,9
H(5)—C(7)—H(7)	109,5	S(1)—C(15)—H(15)	123,9
H(6)—C(7)—H(7)	109,5	C(4)—N(1)—C(7)	121,0 (3)
N(1)—C(8)—H(8)	109,5	C(4)—N(1)—C(8)	120,1 (3)
N(1)—C(8)—H(9)	109,5	C(7)—N(1)—C(8)	117,8 (3)
H(8)—C(8)—H(9)	109,5	C(15)—S(1)—C(12)	91,78 (16)
N(1)—C(8)—H(10)	109,5		
C(6)—C(1)—C(2)—C(3)	-0,7 (5)	O(1)—C(11)—C(12)—C(13)	175,9 (3)
C(9)—C(1)—C(2)—C(3)	179,8 (3)	C(10)—C(11)—C(12)—C(13)	-5,7 (5)
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-0,2 (5)	O(1)—C(11)—C(12)—S(1)	-2,0 (4)
C(2)—C(3)—C(4)—N(1)	179,9 (3)	C(10)—C(11)—C(12)—S(1)	176,4 (2)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	0,6 (5)	C(11)—C(12)—C(13)—C(14)	-177,6 (3)
N(1)—C(4)—C(5)—C(6)	-179,3 (3)	S(1)—C(12)—C(13)—C(14)	0,4 (4)
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-0,1 (5)	C(12)—C(13)—C(14)—C(15)	-1,0 (4)
C(4)—C(5)—C(6)—C(1)	-0,9 (5)	C(13)—C(14)—C(15)—S(1)	1,1 (4)
C(2)—C(1)—C(6)—C(5)	1,3 (5)	C(5)—C(4)—N(1)—C(7)	-1,6 (5)
C(9)—C(1)—C(6)—C(5)	-179,3 (3)	C(3)—C(4)—N(1)—C(7)	179,2 (3)
C(6)—C(1)—C(9)—C(10)	-2,8 (5)	C(5)—C(4)—N(1)—C(8)	-169,6 (3)
C(2)—C(1)—C(9)—C(10)	176,5 (3)	C(3)—C(4)—N(1)—C(8)	11,2 (5)
C(1)—C(9)—C(10)—C(11)	179,3 (3)	C(14)—C(15)—S(1)—C(12)	-0,7 (3)
C(9)—C(10)—C(11)—O(1)	-5,0 (5)	C(13)—C(12)—S(1)—C(15)	0,2 (3)
C(9)—C(10)—C(11)—C(12)	176,7 (3)	C(11)—C(12)—S(1)—C(15)	178,5 (3)

**Tabela 22:** Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não-hidrogenóides para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona, Desvios padrão entre parênteses.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C(1)	0,0194 (15)	0,0147 (14)	0,0143 (14)	0,0030 (12)	0,0016 (11)	-0,0015 (11)
C(2)	0,0165 (14)	0,0212 (16)	0,0195 (15)	0,0023 (12)	0,0002 (12)	-0,0010 (13)
C(3)	0,0189 (15)	0,0220 (16)	0,0170 (15)	0,0049 (13)	-0,0012 (12)	0,0003 (13)
C(4)	0,0226 (16)	0,0156 (15)	0,0161 (15)	0,0039 (12)	0,0031 (12)	-0,0012 (12)
C(5)	0,0205 (15)	0,0167 (15)	0,0195 (15)	-0,0005 (12)	-0,0009 (12)	-0,0016 (12)
C(6)	0,0217 (16)	0,0181 (15)	0,0153 (14)	0,0024 (13)	-0,0026 (12)	-0,0011 (12)
C(7)	0,0284 (19)	0,0274 (19)	0,032 (2)	-0,0020 (16)	0,0027 (15)	0,0075 (16)
C(8)	0,0297 (18)	0,0204 (16)	0,0226 (17)	0,0052 (14)	-0,0006 (14)	0,0057 (14)
C(9)	0,0190 (15)	0,0162 (14)	0,0154 (14)	0,0016 (12)	0,0026 (11)	-0,0033 (12)
C(10)	0,0171 (14)	0,0166 (15)	0,0158 (14)	-0,0031 (12)	0,0013 (11)	-0,0026 (12)
C(11)	0,0186 (15)	0,0155 (14)	0,0147 (14)	0,0003 (12)	0,0028 (11)	-0,0016 (12)
C(12)	0,0173 (14)	0,0153 (14)	0,0154 (14)	-0,0016 (12)	0,0028 (11)	-0,0020 (11)
C(13)	0,0167 (14)	0,0169 (15)	0,0185 (15)	-0,0026 (12)	0,0001 (11)	0,0020 (12)
C(14)	0,0177 (15)	0,0198 (16)	0,0203 (15)	-0,0025 (12)	0,0006 (12)	0,0042 (13)
C(15)	0,0185 (15)	0,0195 (15)	0,0158 (14)	-0,0010 (12)	0,0007 (12)	0,0008 (12)
N(1)	0,0274 (16)	0,0214 (15)	0,0213 (14)	0,0010 (12)	-0,0014 (12)	0,0062 (12)
O(1)	0,0145 (11)	0,0255 (13)	0,0264 (13)	-0,0025 (10)	-0,0017 (9)	0,0034 (10)
S(1)	0,0139 (4)	0,0218 (4)	0,0212 (4)	-0,0024 (3)	0,0028 (3)	0,0038 (3)

**Tabela 23:** Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares fortes para o composto (*E*)-3-(4-(dimetilamino)fenil)-1-(tiofeno-2-il)prop-2-en-1-ona

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C(13)—H(13)⋯O(1) <sup>i</sup>	0,95	2,66	3,452 (4)	142
C(14)—H(14)⋯S(1) <sup>i</sup>	0,95	3,00	3,778 (3)	140
C(15)—H(15)⋯O(1) <sup>ii</sup>	0,95	2,57	3,292 (4)	133

## 11. ARTIGOS PUBLICADOS





IUCrData

ISSN 2414-3146

4-Phenyl-1-[(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-3-ylidene]hydrazinecarbothioamideGabriela Porto de Oliveira,<sup>a</sup> Leandro Bresolin,<sup>a\*</sup> Vanessa Senna Nogueira,<sup>a</sup> Priscila Jussiane Zambiasi<sup>b</sup> and Adriano Bof de Oliveira<sup>c</sup><sup>a</sup>Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, <sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima s/n, Campus Universitário, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil, and <sup>c</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon s/n, Campus Universitário, 49100-000 São Cristóvão-SE, Brazil. \*Correspondence e-mail: leandro\_bresolin@yahoo.com.br

Received 12 October 2016

Accepted 27 October 2016

Edited by I. Brito, University of Antofagasta, Chile

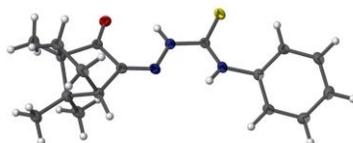
Keywords: crystal structure; camphor derivative; herringbone packing motif; chiral thiosemicarbazone derivative.

CCDC reference: 1512001

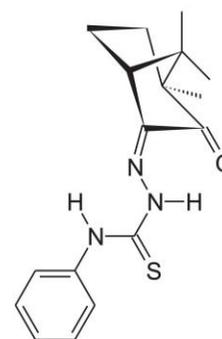
Structural data: full structural data are available from iucrdata.iucr.org

In the title compound, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS [common nomenclature: (*R*)-camphor 4-phenylthiosemicarbazone], the N—N—C—(S)—N fragment deviates slightly from planarity, with a maximum deviation of 0.0259 (12) Å for the hydrazinic N atom, and makes an angle of 29.55 (0)° with the aromatic ring. The molecular structure is stabilized by an intramolecular N—H⋯O hydrogen bond and a short N—H⋯N interaction with graph-set motifs *S*(6) and *S*(5), respectively. In the crystal, the centrosymmetric arrangement of the molecules resembles a herringbone packing motif along [001]. As a result of the steric effects of the camphor entity, an apolar organic periphery and the intramolecular nature of the hydrogen bonds, neither strong nor relevant intermolecular interactions are observed.

## 3D view



## Chemical scheme



## Structure description

As part of our study of the structural chemistry of camphor-thiosemicarbazone derivatives (Nogueira *et al.* 2015), we report herein the crystal structure of *R*-camphor-4-phenylthiosemicarbazone (Fig. 1). The molecule is not planar due to the camphor entity. The N1—N2—C11(=S1)—N3 fragment is almost planar with the maximum deviation being 0.0259 (12) Å for N2, and makes a dihedral angle of 29.55 (8)° with the aromatic ring. Two intramolecular interactions N3—H22⋯N1 with graph-set motif *S*(5), and N22—H21⋯O1 with graph-set motif *S*(6) rings] are the outstanding features of the structure (Fig. 1 and Table 1). The *R*-camphor entity contributes two chiral centres to the molecule