

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos – EQA
Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental –
PPGQTA



Tese de Doutorado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE LIGANTES
ISATINAS-MONO-HALOGENADAS DERIVADOS DE
TIOSEMICARBAZONAS E HIDRAZONAS E COMPLEXOS DE
NÍQUEL(II) E ZINCO(II)**

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Rio Grande, RS, Brasil

2016

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE LIGANTES ISATINAS-
MONO-HALOGENADAS DERIVADOS DE TIOSSEMICARBAZONAS E
HIDRAZONAS E COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) E ZINCO(II)**

Por

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, área de concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa Carratú Gervini

Rio Grande, RS, Brasil

2016

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos – EQA
Programa de Pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental –
PPGQTA

A comissão examinada, abaixo assinada, aprova a tese:

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE LIGANTES ISATINAS-
MONO-HALOGENADAS DERIVADOS DE TIOSSEMICARBAZONAS E
HIDRAZONAS E COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) E ZINCO(II)**

Elaborada por

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Vanessa Carratú Gervini - FURG
(Orientadora - Presidente)

Prof. Dr. Leandro Bresolin - FURG

Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira - UFS

Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes
Vicenti - FURG

Prof^a. Dr^a. Aline Joana Rolina
Wohlmuth Alves dos Santos - UFPel

Rio Grande, 15 de agosto de 2016

DEDICATÓRIA

Dedico e agradeço aos grandes amores da minha vida:

*Meus pais, **Wilson e Vilma**, que são os meus guerreiros... Os meus heróis. Se cheguei até aqui, foi porque eu tive em quem me espelhar. Agradeço-lhes pela vida, pelo amor, pela confiança e por serem o “meu porto seguro”. Amo vocês!*

*Meu amor, esposo, companheiro, parceiro, amigo e grande incentivador (talvez o maior incentivador que alguém possa ter), **Diego**. Agradeço pela paciência, por sempre estares ao meu lado em todos os momentos, por me fazeres acreditar que eu posso e que eu sempre devo seguir em frente. Por mais que eu tente, talvez não haja palavras que consigam explicar minha gratidão. Te amo “lua da minha vida”!*

*Minha filha **Maria Clara**, minha razão de viver e a razão pela qual eu levanto todos os dias e busco um mundo melhor, ou pelo menos, o “nosso mundo melhor”. Muito obrigada por existires princesa e por me fazer acreditar que uma pessoa pode ter a capacidade de viver com seu coração fora do peito. Te amo da maneira mais pura e verdadeira!*

Obrigada meus amores... Essa conquista também é de vocês!

“Tudo vale a pena, quando a alma não é pequena”.
- Fernando Pessoa -

AGRADECIMENTOS

A Deus e N. Sr^a. da Conceição, por guiarem os meus passos e iluminarem meu caminho em todos os momentos da minha vida.

À minha querida orientadora, Prof^a. Dr^a. Vanessa Gervini, que não mediu esforços para que esse trabalho desse certo. Agradeço pelos ensinamentos, pela confiança depositada em mim, pela amizade e pelas conversas descontraídas. Saiba que te tenho como um espelho profissional a ser seguido e que minha gratidão será eterna.

Ao Prof. Dr. Leandro Bresolin, pelo incrível profissional que é, pela ajuda, pelos ensinamentos, pelas ótimas histórias contadas no laboratório e pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Juliano Vicenti, pela paciência e disponibilidade, pelos ensinamentos acerca da cristalografia e pela participação e contribuição no exame de qualificação. Ah! Obrigada também, pelas sessões de estímulo e incentivo.

Ao Prof. Dr. Adriano Oliveira, por ser sempre tão prestativo conosco e pelas fundamentais e essenciais contribuições ao longo desse trabalho e no exame de qualificação.

À Prof^a. Dr^a. Aline Joana dos Santos, pela disposição em aceitar compor a banca de defesa.

Aos meus queridos IC's, Jecika (para o orgulho da sua doutoranda, hoje mestranda e como todo o mérito), Vitor, Fabrício, Lis e Roberta, que foram imprescindíveis para a realização desse trabalho. Um muito obrigada não será suficiente para agradecer a vocês por tudo o que fizeram, mas quero que saibam que vocês foram (e são) incríveis!

À minha amiga querida Carol, pela amizade consolidada ao logo desses dez anos. Nossa amizade me mostrou que a química não serve somente para enlouquecer as pessoas e sim, para fazermos amigos que certamente levaremos para o resto da vida, a fim de dividirmos nossas angústias e nossas conquistas. Muito obrigada por tudo amiga!

À Bruna, a amiga mais chorona e de coração puro que o LCSI me proporcionou conhecer. Muito obrigada pela amizade que só se fortalece a cada dia e por estares sempre presente, não medindo esforços para ajudar. És uma pessoa muito especial e estarás sempre no meu coração.

Aos colegas e amigos, Mônica, Valéria, Katlen, Daniel, Bianca, Leo e Gabi, bem como a todos os IC's do LCSI que tive o prazer de conviver. Muito obrigada por dividirem comigo momentos de muitas alegrias, descontração, ensinamentos, dúvidas compartilhadas e sanadas.

À Rosane, pela ajuda, paciência e disponibilidade em ajudar quando eu sempre precisei.

À FURG e ao LCSI pela oportunidade e estrutura disponibilizada para a realização desse trabalho.

Aos professores do PPGQTA pelos ensinamentos compartilhados ao longo desse processo.

À UFSM, pela análise de difração de raios X em monocristal de três ligantes e um complexo, bem como pela ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

À UFSC, pela análise de difração de raios X em monocristal de um ligante e um complexo.

À UFRGS, pela análise elementar (CHN).

À CAPES, pelo suporte financeiro fornecido ao longo desse período de doutorado.

A todos, o meu **MUITO OBRIGADA!**

“Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes”.

- Albert Einstein -

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE LIGANTES ISATINAS-MONO-HALOGENADAS DERIVADOS DE TIOSSEMICARBAZONAS E HIDRAZONAS E COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) E ZINCO(II)

Autora: Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Carratú Gervini

Rio Grande, 15 de agosto de 2016

Esse trabalho traz a síntese e determinação da estrutura cristalina/molecular dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC, 5-I-HIsaTSC e 5-Cl-HIsaPhHDZ, e dos complexos $[\text{Ni}(5\text{-F-HIsaTSC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Zn}(5\text{-F-HIsaTSC})_2] \cdot \text{DMF}$, onde foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e difração de raios X em monocristal. A espectroscopia na região do IV confirma a obtenção dos ligantes através da presença da banda C=N. A análise de UV-Vis evidencia a presença de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligante, atribuídas as insaturações nas moléculas dos ligantes. As análises de RMN de ^1H e ^{13}C mostram a influência dos substituintes halogenados na quinta posição do anel aromático. As estruturas cristalinas/moleculares dos ligantes mostram que o ligante 5-Cl-HIsaTSC cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,029$ e $wR_2=0,084$ e para todos os dados $R_1=0,311$ e $wR_2=0,080$. A cela unitária ($a=5,260(5)\text{Å}$, $b=15,396(10)\text{Å}$, $c=13,215(9)\text{Å}$, $\beta=96,53(2)^\circ$) tem $Z=4$, com a presença de interações de hidrogênio intermoleculares, formadas por N-H...O, N-H...S e N-H...Cl, havendo a formação de uma rede supramolecular, bem como a presença de interações intramoleculares N-H...O e N-H...N. O ligante 5-F-HIsaTSC cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,049$ e $wR_2=0,140$ e para todos os dados $R_1=0,087$ e $wR_2=0,117$. A cela unitária ($a=4,7151(1)\text{Å}$, $b=15,4517(4)\text{Å}$, $c=13,9645(4)\text{Å}$, $\beta=93,921(2)^\circ$) tem $Z=4$, com a presença de interações de hidrogênio intermoleculares, formadas por N-H...O, N-H...S e N-H...F, havendo a formação de uma rede supramolecular, bem como a presença de interações intramoleculares N-H...O. O ligante 5-I-HIsaTSC cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $C2/c$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,028$ e $wR_2=0,062$ e para todos os dados $R_1=0,0340$ e $wR_2=0,060$. A cela unitária ($a=33,765(5)\text{Å}$, $b=4,4569(5)\text{Å}$, $c=19,977(3)\text{Å}$, $\beta=123,100(4)^\circ$) tem $Z=8$, com a presença de interações de hidrogênio intermoleculares, formadas por N-H...O e N-H...S, havendo a formação de uma rede supramolecular, bem como a presença de interações intramoleculares N-H...O e N-H...N. O ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ cristaliza no sistema triclinico e pertence ao grupo espacial $P-1$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,035$ e $wR_2=0,104$ e para todos os dados $R_1=0,0460$ e $wR_2=0,0985$. A cela unitária ($a=6,8759(4)\text{Å}$, $b=8,2563(5)\text{Å}$, $c=12,0403(7)\text{Å}$, $\alpha=109,156(2)^\circ$, $\beta=96,53(2)^\circ$, $\gamma=91,485(2)^\circ$) tem $Z=2$, com a presença de interações de hidrogênio intermoleculares, formadas por N-H...O e N-H...Cl, havendo a formação de uma rede supramolecular, bem como a presença de interações intramoleculares N-H...O. O complexo de Ni(II), apresenta sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P-1$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,039$ e $wR_2=0,088$. A cela unitária ($a=7,6139(3)\text{Å}$, $b=8,3662(3)\text{Å}$, $c=18,2422(8)\text{Å}$, $\alpha=92,658^\circ$, $\beta=98,289^\circ$, $\gamma=114,132^\circ$) tem $Z=2$, com a presença de interações de hidrogênio via N-H...O, N-H...S, O-H...N e O-H...S, formando uma rede supramolecular. Além disso, o ligante coordena-se ao metal de forma aniônica e tridentada, via N,O,S-doador, formando um complexo com NC=6 e geometria octaédrica distorcida. O complexo de Zn(II), apresenta sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $I4_1/a$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,035$ e $wR_2=0,104$. A cela unitária ($a=b=26,495(4)\text{Å}$, $c=14,684(2)\text{Å}$) tem $Z=16$, com a presença de interações de hidrogênio intermoleculares via N-H...O, N-H...S e N-H...F, formando uma rede supramolecular. O ligante coordena-se ao metal de forma aniônica e tridentada, via N,O,S-doador, formando um complexo com NC=6 e geometria octaédrica distorcida.

Palavras chaves: isatina-tiossemicarbazona; isatina-hidrazona; estrutura cristalina/molecular; complexos.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE MONOHALOGENATED-ISATIN LIGANDS DERIVATIVES OF THE THIOSEMICARBAZONES AND HYDRAZONE AND NICKEL(II) AND ZINC(II) COMPLEXES

Author: Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Advisor: Phd. Vanessa Carratú Gervini

Rio Grande, August 15th, 2016

This work shows the synthesis and determination of the crystal/molecular structure of the 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC, 5-HIsaTSC and 5-Cl-HIsaPhHDZ ligands, and $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{DMF}$ complexes. They were characterized by spectroscopy in the infrared region (IR) and ultraviolet-visible region (UV-Vis), nuclear magnetic resonance (NMR) ^1H and ^{13}C and X-ray diffraction crystallography. Spectroscopy in the IR region confirms obtaining of the ligands by the appearance of the band C=N. UV-Vis analysis shows the presence of intraligand transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ attributed to the unsaturations present in the molecules of the ligands. The ^1H and ^{13}C NMR analysis, it shows the influence halogen substituents in the fifth position of the aromatic ring. The ligands crystal/molecular structures show that the 5-Cl-HIsaTSC ligand crystallizes in the monoclinic system and belongs to the space group $P2_1/n$, with final disagreement indices for $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0.029$ and $wR_2=0.084$, and for all $R_1=0.311$ and $wR_2=0.080$. The unit cell ($a=5.260(5)\text{\AA}$, $b=15.396(10)\text{\AA}$, $c=13.215(9)\text{\AA}$, $\beta=96.53(2)^\circ$) shows $Z=4$, the presence of intermolecular hydrogen interactions, formed by N-H \cdots O, N-H \cdots S and N-H \cdots Cl with the formation of a supramolecular network as well as the presence of intramolecular interactions via the N-H \cdots O and N-H \cdots N. The 5-F-HIsaTSC ligand crystallizes in the monoclinic system and belongs to the space group $P2_1/n$, with final disagreement ratio for $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0.049$ and $wR_2=0.140$ and for all data $R_1=0.087$ and $wR_2=0.117$. The unit cell ($a=4.7151(1)\text{\AA}$, $b=15.4517(4)\text{\AA}$, $c=13.9645(4)\text{\AA}$, $\beta=93.921(2)^\circ$) shows $Z=4$, the presence of intermolecular hydrogen interactions, formed by N-H \cdots O, N, N-H \cdots S and N-H \cdots F with the formation of a supramolecular network as well as the presence of intramolecular interactions via the N-H \cdots O. The 5-I-HIsaTSC ligand crystallizes in the monoclinic system and belongs to the space group $C2/c$, with final disagreement ratio for the data $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0.028$ and $wR_2=0.062$ and for all data $R_1=0.0340$ and $wR_2=0.060$. The unit cell ($a=33.765(5)\text{\AA}$, $b=4.4569(5)\text{\AA}$, $c=19.977(3)\text{\AA}$, $\beta=123.100(4)^\circ$) shows $Z=8$, the presence of intermolecular hydrogen interactions, formed by N-H \cdots O and N-H \cdots S, with the formation of a supramolecular network as well as the presence of interactions via the intramolecular N-H \cdots O and N-H \cdots N. The 5-Cl-HIsaPhHDZ ligand crystallizes in the triclinic system and belongs to the space group $P-1$ with disagreement indices for $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0.035$ and $wR_2=0.104$ and for all data $R_1=0.0460$ and $wR_2=0.0985$. The unit cell ($a=6.8759(4)\text{\AA}$, $b=8.2563(5)\text{\AA}$, $c=12.0403(7)\text{\AA}$, $\alpha=109.156(2)^\circ$, $\beta=96.53(2)^\circ$, $\gamma=91.485(2)^\circ$) shows $Z=2$, the presence of intermolecular hydrogen interactions, formed by N-H \cdots O and N-H \cdots Cl, with the formation of a supramolecular network as well as the presence of intramolecular interactions via the N-H \cdots O. The complex Ni(II), shows triclinic crystal system and space group $P-1$, presenting final disagreement rates for the data $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0.039$ and $wR_2=0.088$. The unit cell ($a=7.6139(3)\text{\AA}$, $b=8.3662(3)\text{\AA}$, $c=18.2422(8)\text{\AA}$, $\alpha=92.658^\circ$, $\beta=98.289^\circ$, $\gamma=114.132^\circ$) shows $Z=2$, the presence of interactions via hydrogen on the N-H \cdots O, N-H \cdots S, O-H \cdots N and O-H \cdots S forming a supramolecular network. In addition, the ligand is coordinated to the metal and anion in a pronged manner via N,O,S-donor by forming a complex with CN=6 and distorted octahedral geometry. The Zn(II) complex, shows the tetragonal crystal system and space group $I4_1/a$, presenting final disagreement rates for the data $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0.035$ and $wR_2=0.104$. The unit cell ($a=b=26.495(4)\text{\AA}$, $c=14.684(2)\text{\AA}$) shows $Z=16$, with the presence of intermolecular interactions via hydrogen the N-H \cdots O, N-H \cdots S and N-H \cdots F forming a supramolecular network. The ligand is coordinated to the metal and anionic pronged shape via N,O,S-donor, forming a complex with CN=6 and distorted octahedral geometry.

Keywords: isatin-thiosemicarbazone; isatin-hydrazone; crystal/molecular structure; complexes.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF – dimetilformamida

THF – tetrahidrofurano

DMSO-d⁶ – dimetilsulfóxido deuterado

cm⁻¹ – número de onda

ν – estiramento

ϵ – coeficiente de absorvidade molar

TCLM – transferência de carga ligante-metal

λ – comprimento de onda

δ – deslocamento químico

ppm – partes por milhão

a b c – eixos cristalográficos

$\alpha \beta \gamma$ – ângulos cristalográficos

R_1 – índice de discordância

wR – índice de discordância ponderado

Z – número de fórmulas elementares por cela

Å – ângstrom

° – grau

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da isatina (1- <i>H</i> -indol-2,3-diona)	23
Figura 2: Estrutura do sunitinibe (Sutent®)	23
Figura 3: Coordenação de tiossemicarbazonas através do nitrogênio imínico e enxofre (esq.) e através de nitrogênio azometínico e enxofre (dir.).....	26
Figura 4: Composto isatina com comprovada propriedade antimicrobiana	31
Figura 5: Composto isatina com comprovada atividade anticonvulsante.....	31
Figura 6: Estrutura genérica de uma hidrazona	32
Figura 7: Classificação dos centros ativos das hidrazonas	33
Figura 8: Estrutura da isoniazida (a) e molécula derivada INH hidrazona com atividade antituberculosa (b).....	34
Figura 9: Composto hidrazona com comprovada propriedade antimicrobiana	35
Figura 10: Estrutura do complexo <i>bis</i> (benzoil-hidrazonato)-2,6-diacetilpiridinaníquel(II)	35
Figura 11: Estrutura genérica de uma tiossemicarbazona	36
Figura 12: Arranjo estrutural das tiossemicarbazonas.....	38
Figura 13: Formas tautoméricas da tiossemicarbazona	38
Figura 14: Modos de coordenação das tiossemicarbazonas.....	39
Figura 15: Estrutura do composto 4-acetamido-benzaldeído-tiossemicarbazona.....	40
Figura 16: Estrutura do composto 3-aminopiridina-2-carboxaldeído-tiossemicarbazona	40
Figura 17 : Estrutura cristalina do composto isatina-3-toluisulfono-hidrazona formada por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares	41
Figura 18: Estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-fenil-hidrazona formada por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares	42
Figura 19: Estrutura molecular do composto (<i>Z</i>)-2-(2-isopropil-5-metilfenoxi)- <i>N</i> -(2-oxoindolin-3-ilideno)aceto-hidrazida evidenciando as interações de hidrogênio intramoleculares	43
Figura 20: Empacotamento cristalino do composto (<i>Z</i>)-2-(2-isopropil-5-metilfenoxi)- <i>N</i> -(2-oxoindolin-3-ilideno)aceto-hidrazida evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares	43
Figura 21: Estrutura cristalina do composto isonicotinoil-hidrazona de 3-(<i>N</i> -metil)isatina	44

Figura 22: Estrutura cristalina do composto 2-tiofenocarbonil-hidrazona de 3-(<i>N</i> -metil)isatina	44
Figura 23: Estrutura cristalina do composto 2,3-dihidro-1 <i>H</i> -indol-2,3-diona-3-isonicotinoil-hidrazona	45
Figura 24: Empacotamento cristalino do composto isatina-3-benzil-hidrazona	46
Figura 25: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona, formado por interações N–H...S, N–H...O e N–H...Br	47
Figura 26: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona, evidenciando as interações π – π vistas ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i>	47
Figura 27: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-feniltiossemicarbazona, formado por interações intramoleculares N–H...N e N–H...O e interações intermoleculares N–H...O.....	48
Figura 28: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-feniltiossemicarbazona visto ao longo do eixo <i>c</i> , evidenciando as interações π – π (vistas ao longo do eixo <i>a</i>)	48
Figura 29: Estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-etiltiossemicarbazona, evidenciando a interação de hidrogênio intramolecular N3–H1N3...O1	49
Figura 30: Empacotamento cristalino do composto 5-flúor-isatina-3-etiltiossemicarbazona visto ao longo do eixo <i>a</i> , evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares N1–H1...O1 ⁱ e N4–H1...S1 ⁱⁱ	49
Figura 31: Estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona, mostrando as três moléculas independentes	50
Figura 32: Empacotamento cristalino do composto 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares..	51
Figura 33: Empacotamento cristalino do composto 5-nitro-isatina-3-tiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intra e intermoleculares.....	51
Figura 34: Estrutura cristalina do composto 5-cloro-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intramoleculares N3–H...O1 e C11–H...S1	52
Figura 35: Empacotamento cristalino do composto 5-cloro-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares..	53
Figura 36: Estrutura cristalina do composto 5-metil-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intramoleculares N3–H...O1 e C11–H...S1	53
Figura 37: Empacotamento cristalino do composto 5-nitro-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares..	54
Figura 38: Estrutura cristalina do composto isatina-3-feniltiossemicarbazona, formada por interações de hidrogênio intermoleculares.....	54

Figura 39: Estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante 5-metil-isatina-3-feniltiossemicarbazona	56
Figura 40: Estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona	57
Figura 41: Empacotamento cristalino do complexo de Ni(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona, visto ao longo do eixo <i>a</i> , evidenciando as ligações de hidrogênio.....	57
Figura 42: Estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante 5-metil-isatina-3-tiossemicarbazona.....	58
Figura 43: Estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante 5-F-isatina-3-feniltiossemicarbazona	59
Figura 44: Estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona	60
Figura 45: Dímero do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona formado a partir das ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas.....	61
Figura 46: Estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-hexametiliminiltiossemicarbazona.....	62
Figura 47: Definição de parâmetros geométricos para uma ligação de hidrogênio, onde 1= θ e 2 = Φ	63
Figura 48: Tipos de ligações de hidrogênio.....	64
Figura 49: Espectro eletromagnético (escala em nm)	74
Figura 50: Espectro de IV para o ligante 5-Cl-HIsaTSC, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}	75
Figura 51: Espectro de IV para o ligante 5-F-HIsaTSC, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}	76
Figura 52: Espectro de IV para o ligante 5-I-HIsaTSC, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}	76
Figura 53: Espectro de IV para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}	80
Figura 54: Espectro de IV para o complexo $[\text{Ni}(5\text{-F-IsaTSC})_2]$, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}	82
Figura 55: Espectro de IV para o complexo $[\text{Zn}(5\text{-F-IsaTSC})_2]$, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}	84
Figura 56: Processo de excitação dos elétrons.....	86
Figura 57: Níveis de energia e transições	87
Figura 58: Sobreposição dos espectros de UV-Vis para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC.....	88

Figura 59: Espectro de UV-Vis para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ.....	90
Figura 60: Sobreposição dos espectros de UV-Vis para o ligante 5-F-HIsaTSC e o complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂].....	92
Figura 61: Sobreposição dos espectros de UV-Vis para o ligante 5-F-HIsaTSC e o complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂].....	93
Figura 62: Esquema de numeração para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC.....	95
Figura 63: Espectro de RMN de ¹ H para o ligante 5-Cl-HIsaTSC.....	96
Figura 64: Espectro de RMN de ¹ H para o ligante 5-F-HIsaTSC.....	97
Figura 65: Espectro de RMN de ¹ H para o ligante 5-I-HIsaTSC.....	97
Figura 66: Espectro de RMN de ¹ H ampliado para o ligante 5-F-HIsaTSC, abrangendo a região de 6,90 a 7,70 ppm.....	100
Figura 67: Espectro de RMN de ¹³ C para o ligante 5-Cl-HIsaTSC.....	102
Figura 68: Espectro de RMN de ¹³ C para o ligante 5-F-HIsaTSC.....	102
Figura 69: Espectro de RMN de ¹³ C para o ligante 5-I-HIsaTSC.....	103
Figura 70: Espectro de RMN de ¹³ C ampliado para o ligante 5-F-HIsaTSC, abrangendo a região de 108 a 122 ppm.....	105
Figura 71: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-Cl-HIsaTSC, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%.....	108
Figura 72: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC, vista ao longo do eixo <i>a</i>	110
Figura 73: Projeção das interações de hidrogênio intramoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC.....	111
Figura 74: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC visto ao longo do eixo <i>a</i>	111
Figura 75: Projeção da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC, vista ao longo do eixo <i>b</i> , evidenciando o empacotamento cristalino formado através de interações π - π	112
Figura 76: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-F-HIsaTSC, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%.....	114
Figura 77: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC, vista ao longo do eixo <i>b</i>	115
Figura 78: Projeção da interação de hidrogênio intramolecular presente na estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC.....	116
Figura 79: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC.....	117

- Figura 80: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC, vista ao longo do eixo *a* 117
- Figura 81: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-I-HIsaTSC, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%..... 119
- Figura 82: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC, vista ao longo do eixo *b*..... 121
- Figura 83: Projeção das interações de hidrogênio intramoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC 122
- Figura 84: Interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC..... 122
- Figura 85: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC, vista ao longo do eixo *b* 123
- Figura 86: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%..... 125
- Figura 87: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, vista ao longo do eixo *a* 126
- Figura 88: Projeção da interação de hidrogênio intramolecular da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ 127
- Figura 89: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ 128
- Figura 90: Interações intermoleculares (tracejado amarelo) entre o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ e a enzima topoisomerase II α 129
- Figura 91: Projeção das interações $\pi \cdots \pi$ presentes na estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, formadas por C7 \cdots C7ⁱⁱⁱ visto ao longo do eixo *a*..... 129
- Figura 92: Projeção das interações $\pi \cdots \pi$ presentes na estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, formadas por C13 \cdots C6^{iv} visto ao longo do eixo *a*..... 130
- Figura 93: Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂] \cdot H₂O, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%..... 132
- Figura 94: Esfera de coordenação para o íon Ni(II) [Ni(5-F-IsaTSC)₂] \cdot H₂O..... 133
- Figura 95: Projeção das interações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂] \cdot H₂O..... 135
- Figura 96: Projeção das interações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂] \cdot H₂O, visto ao longo do eixo *c*.... 136
- Figura 97: Projeção das interações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂] \cdot H₂O, visto ao longo do eixo *b* ... 136
- Figura 98: Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂] \cdot DMF, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%.... 138
- Figura 99: Esfera de coordenação para o íon Zn(II) [Zn(5-F-IsaTSC)₂] \cdot DMF 140

- Figura 100: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por $\text{N}(14)\text{--H}(14)\cdots\text{S}(11)^{\text{iii}}$ e $\text{N}(24)\text{--H}(24)\cdots\text{O}(21)^{\text{vi}}$ 142
- Figura 101: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por $\text{C}(25)\text{--H}(25)\cdots\text{O}(11)^{\text{vii}}$ 142
- Figura 102: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por $\text{C}(28)\text{--H}(28)\cdots\text{F}(21)^{\text{iv}}$ e $\text{N}(21)\text{--H}(21)\cdots\text{F}(21)^{\text{iv}}$ 143
- Figura 103: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por $\text{C}(22\text{S})\text{--H}(22\text{S})\cdots\text{S}(21)$ e $\text{C}(21\text{S})\text{--H}(21\text{E})\cdots\text{F}(11)^{\text{viii}}$ 144
- Figura 104: Projeção da rede supramolecular formada por interações de hidrogênio da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, visto ao longo do eixo c 144
- Figura 105: Projeção da rede cristalina, formada por interações de hidrogênio da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, visto ao longo do eixo c 145
- Figura 106: Monocristais formados do ligante 5-F-IsoTSC, complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsoTSC})_2]\cdot\text{DMF}$ 158

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Formação de uma hidrazona e/ou tiossemicarbazona	24
Esquema 2: Oxidação do índigo por ácidos nítrico e crômico	28
Esquema 3: Método de formação da isatina	30
Esquema 4: Método de formação de uma hidrazona	33
Esquema 5: Mecanismo de formação de tiossemicarbazonas	37
Esquema 6: Síntese dos ligantes 5-Cl-HIIsaTSC, 5-F-HIIsa-TSC e 5-I-HIIsaTSC	69
Esquema 7: Síntese do ligante 5-Cl-isatina-HIIsaPhHDZ	71
Esquema 8: Síntese do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IIsaTSC})_2]$	72
Esquema 9: Síntese do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IIsaTSC})_2]$	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados correspondentes à coloração, PF e rendimentos dos ligantes sintetizados.....	69
Tabela 2: Dados obtidos através da análise CHN para os ligantes sintetizados	70
Tabela 3: Comparação entre as bandas observadas para os espectros de IV dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, e compostos semelhantes encontrados na literatura	77
Tabela 4: Comparação entre as bandas observadas para o espectro de IV do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ e compostos semelhantes encontrados na literatura	80
Tabela 5: Comparação das bandas obtidas para o espectro de IV de $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$	82
Tabela 6: Comparação das bandas obtidas para o espectro de IV de $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$	85
Tabela 7: Dados obtidos através da técnica de UV-Vis para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	89
Tabela 8: Dados obtidos através da técnica de UV-Vis para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	90
Tabela 9: Comparação dos dados obtidos pelos espectros de UV-Vis do ligante 5-F-HIsaTSC e do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$	92
Tabela 10: Comparação dos dados obtidos pelos espectros de UV-Vis do ligante 5-F-HIsaTSC e do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$	94
Tabela 11: Dados obtidos através espectros de RMN de ^1H para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	101
Tabela 12: Dados obtidos através espectros de RMN de ^{13}C para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	105
Tabela 13: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC	107
Tabela 14: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o ligante 5-Cl-HIsaTSC	109
Tabela 15: Interações de hidrogênio (Å e $^\circ$) para o ligante 5-Cl-HIsaTSC.....	110
Tabela 16: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC	113
Tabela 17: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o ligante 5-F-HIsaTSC	114
Tabela 18: Interações de hidrogênio (Å e $^\circ$) para o ligante 5-F-HIsaTSC	115

Tabela 19: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC	118
Tabela 20: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o ligante 5-Cl-HIsaTSC	120
Tabela 21: Interações de hidrogênio (Å e °) para o ligante 5-I-HIsaTSC	121
Tabela 22: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	124
Tabela 23: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	125
Tabela 24: Interações de hidrogênio (Å e °) para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	127
Tabela 25: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂].H ₂ O	131
Tabela 26: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂].H ₂ O	134
Tabela 27: Interações de hidrogênio (Å e °) para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂].H ₂ O	134
Tabela 28: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂].DMF	138
Tabela 29: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂].DMF	140
Tabela 30: Interações de hidrogênio (Å e °) para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂].DMF	141

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	27
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	28
3.1. Isatinas.....	28
3.2. Hidrazonas	32
3.3. Tiossemicarbazonas.....	36
3.4. Compostos derivados de isatinas e hidrazonas.....	41
3.5. Compostos derivados de isatinas e tiossemicarbazonas.....	46
3.6. Níquel.....	55
3.6.1. Complexos de Ni(II) com derivados isatina-tiossemicarbazona.....	55
3.7. Zinco	58
3.7.1. Complexos de Zn(II) com derivados isatina-tiossemicarbazona.....	59
3.8. Ligações de hidrogênio	62
4. MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1. Reagentes.....	65
4.2. Solventes	65
4.3. Ponto de fusão	66
4.4. Análise elementar (CHN).....	66
4.5. Espectroscopia na região do infravermelho.....	66
4.6. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	66
4.7. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C	67
4.8. Difração de raios X em monocristal.....	67
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	69
5.1. Síntese dos ligantes 5-Cl-isatina-3-tiossemicarbazona (5-Cl-HIsaTSC), 5-F-isatina-3-tiossemicarbazona (5-F-HIsaTSC) e 5-I-isatina-3-tiossemicarbazona (5-I-HIsaTSC).....	69
5.1.1. Processo de cristalização dos ligantes.....	70
5.2. Síntese do ligante 5-Cl-isatina-3-fenil-hidrazona (5-Cl-HIsaPhHDZ).....	71
5.2.1. Processo de cristalização do ligante	71

5.3. Síntese do complexo de Ni(II) com o ligante 5-F-isatina-3-tiossemicarbazona [Ni(5-F-IsaTSC) ₂]	72
5.4. Síntese do complexo de Zn(II) com o ligante 5-F-isatina-3-tiossemicarbazona [Zn(5-F-IsaTSC) ₂]	73
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	74
6.1.1. Espectroscopia na região do IV para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	75
6.1.2. Espectroscopia na região do IV para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	79
6.1.3. Espectroscopia na região do IV para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂]	81
6.1.4. Espectroscopia na região do IV para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂]	84
6.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	86
6.2.1. Espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	87
6.2.2. Espectroscopia na região do UV-Vis para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	90
6.2.3. Espectroscopia na região do UV-vis para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂]	91
6.2.4. Espectroscopia na região do UV-Vis para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂]	93
6.3. Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C	94
6.3.1. Análise de RMN de ¹ H para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	95
6.3.2. Análise de RMN de ¹³ C para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC	101
6.4. Difração de raios X em monocristal	106
6.4.1. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-Cl-HIsaTSC	107
6.4.2. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-F-HIsaTSC	112
6.4.3. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-I-HIsaTSC	118
6.4.4. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ	123
6.4.5. Análise de difração de raios X em monocristal para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC) ₂].H ₂ O	130
6.4.6. Análise de difração de raios X em monocristal para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC) ₂].DMF	137

7. CONCLUSÕES.....	146
7.1. Perspectivas futuras.....	148
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
9. ANEXOS.....	157
Anexo A: Procedimentos experimentais.....	157
Anexo B: Tabelas cristalográficas do ligante 5-Cl-HIlsaTSC.....	159
Anexo C: Tabelas cristalográficas do ligante 5-F-HIlsaTSC.....	161
Anexo D: Tabelas cristalográficas do ligante 5-I-HIlsaTSC.....	163
Anexo E: Tabelas cristalográficas do ligante 5-Cl-HIlsaPhHDZ.....	165
Anexo F: Tabelas cristalográficas do complexo [Ni(5-F-HIlsaTSC) ₂ ·H ₂ O].....	168
Anexo G: Tabelas cristalográficas do complexo [Zn(5-F-HIlsaTSC) ₂]·DMF.....	172
Anexo H: Artigo 2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide, publicado na revista Acta Crystallographica (2014).....	178
Anexo I: Artigo 2-(5-Iodo-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide including na unknown solvate, publicado na revista Acta Crystallographica (2014).....	179
Anexo J: Artigo Crystal structure of (Z)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide, publicado na revista Acta Crystallographica (2015).....	180
Anexo K: Artigo (3E)-5-Chloro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1H-indol-2(3H)-one, publicado na revista IUCrData (2016).....	181
Anexo L: Produção durante o período de doutorado.....	182

1. INTRODUÇÃO

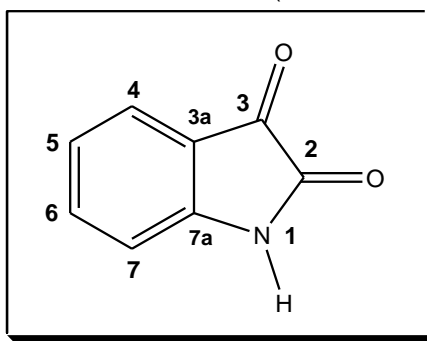
Os compostos de coordenação estão presentes na maioria dos processos químicos que envolvem espécies inorgânicas em temperaturas não muito elevadas. Dessa forma, em fenômenos vitais, como a respiração, em muitos processos industriais presentes no cotidiano e em um amplo número de experimentos laboratoriais, sempre estão presentes processos ou produtos relacionados à química de coordenação (Oliveira, O. A., 2009).

A química de coordenação é aplicada a todos os compostos que encerram em seu interior, núcleos metálicos. Assim, qualquer composto que apresente elementos metálicos em sua estrutura está enquadrado na química de coordenação, mesmo que tenha diferentes funções, conotações ou interesses (Toma, H. E., *et al.*, 2002).

Sendo assim, um composto de coordenação (ou complexo) é definido como um átomo metálico ou íon central rodeado com um conjunto de ligantes. Um ligante (ou base de Lewis) doa elétrons para o átomo ou íon central (ácido de Lewis) a fim de formar uma ligação (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

Com base na química de coordenação, esse trabalho concentra-se no estudo sintético e estrutural de compostos derivados de isatinas, hidrazonas e tiossemicarbazonas, uma vez que tais compostos são extensivamente estudados devido às suas potencialidades químicas, estruturais e biológicas.

As isatinas (1*H*-indol-2,3-diona) (Figura 1) são moléculas endógenas, presentes em humanos e mamíferos, que exibem diversos perfis farmacológicos. Além disso, são também consideradas substratos sinteticamente versáteis que podem ser usados para preparar uma grande variedade de compostos heterocíclicos, tais como indóis e quinolinas, bem como podem ser usados como matéria-prima para a síntese de fármacos (Jarrahpour, A., *et al.*, 2007).

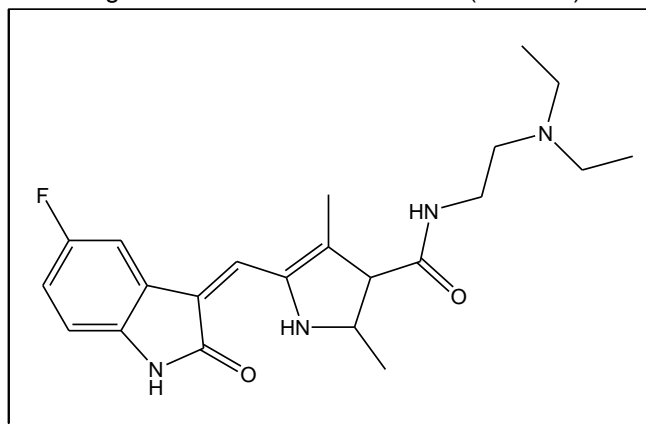
Figura 1: Estrutura da isatina (1-*H*-indol-2,3-diona)

Fonte: Adaptado de Roas, M. S. L., *et al.*, 2013

Na forma de bases de Schiff, as isatinas também têm sido muito utilizadas como ligantes para a complexação de metais, uma vez que com a presença da função imina em sua estrutura, há a capacidade de coordenação a um íon metálico, com a possibilidade de formação de anéis quelato (Jarrahpour, A., *et al.*, 2007).

As isatinas são muito conhecidas por apresentarem diversas potencialidades já estabelecidas e extensivamente estudadas, dentre as quais, destacam-se: propriedades antitumorais, antivirais, antibacterianas, antituberculose, dentre outras. A aprovação do sunitinibe (Sutent®) (Figura 2) pelo FDA para o tratamento de carcinoma renal avançado e tumores do estroma gastrointestinal, estabeleceu a isatina como um agente potencialmente útil para o desenvolvimento de drogas anti-câncer (Karthikeyan, C., *et al.*, 2013).

Figura 2: Estrutura do sunitinibe (Sutent®)

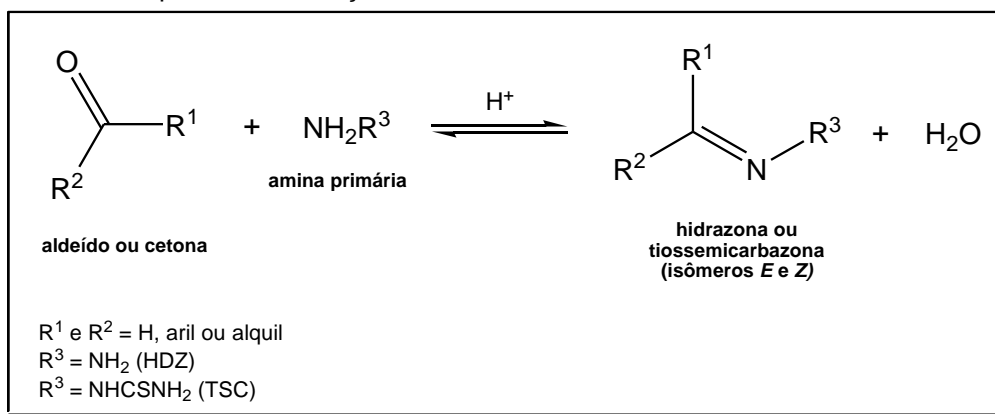


Fonte: Adaptado de Karthikeyan, C., *et al.*, 2013

Outras classes de compostos muito estudadas e que constantemente atraem o interesse de pesquisadores são as hidrazonas e tiossemicarbazonas. Tais compostos são derivados de bases de Schiff e normalmente são focos de estudos devido às suas potencialidades biológicas, bem como versatilidade sintética e estrutural.

As hidrazonas e tiossemicarbazonas são formadas pela reação quimiosseletiva entre um aldeído e/ou cetona com uma amina primária e são caracterizadas pela formação da ligação C=N (Esquema 1). O mecanismo que envolve a formação dessa ligação é semelhante ao da formação de uma imina, sendo que o mesmo ocorre de forma rápida em pH entre 4-5 e o produto formado pode se dar como uma mistura de isômeros *E* e *Z*, além da liberação de água como subproduto (Solomons T. W. e Fryhle, C. B., 2013).

Esquema 1: Formação de uma hidrazona e/ou tiossemicarbazona



Fonte: Adaptado de Solomons T. W. e Fryhle, C. B., 2013

As hidrazonas formam uma classe de bastante interesse, uma vez que são usadas como intermediários em sínteses, como grupos funcionais em carbonilas metálicas, em compostos orgânicos e, em particular, como ligantes. Exibem atividades biológicas no tratamento frente a várias doenças, tais como a tuberculose, sendo esta atividade atribuída à formação de complexos quelatos estáveis com metais de transição que catalisam processos fisiológicos (Monfared, H. H., *et al.*, 2007). Além disso, há relatos de hidrazonas com propriedades antibacterianas, antifúngicas, anticonvulsivantes, anti-inflamatória e anti-HIV (Murukan, B. e Mohanan, K., 2007).

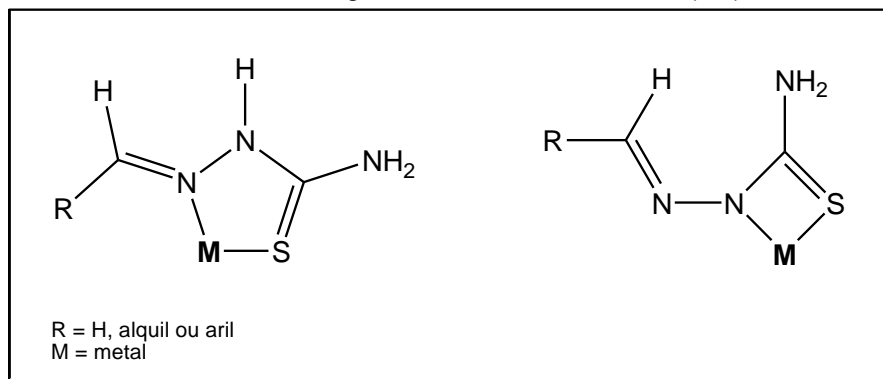
Como ligantes, as hidrazonas são reconhecidas por serem bastante versáteis quanto à capacidade de coordenação, pois são flexíveis e podem atuar como ligantes na forma neutra ou aniônica. No entanto, o comportamento de coordenação das hidrazonas depende do pH do meio, da natureza dos substituintes e também da posição do grupo hidrazona em relação a outras porções da molécula (Adegoke, O. A., 2011 e Murukan, B. e Mohanan, K., 2007).

As tiossemicarbazonas apresentam um considerável interesse na química de complexos metálicos, principalmente devido a importância biológica. Assim como as hidrazonas, são compostos que exibem comportamento versátil, uma vez que podem coordenar-se aos íons metálicos na forma neutra ou na forma aniônica (Prabhakaran, R., *et al.*, 2008).

A coordenação através do nitrogênio imínico e do átomo de enxofre, forma anéis de cinco membros. Já a coordenação via enxofre e nitrogênio azometínico forma anéis de quatro membros, sendo estes pouco estáveis (Figura 3). Além disso, as tiossemicarbazonas são conhecidas como ligantes N,S doadores, mas a incorporação de um terceiro átomo de potencial doador aumenta a versatilidade e flexibilidade no comportamento de coordenação (Prabhakaran, R., *et al.*, 2008).

Além disso, tem-se encontrado aplicação para compostos tiossemicarbazonas no desenvolvimento de medicamentos para o tratamento de distúrbios do sistema nervoso central, de infecção bacteriana, bem como agentes analgésicos e antialérgicos. As tiossemicarbazonas também são intermediários para a síntese de produtos farmacêuticos e materiais bioativos, sendo assim, extensivamente utilizados no campo da química medicinal. Ao longo dos anos, as tiossemicarbazonas têm demonstrado uma vasta gama de atividade biológica, tais como antimicrobiana, antitumoral, antituberculose e antiviral (Tada, R., Chavda, N. e Shah, M. K., 2011).

Figura 3: Coordenação de tiossemicarbazonas através do nitrogênio imínico e enxofre (esq.) e através de nitrogênio azometínico e enxofre (dir.)



Fonte: Aadaptado de Prabhakaran, R., *et al.*, 2008

Dentro do contexto da química de coordenação, tendo em vista a importância química, estrutural e biológica de compostos derivados de isatinas, hidrazonas e tiossemicarbazonas, o presente trabalho apresenta uma discussão da química estrutural de quatro ligantes, sendo três deles derivados de isatinas-mono-halogenadas-tiossemicarbazonas e um derivado de isatina-mono-halogenada-hidrazona, além de dois complexos [sendo um de Ni(II) e outro de Zn(II)], derivados do mesmo ligante isatina-mono-halogenada-tiossemicarbazona. Essa discussão estrutural se baseia na caracterização espectroscópica na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , bem como na difração de raios X em monocristal.

2. OBJETIVOS

Diante da importância do estudo de compostos derivados de isatinas, tiossemicarbazonas e hidrazonas, este trabalho visa contribuir com a química de coordenação de íons Ni(II) e Zn(II), usando ligantes hidrazonas e tiossemicarbazonas derivados de isatinas mono-halogenadas.

Sendo assim, destacam-se como objetivos específicos:

- I. Síntese de três ligantes derivados de isatinas-mono-halogenadas-tiossemicarbazona;
- II. Síntese de um ligante derivado de isatina-mono-halogenada-hidrazona;
- III. Caracterização espectroscópica nas regiões do infravermelho, ultravioleta-visível e análise de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para os ligantes;
- IV. Síntese de complexos inéditos de Ni(II) e de Zn(II) derivados de uma isatina-mono-halogenada-tiossemicarbazona;
- V. Caracterização espectroscópica nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível para complexos;
- VI. Elucidação estrutural dos ligantes e complexos sintetizados através da técnica de difração de raios X em monocristal;
- VII. Avaliação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares nas estruturas elucidadas por difração de raios X em monocristal.

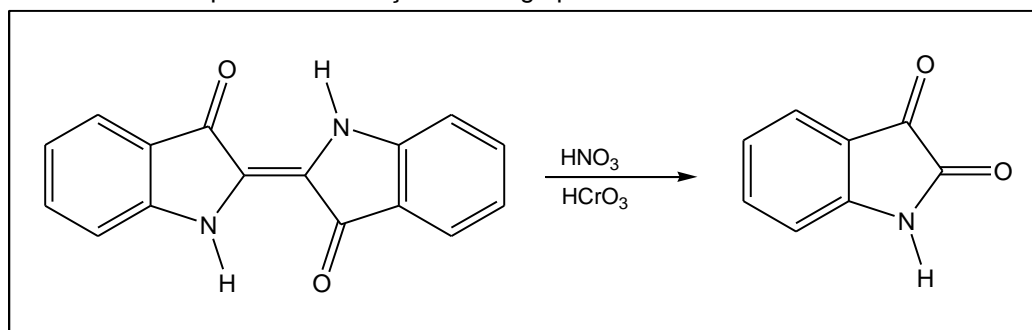
3. REFERENCIAL TEÓRICO

Diante da evidente importância biológica, diversidade estrutural, conformacional e da química de coordenação dos compostos contendo isatinas, hidrazonas e tiossemicarbazonas, esse trabalho, que discute o estudo estrutural e espectroscópico de compostos inéditos com essas características, traz neste referencial teórico alguns dados da literatura, de estruturas que possam servir de referência para os parâmetros estruturais a serem discutidos, bem como alguns detalhes quanto às estratégias de síntese, mecanismos e uso clínico de alguns compostos semelhantes aos obtidos.

3.1. Isatinas

A isatina (Figura 1), quimicamente conhecida como 1-*H*-indol-2,3-diona, é um composto endógeno, que pode ser encontrado em diferentes regiões do cérebro e em fluidos corporais de seres humanos, bem como em plantas do gênero *Isatis* (Chen, G. *et al.*, 2011; da Silva, B. N. M. *et al.*, 2010; Mathur.G. and Nain, S., 2014 e Pandeya, S. N. *et al.*, 2005). Foi investigada pela primeira vez por Erdman e Laurent em 1841, como um produto da oxidação do índigo por ácidos nítrico e crômico (Esquema 2) (Mathur.G. and Nain, S., 2014).

Esquema 2: Oxidação do índigo por ácidos nítrico e crômico



Fonte: Adaptado de Mathur.G. and Nain, S., 2014

Por sua vez, a isatina é uma molécula que apresenta em sua estrutura um núcleo indólico e uma versatilidade sintética, que permite a utilização

desses compostos como matéria-prima para a obtenção de substâncias bioativas, como fármacos (da Silva, B. N. M. *et al.*, 2010; Rosas, M. S. L., *et al.*, 2013 e Chaudhary, D. K., *et al.*, 2013). Além disso, pode ser usada para preparar uma grande variedade de compostos heterocíclicos, como compostos indóis e quinolinas (Chaudhary, D. K., *et al.*, 2013).

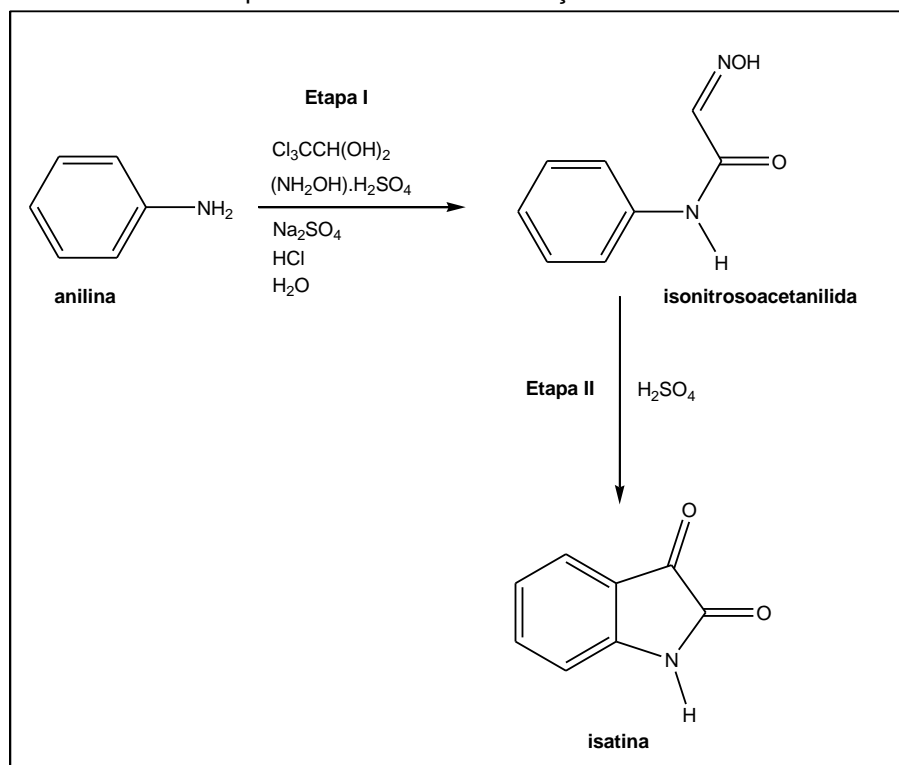
Substâncias bioativas que apresentam em sua estrutura núcleo indólico podem ser destacadas como moléculas promissoras, especificamente para o tratamento do câncer. Tais substâncias agem como inibidores de diferentes enzimas quinases, particularmente a quinase específica para as proteínas serina/treonina e para tirosina (Rosas, M. S. L., *et al.*, 2013).

A versatilidade sintética das isatinas dá origem a um grande interesse por esses compostos, não só no que diz respeito às propriedades biológicas que vem sendo constantemente relatadas, mas também devido aos seus aspectos estruturais. Essas moléculas vêm sendo bastante utilizadas em síntese orgânica, devido às possibilidades de modificação estrutural (da Silva, B. N. M. *et al.*, 2010).

Na estrutura da isatina (Figura 1), pode ser observado um anel indol, bem como um anel aromático passível de reações de substituição eletrofílica aromática nas posições C-5 e C-7, duas carbonilas com distintas reatividades, uma cetônica (C-3) e outra amídica (C-2). Além disso, observa-se ainda um grupamento N-H capaz de sofrer reações de alquilação e acilação (da Silva, B. N. M. *et al.*, 2010 e Rosas, M. S. L., *et al.*, 2013).

O método de Sandmeyer (Esquema 3) é o método mais utilizado para a obtenção de isatinas e seus derivados. Nesse método, a anilina ou anilina substituída (Etapa I) reage com hidrato de cloral e sulfato de hidroxilamina (ou outro sal de hidroxilamina), em presença de uma solução saturada de sulfato de sódio para formar a isonitrosoacetanilida. Após, a isonitrosoacetanilida sofre ciclização em meio a ácido sulfúrico concentrado, para formar a respectiva isatina (Etapa II) (da Silva, B. N. M. *et al.*, 2010; da Silva, J. F. M.; Garden, S. J. and Pinto, A. C., 2001 e Mathur.G. and Nain, S., 2014).

Esquema 3: Método de formação da isatina



Fonte: Adaptado de da Silva, *et al.*, 2010

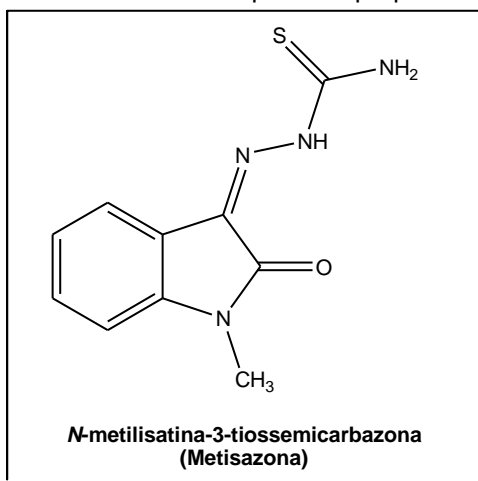
Por ser um composto endógeno encontrado em humanos, os efeitos da isatina têm sido estudados em uma gama de sistemas. Algumas propriedades biológicas desse composto apresentam uma série de ações no cérebro, uma vez que é um derivado metabólico da adrenalina, além de apresentarem proteção contra certos tipos de infecções (Pandeya, S. N., *et al.*, 2005; Kaynak, F. B.; Özbey, S. and Karali, N., 2013 e Zhou, Y. *et al.*, 2013).

Além disso, são encontrados muitos compostos envolvendo derivados de isatinas com diferentes potencialidades biológicas. Já foram relatados estudos de compostos derivados de isatinas com propriedades anticonvulsante, antimicrobiana, anticâncer, antituberculose, dentre outras (Pandeya, S. N., *et al.*, 2005; Davidovich, P., *et al.*, 2014; Bajroliya, S., *et al.*, 2014 e Mironova, E. V., *et al.*, 2015).

A *N*-metilisatina-3-tiossemicarbazona (metisazona) [Figura 4] foi um dos primeiros compostos antivirais utilizados clinicamente (Karali, N., 2002), apresentando eficácia contra o vírus da varíola (Pandeya, S. N., *et al.*, 2005). Há ainda, algumas isatinas derivadas de tiossemicarbazonas (Figura 5) que

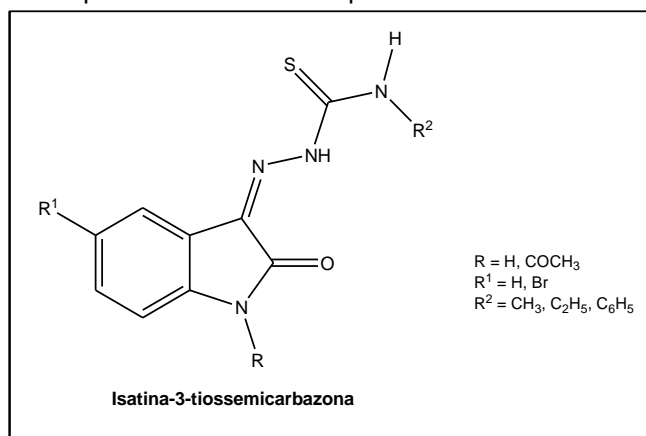
foram sintetizadas e apresentaram atividade anticonvulsivante em testes preliminares.

Figura 4: Composto isatina com comprovada propriedade antimicrobiana



Fonte: Adaptado de Pandeya, S. N., *et al.*, 2005

Figura 5: Composto isatina com comprovada atividade anticonvulsante



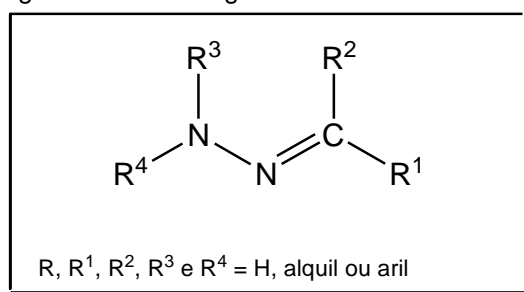
Fonte: Adaptado de Pandeya, S. N., *et al.*, 2005

A investigação da relação estrutura-atividade em derivados isatina, mostra que a halogenação na quinta posição do anel aromático se torna eficaz para o aumento acentuado nas potencialidades contra várias bactérias, fungos e vírus (Karali, N. *et al.*, 2007). Além disso, no que diz respeito à sua estrutura molecular, a isatina pode servir como uma estrutura promissora no ramo da engenharia de cristais líquidos ou de cristal para a construção de estruturas supramoleculares por conta da sua notável capacidade de formação de ligação doadora/aceptora de hidrogênio (Mironova, E. V., *et al.*, 2015).

3.2. Hidrazonas

As hidrazonas (Figura 6) fazem parte de uma classe de compostos que são extensivamente estudados, devido às suas características estruturais, químicas e biológicas (Naskar, S., *et al.*, 2007; Kim, Y. H., *et al.*, 2012 e Chitrapiya, N., *et al.*, 2008). A química desses compostos têm recebido atenção constante em diversas áreas, que vão desde a síntese orgânica e química medicinal à química de coordenação e supramolecular (Vrodoljak, V., *et al.*, 2015).

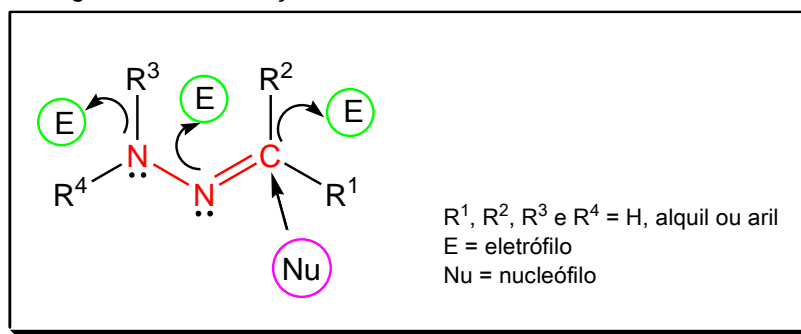
Figura 6: Estrutura genérica de uma hidrazona



Compostos hidrazonas contêm dois átomos de nitrogênios ligados, de natureza diferente, e uma ligação dupla C=N, que é conjugada com um par de elétrons isolados do átomo de nitrogênio (Figura 7). Estes fragmentos estruturais são os principais responsáveis pelas propriedades físicas e químicas das hidrazonas (Belskaya, *et al.*, 2010).

Ambos os átomos de nitrogênio do grupo hidrazona são nucleófilos, embora o nitrogênio do tipo amina seja mais reativo. O átomo de carbono do grupo hidrazona tem tanto caráter nucleofílico, quanto e eletrofílico. Sendo assim, devido a capacidade para reagir com reagentes nucleofílicos e eletrofílicos, hidrazonas são largamente utilizadas na síntese orgânica, especialmente para a preparação de compostos heterocíclicos (Belskaya, *et al.*, 2010).

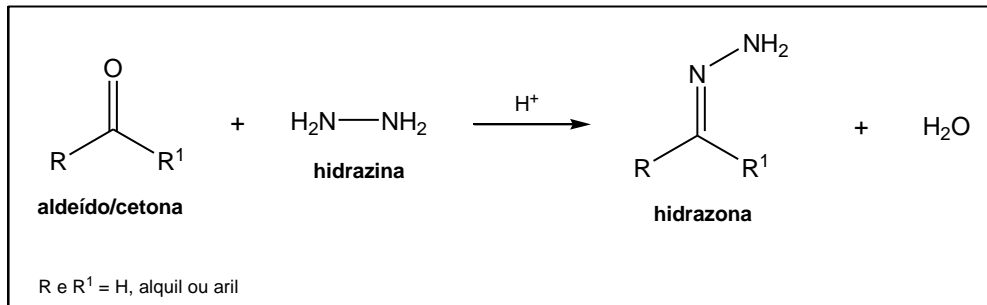
Figura 7: Classificação dos centros ativos das hidrazonas



Fonte: Adaptado de Belskaya, *et al.*, 2010

O esquema de formação das hidrazonas envolve a reação quimiosseletiva entre aldeídos ou cetonas com hidrazina, seguida pela eliminação de água, conforme mostra o Esquema 4. Além disso, são classificadas como bases de Schiff, uma vez que apresentam em sua estrutura, uma ligação dupla carbono-nitrogênio (Chitrapiya, N., *et al.*, 2008 e Reddy, K. K., *et al.*, 2015).

Esquema 4: Método de formação de uma hidrazona



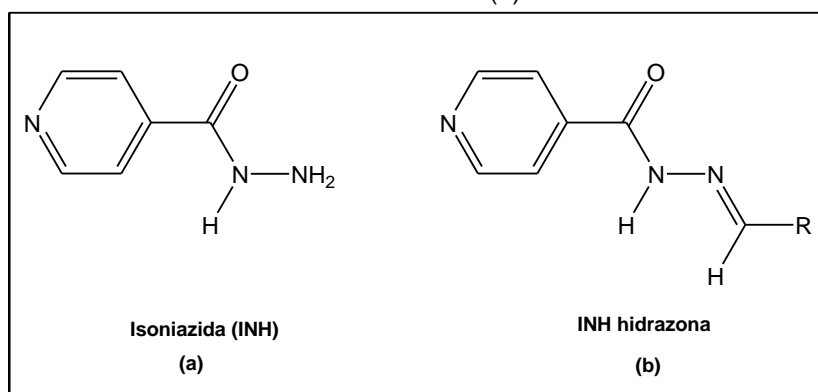
Fonte: Adaptado de Solomons T. W. e Fryhle, C. B., 2013

Hidrazonas são compostos reconhecidos por serem bastante versáteis quanto à capacidade de coordenação com diferentes metais, pois são flexíveis, possuem possibilidade de tautomerismo, além de atuarem como ligantes na forma neutra ou até mesmo aniônica (Raj, B. N. B., *et al.*, 2008 e Zaky, R. R., *et al.*, 2012). São compostos, que frequentemente, apresentam em suas estruturas, ligações de hidrogênio e configurações de empacotamento que ocasionalmente dão origem a propriedades ópticas (Zaky, R. R., *et al.*, 2012 e Devipriya, S., *et al.*, 2013).

Além da importância quanto a versatilidade química, hidrazonas apresentam grande interesse devido as suas propriedades biológicas que vêm sendo bastante investigadas na literatura. De acordo com esta, pode-se citar moléculas com atividade antituberculose, anticonvulsivante, anti-inflamatória, antimicrobiana, dentre muitas outras já investigadas e estudadas (Govindasami, T., *et al.*, 2011; Moharebi, R. M., *et al.*, 2011; Sathyadevi, P., *et al.*, 2012 e Rollas, S. and Küçükgülzel, Ş. G., 2007).

Hidrazonas sintetizadas a partir da reação entre isoniazida e aldeídos ou cetonas (Figura 8), apresentaram atividade inibitória em ratos infectados com várias cepas de *M. tuberculosis*. Além disso, apresentaram menor toxicidade que a isoniazida livre (Rollas, S. and Küçükgülzel, Ş. G., 2007).

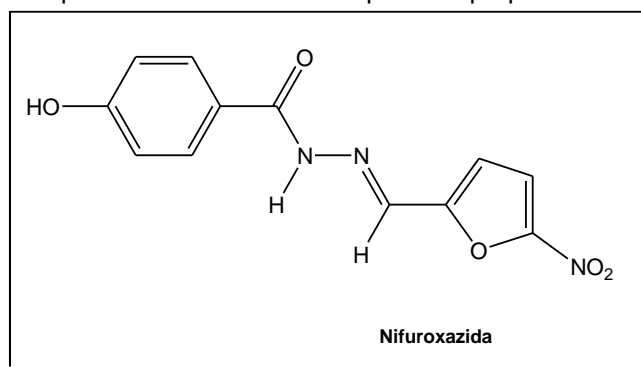
Figura 8: Estrutura da isoniazida (a) e molécula derivada INH hidrazona com atividade antituberculosa (b)



Fonte: Adaptado de Rollas, S. and Küçükgülzel, Ş. G., 2007

Nifuroxazida (Figura 9) e alguns análogos foram sintetizados variando o substituinte na posição *p* do anel benzênico e o heteroátomo do anel heterocíclico. Esses compostos foram avaliados quanto a sua atividade antimicrobiana contra *S. aureus* ATCC 25923 e mostraram-se ativos com uma concentração de 0,16-63,00 µg/mL (Rollas, S. and Küçükgülzel, Ş. G., 2007).

Figura 9: Composto hidrazona com comprovada propriedade antimicrobial

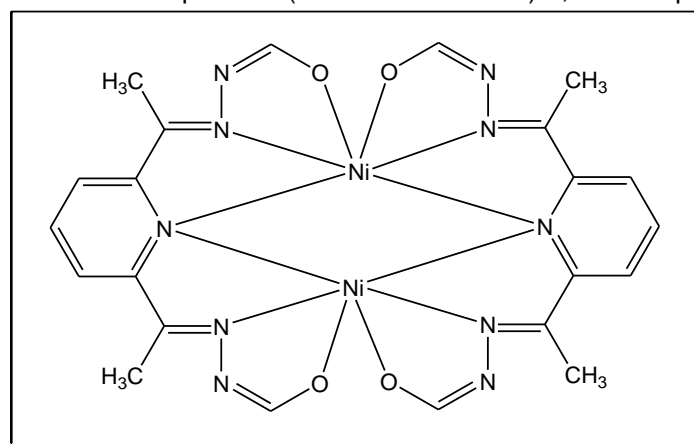


Fonte: Adaptado de Rollas, S. and Küçükgülzel, Ş. G., 2007

Como dito anteriormente, alguns compostos derivados de hidrazonas exibem atividades fisiológicas e biológicas no tratamento frente a várias doenças, tais como a já citada tuberculose e doença causada por acúmulo de ferro, por exemplo. Algumas propriedades são atribuídas à formação de complexos quelatos estáveis com metais de transição que catalisam processos fisiológicos (Bikas, R., *et al.*, 2012; Souza, M. V. N., *et al.*, 2005 e Bottari, B., *et al.*, 2001).

A Figura 10 mostra a estrutura do complexo *bis*(benzoil-hidrazonato)-2,6-diacetilpiridinaníquel(II) que foi sintetizado por Bottari e colaboradores em 2001. Esse complexo de níquel mostrou-se bastante potente contra o *M. tuberculosis*, apresentando uma concentração mínima inibitória (MIC) de 0,025 µg/mL.

Figura 10: Estrutura do complexo *bis*(benzoil-hidrazonato)-2,6-diacetilpiridinaníquel(II)



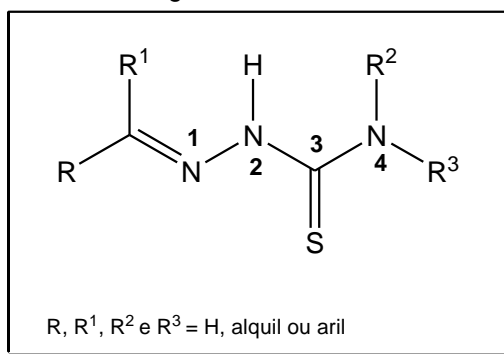
Fonte: Adaptado de Souza, M. V. N., *et al.*, 2005

Várias propriedades importantes de hidrazonas, juntamente com suas aplicações na medicina levaram a um aumento de interesse em suas características de complexação com íons metálicos de transição. Sendo assim, a formação de complexos metálicos desempenha um papel importante para melhorar a sua atividade biológica e de seus derivados (Sathyadevi, P., *et al.*, 2012).

3.3. Tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas (Figura 11) constituem uma importante classe de ligantes N,S-doadores, em particular para íons metálicos de transição, devido a ampla capacidade de complexação e possibilidade de atuarem como ligantes quelantes (Priyarega, S., *et al.*, 2011; Alomar, K., *et al.*, 2013 e Lobana, T. S., *et al.*, 2009). Esses compostos são normalmente obtidos pela reação de condensação quimiosseletiva de tiossemicarbazidas com aldeídos e/ou cetonas (Li, M. X., *et al.*, 2010 e Tenório, R. T., *et al.*, 2005).

Figura 11: Estrutura genérica de uma tiossemicarbazona



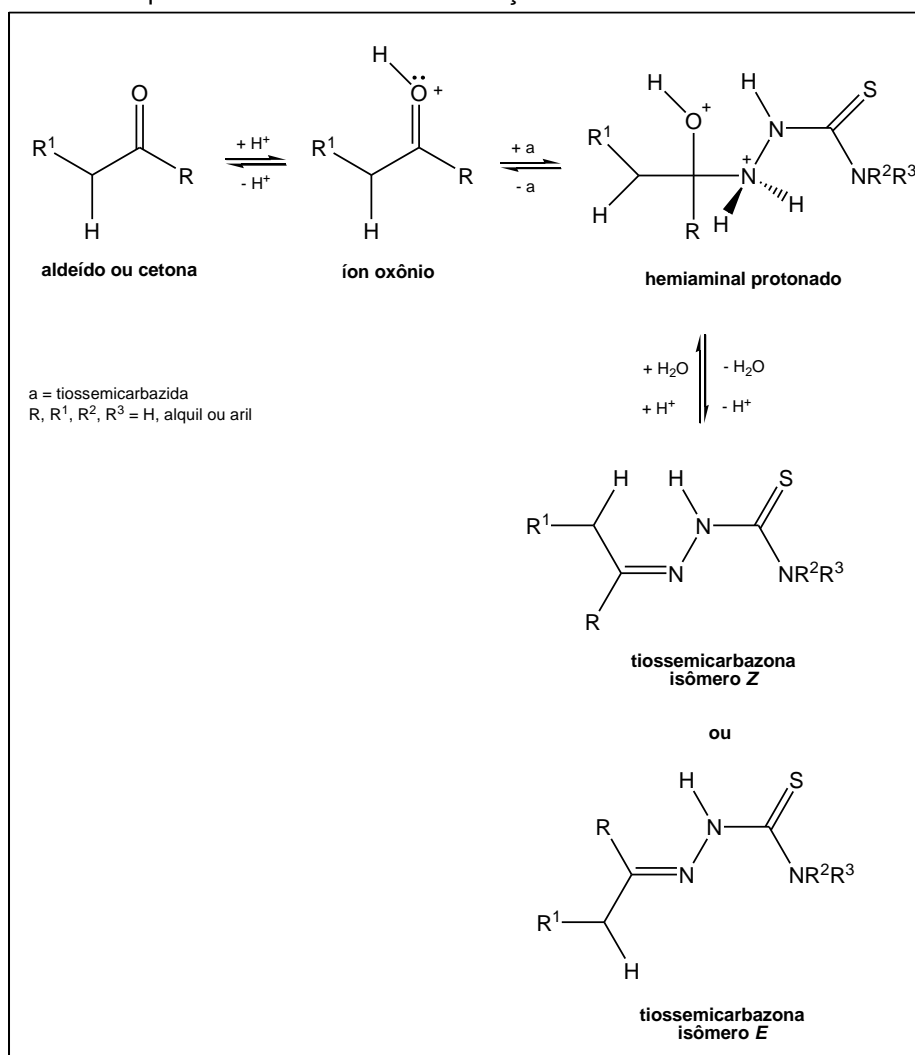
Fonte: Adaptado de Tenório, R. P., *et al.*, 2005

O mecanismo de reação que envolve a formação de uma tiossemicarbazona (Esquema 5) assemelha-se ao de formação de iminas. O mesmo inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila para formação do intermediário íon oxônio, seguido pelo ataque nucleofílico do nitrogênio N(1) da tiossemicarbazida para formar o intermediário hemiaminal protonado. Este

perde uma molécula de água e, após neutralização, a tiossemicarbazona é então formada (Tenório, R. P., *et al.*, 2005).

As tiossemicarbazonas são geralmente obtidas como misturas de isômeros *E* e *Z* no estado sólido. Já em solução, há isomerização da configuração *Z* para *E* devido a sua maior estabilidade termodinâmica. Como regra geral, tiossemicarbazonas derivadas de aldeídos tendem a formar preferencialmente isômeros *E*, enquanto que nas tiossemicarbazonas derivadas de cetonas assimétricas, a proporção entre *E* e *Z* irá depender dos substituintes ligados à carbonila (Tenório, R. P., *et al.*, 2005).

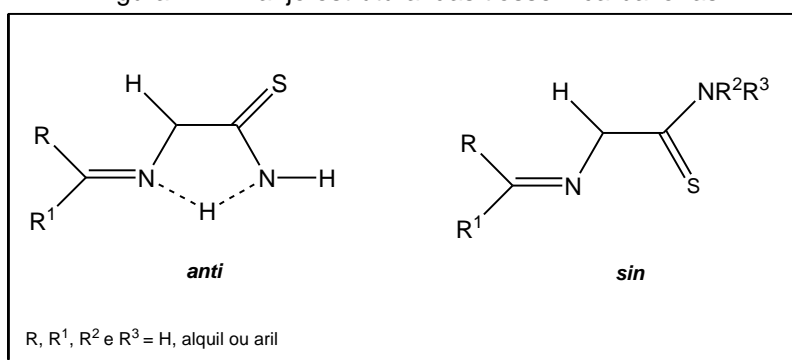
Esquema 5: Mecanismo de formação de tiossemicarbazonas



Fonte: Adaptado de Tenório, R. T., *et al.*, 2005

Quando não há substituinte na posição N(4), as tiossemicarbazonas apresentam estrutura aproximadamente planar, com o átomo de enxofre em posição *anti* (configuração *E*) em relação ao nitrogênio imínico. O arranjo *anti* possibilita a ocorrência de ligação de hidrogênio intramolecular entre o nitrogênio imínico e os hidrogênios da tioamida. Em contrapartida, a presença de substituintes na posição N(4) favorece a conformação *sin* (configuração *Z*) entre o átomo de enxofre e o nitrogênio imínico (Figura 12) (Casas, J. S., *et al.*, 2000).

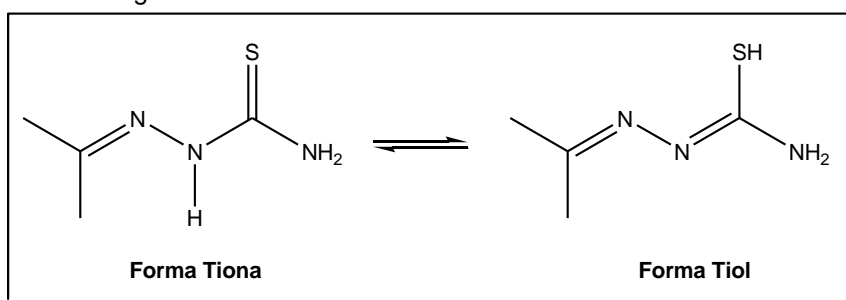
Figura 12: Arranjo estrutural das tiossemicarbazonas



Fonte: Adaptado de Tenório, R. T., *et al.*, 2005

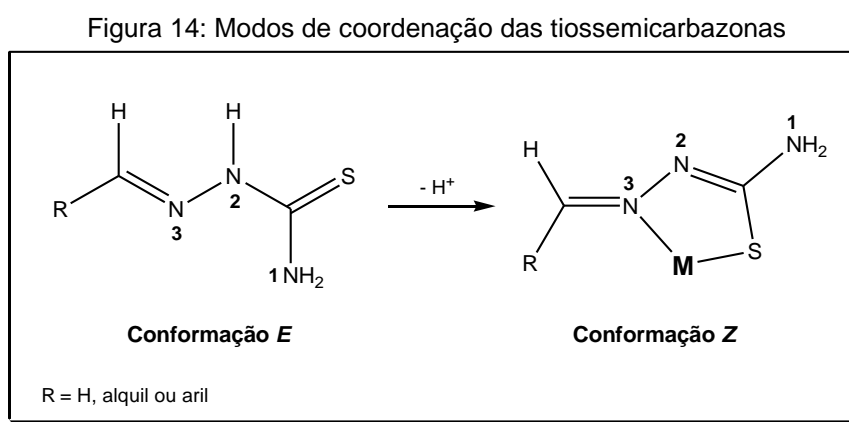
No estado sólido, as tiossemicarbazonas podem existir na forma tiona, enquanto no estado líquido podem existir na forma tiol. Em solução e/ou quando desprotonados, as tiossemicarbazonas apresentam extrema deslocalização eletrônica e por conta disso, essas moléculas podem coexistir na forma tiona ou tiol, em equilíbrio tautomérico, como mostra a Figura 13 (Pal, I., *et al.*, 2002).

Figura 13: Formas tautoméricas da tiossemicarbazona



Fonte: Adaptado de Pal, I., *et al.*, 2002

Tiossemicarbazonas são ligantes considerados bastante versáteis, uma vez que possuem diferentes modos de coordenação, podendo coordenarem-se ao íon metálico central de forma neutra ou aniônica (Núñez-Montenegro, A., *et al.*, 2011). Na forma neutra, as tiossemicarbazonas se coordenam a um metal na conformação *E*, geralmente via um átomo doador de enxofre e após a desprotonação do hidrogênio hidrazínico, as tiossemicarbazonas mudam para a conformação *Z* e se coordenam ao metal de modo quelante via N(3),S, como mostra a Figura 14 (Lobana, T. S., *et al.*, 2009).



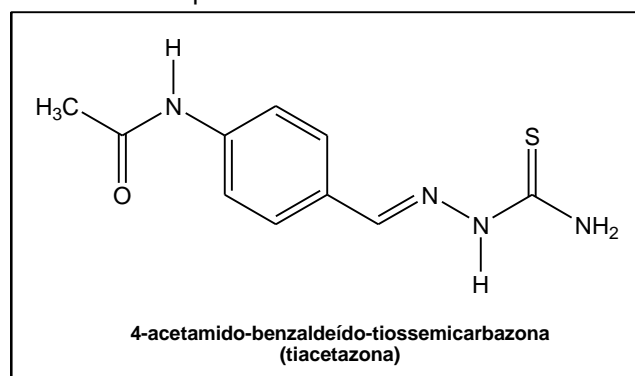
Fonte: Adaptado de Lobana, T. S., *et al.*, 2006

Além da facilidade de obtenção e da versatilidade atribuída às tiossemicarbazonas, estas atraem interesse de pesquisadores por apresentarem um amplo perfil farmacológico, cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na Química Medicinal, em especial na Química Medicinal Inorgânica (Beraldo, H., 2004). Dentre os perfis biológicos apresentados por esses compostos, podem ser citados: atividade antituberculose, anticâncer, antifúngica, antiviral, dentre muitas outras já estudadas e comprovadas (Jallapally, A., *et al.*, 2014; Kovala-Demertzi, D., *et al.*, 2013; Patel, H. D., *et al.*, 2013 e Singh, H. L., *et al.*, 2012).

A 4-acetamidobenzaldeído tiossemicarbazona, conhecida comercialmente como tiacetazona (Figura 15), mostra-se eficaz no tratamento contra tuberculose, sendo o único composto da classe tiossemicarbazona usado clinicamente. Entretanto seu uso vem sendo limitado, uma vez que efeitos colaterais, como indução ao *diabetes melitus* vem sendo observado. No

entanto, em países africanos devido à epidemia de AIDS, a tiacetazona é ainda utilizada (Beraldo, H., 2004 e Alahar, A., *et al.*,2007).

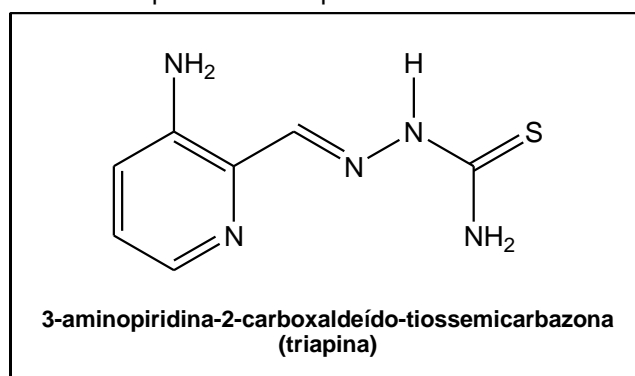
Figura 15: Estrutura do composto 4-acetamido-benzaldeído-tiossemicarbazona



Fonte: Adaptado de Jallapally, A., *et al.*, 2014

A 3-aminopiridina-2-carboxaldeído-tiossemicarbazona, mais conhecida como triapina (Figura 16), é outro exemplo de tiossemicarbazona com atividade biológica determinada. Sua atividade antitumoral já é conhecida a mais de uma década, uma vez que esse composto já foi estudado em ensaios clínicos de fase I e II (Trondl, R., *et al.*,2014).

Figura 16: Estrutura do composto 3-aminopiridina-2-carboxaldeído-tiossemicarbazona



Fonte: Adaptado de Trondl, R., *et al.*,2014

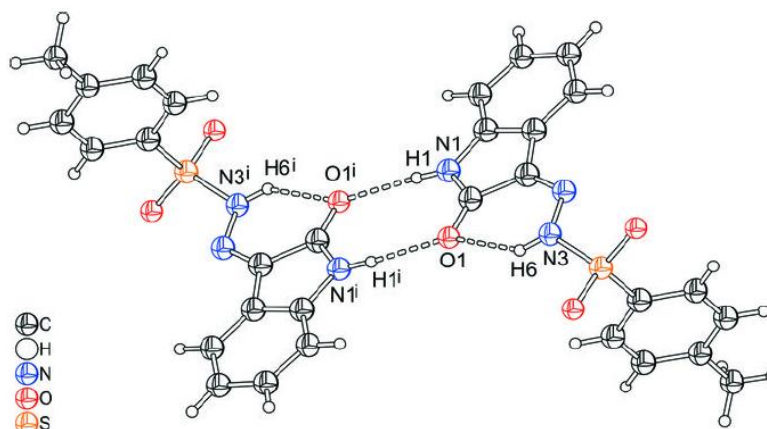
O mecanismo de ação biológica das tiossemicarbazonas está relacionado à sua capacidade de inibir a biossíntese do DNA, possivelmente bloqueando a enzima difosfato ribonucleotídeo redutase e impedindo ou bloqueando a replicação de bases nitrogenadas, criando lesões nas cadeias do

DNA por ruptura oxidativa (Stanojkovic, T. P., *et al.*, 2010 e Kovala-Demertzi, D., *et al.*, 2013).

3.4. Compostos derivados de isatinas e hidrazonas

Fonseca, A. S. e colaboradores em 2011, determinaram a estrutura do composto isatina-3-toluilsulfono-hidrazona através da análise de difração de raios X em monocristal. O mesmo pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A fração C–S–N(H)–N não é plana, apresentando um ângulo de torção de $65,12(13)^\circ$ e o arranjo tetraédrico sugere uma hibridização sp^3 ao átomo de enxofre. O empacotamento cristalino é estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares N1–H1...O1ⁱ e intramolecular N3–H6...O1, levando a formação de dímeros (Figura 17).

Figura 17 : Estrutura cristalina do composto isatina-3-toluilsulfono-hidrazona formada por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares

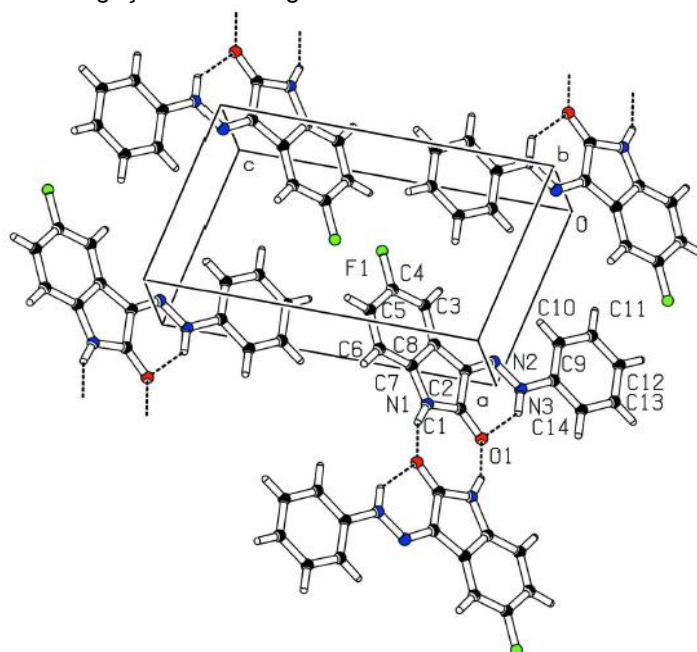


Código de simetria: (i) = -x, -y + 2, -z
 Fonte: Fonseca, A. S., *et al.*, 2011

Wei, W. B. e colaboradores, também em 2011, determinaram a estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-fenil-hidrazona. Este é pertencente ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P-1$. A elucidação estrutural mostrou que os anéis de seis e cinco membros da porção isatina e o anel de seis membros da fenil-hidrazona são quase planares.

Além disso, a interação intermolecular $N1-H1A \cdots O1^i$ pode ser eficaz na estabilização da estrutura e a planaridade da molécula é estabilizada por uma forte interação de hidrogênio intramolecular $N3-H3A \cdots O1$, que leva a formação de um pseudo-anel de seis membros (Figura 18).

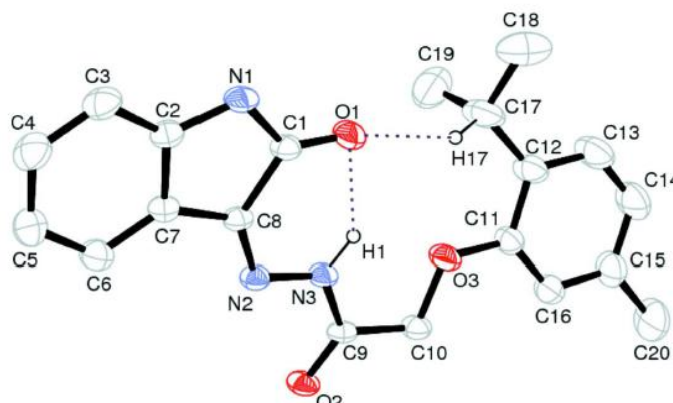
Figura 18: Estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-fenil-hidrazona formada por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares



Código de simetria: (i) $-x - 1, -y + 1, -z + 2$
 Fonte: Wei, W. S., *et al.*, 2011

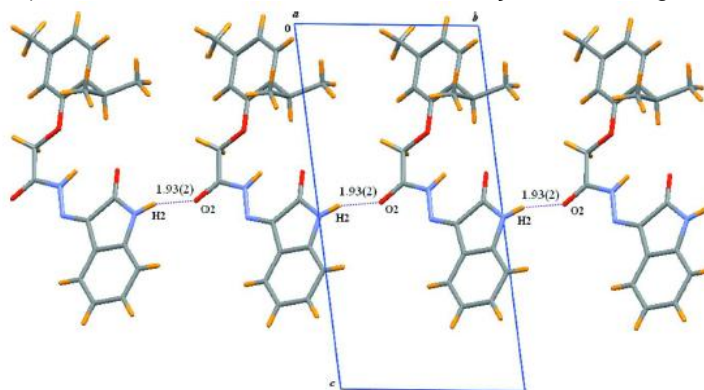
Em 2010, Zade, C. M. e colaboradores, elucidaram a estrutura cristalina do composto (*Z*)-2-(2-isopropil-5-metilfenoxi)-*N'*-(2-oxoindolin-3-ilideno)acetohidrazida. Esse composto pertence ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial *P*-1. A conformação molecular descreve um ângulo interplanar de $11,48^\circ$ entre os dois anéis na molécula, que resulta nas interações de hidrogênio intramoleculares $N3-H1 \cdots O1$ e $C17-H17 \cdots O1$ (Figura 19). O empacotamento cristalino é dado pelas interações de hidrogênio intermoleculares $N1-H2 \cdots O2^i$ através do centro de inversão que formam cadeias moleculares ao longo da direção cristalográfica *b* (Figura 20).

Figura 19: Estrutura molecular do composto (*Z*)-2-(2-isopropil-5-metilfenoxi)-*N*-(2-oxoindolin-3-ilideno)aceto-hidrazida evidenciando as interações de hidrogênio intramoleculares



Fonte: Zade, C. M. *et al.*, 2010

Figura 20: Empacotamento cristalino do composto (*Z*)-2-(2-isopropil-5-metilfenoxi)-*N*-(2-oxoindolin-3-ilideno)aceto-hidrazida evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares

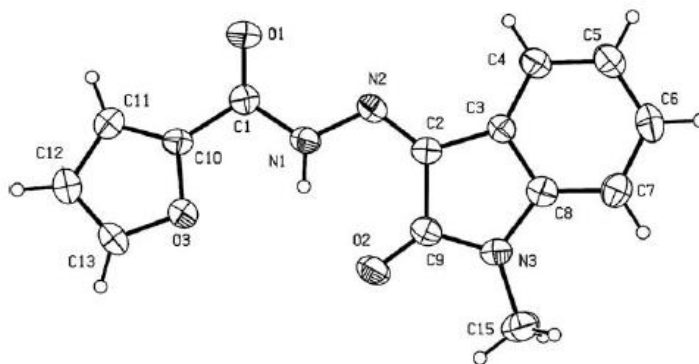


Código de simetria: (i) $x - 1, y + 1, z$
 Fonte: Zade, C. M. *et al.*, 2010

Argüelles, M. C. R. e colaboradores em 2009, determinaram a estrutura cristalina do composto isonicotinoil-hidrazona de 3-(*N*-metil)isatina (Figura 21). Esse composto pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. É um composto essencialmente planar, devido ao baixo valor do ângulo diedral entre a isatina e a fração hidrazona.

As ligações N1–C1, N1–N2 e N2–C2 exibem diferentes configurações: *Z*, *E* e *Z*, respectivamente. Além disso, o empacotamento cristalino é influenciado por uma ligação de hidrogênio intramolecular bifurcada entre N1–H–O2 e N1–H–O3.

Figura 21: Estrutura cristalina do composto isonicotinoil-hidrazona de 3-(*N*-metil)isatina

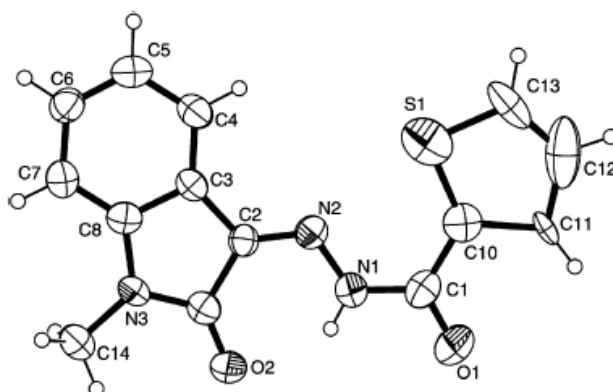


Fonte: Argüelles, M. C. R., *et al.*, 2009

Em 2007, Argüelles, M. C. R. e colaboradores, elucidaram a estrutura do composto 2-tiofenocarbonil-hidrazona de 3-(*N*-metil)isatina (Figura 22), sendo este pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico e ao grupo espacial *Pcab*. Esse composto apresenta certa planaridade, uma vez que o fragmento C1–N1–N2–C2 possui ângulo de torção em torno de 173,3°.

As ligações C1–N1, N1–N2 e N2–C2, apresentam conformações *E*, *E*, *Z*, respectivamente. No entanto, as conformações das duas últimas ligações são estabilizadas pela presença de interação de hidrogênio intramolecular N1–H1...O2. Além disso, o empacotamento cristalino desse composto é determinado pela fraca interação intermolecular C7–H5...O2 envolvendo átomos de carbono aromáticos e átomos de oxigênio da carbonila.

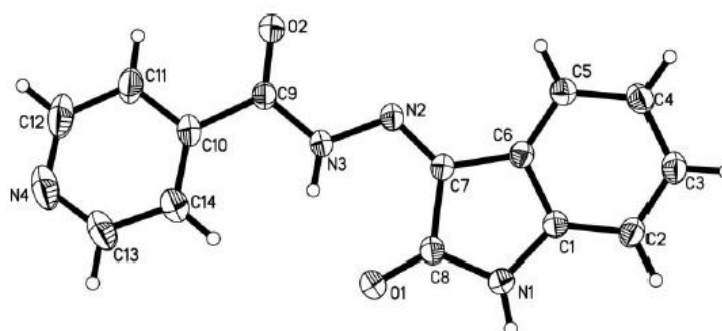
Figura 22: Estrutura cristalina do composto 2-tiofenocarbonil-hidrazona de 3-(*N*-metil)isatina



Fonte: Argüelles, M. C. R., *et al.*, 2007

Li, R. e colaboradores em 2006, determinaram a estrutura cristalina do composto 2,3-dihidro-1*H*-indol-2,3-diona-3-isonicotinoil-hidrazona (Figura 23). Essa molécula é pertencente ao sistema ortorrômbico e grupo espacial *Pna*2₁. O anel de piridina e o fragmento isatina são quase coplanares, com ângulo diedral de 3,79(11)°. Já o empacotamento cristalino ocorre através das interações de hidrogênio inter e intramolecular N–H...O e fraca interação de hidrogênio C–H...O.

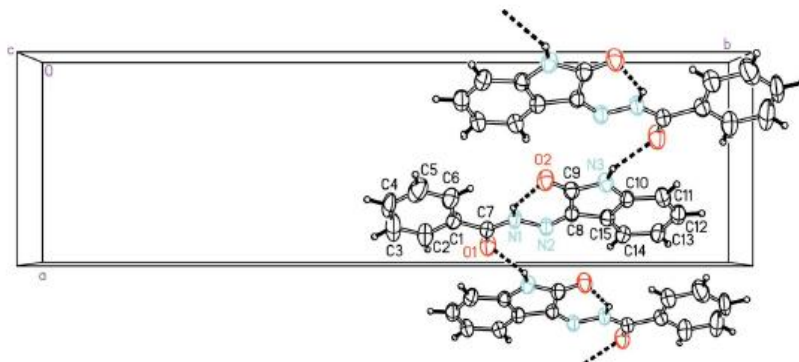
Figura 23: Estrutura cristalina do composto 2,3-dihidro-1*H*-indol-2,3-diona-3-isonicotinoil-hidrazona



Fonte: Li, R., *et al.*, 2006

Em 2005, Ali, H. M. e colaboradores elucidaram a estrutura cristalina do composto isatina-3-benzil-hidrazona. Este pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial *Pna*2₁. O átomo de nitrogênio da porção isatina forma uma interação de hidrogênio intermolecular com o átomo de oxigênio da amida pertencente ao fragmento benzil-hidrazona, dando origem ao empacotamento cristalino (Figura 24). Da mesma forma como é observado na Figura 20, há um crescimento unidimensional em função das interações de hidrogênio N–H...O, evidenciando a tendência estrutural desses compostos.

Figura 24: Empacotamento cristalino do composto isatina-3-benzil-hidrazona



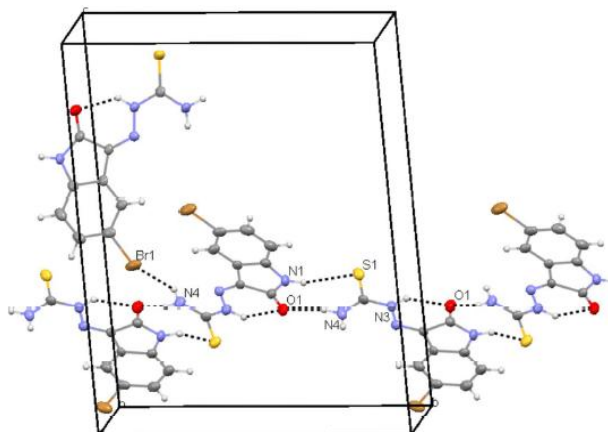
Fonte: Ali, H. M., *et al.*, 2005

3.5. Compostos derivados de isatinas e tiossemicarbazonas

Bandeira, K. C. T. e colaboradores determinaram em 2013, a estrutura cristalina do composto 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona. O mesmo pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $P2_12_12_1$. A molécula apresenta uma conformação *E* para os átomos em torno da ligação N2–N3, sendo essa conformação relacionada com a interação intramolecular N–H...O.

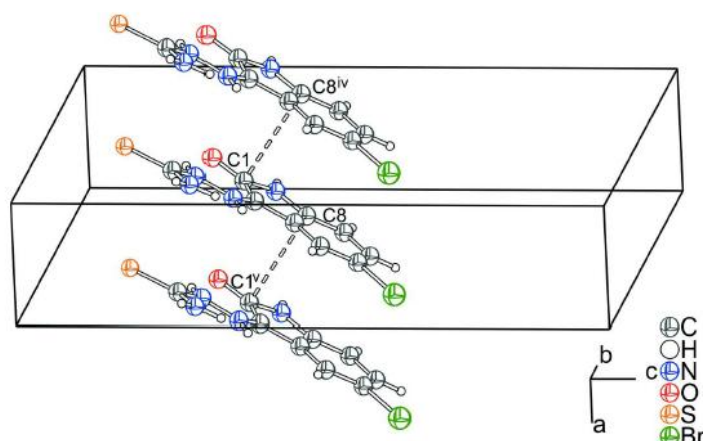
As moléculas estão conectadas via pares centrossimétricos de interações intermoleculares N–H...S e N–H...O, bem como por interações N–H...Br, formando uma rede tridimensional de interações de hidrogênio que estabiliza o empacotamento cristalino (Figura 25). Além disso, são também observadas interações π – π , formadas através de interações C...C (Figura 26).

Figura 25: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona, formado por interações N–H...S, N–H...O e N–H...Br



Fonte: Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2013

Figura 26: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona, evidenciando as interações π - π vistas ao longo do eixo cristalográfico *a*



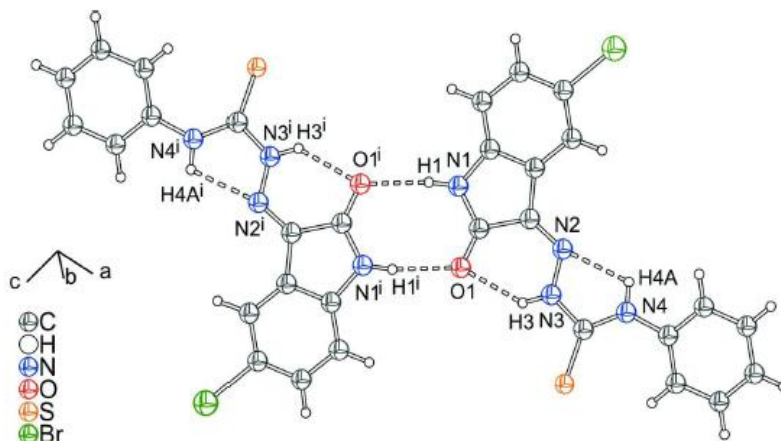
Código de simetria = (iv) $x - 1, y, z$; (v) $x + 1, y, z$

Fonte: Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2013

Ainda em 2013, Bandeira, K. C. T. e colaboradores elucidaram a estrutura cristalina do composto 5-bromo-isatina-3-feniltiossemicarbazona. Esse composto é pertencente ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. O mesmo apresenta uma conformação *E* para os átomos em torno da ligação N2–N3, sendo essa conformação relacionada com as interações intramoleculares N–H...N e N–H...O. As moléculas estão conectadas via pares centrossimétricos de interações intermoleculares N–

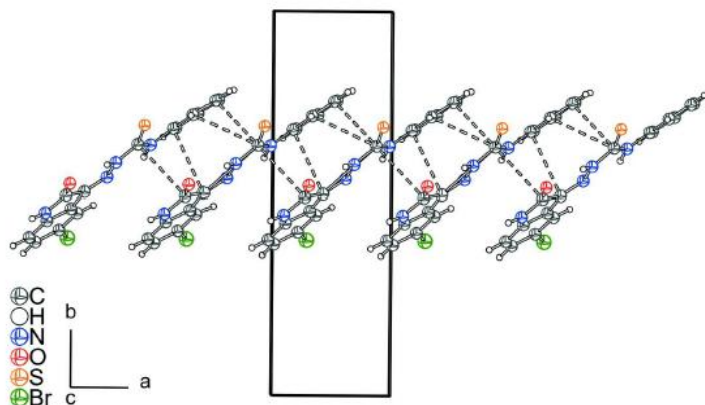
H...O (Figura 27), bem como são também observadas interações π - π , formadas através de C...C (Figura 28).

Figura 27: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-feniltiossemicarbazona, formado por interações intramoleculares N-H...N e N-H...O e interações intermoleculares N-H...O



Código de simetria = (i) $-x, -y + 1, -z + 3$
 Fonte: Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2013

Figura 28: Empacotamento cristalino do composto 5-bromo-isatina-3-feniltiossemicarbazona visto ao longo do eixo c, evidenciando as interações π - π (vistas ao longo do eixo a)

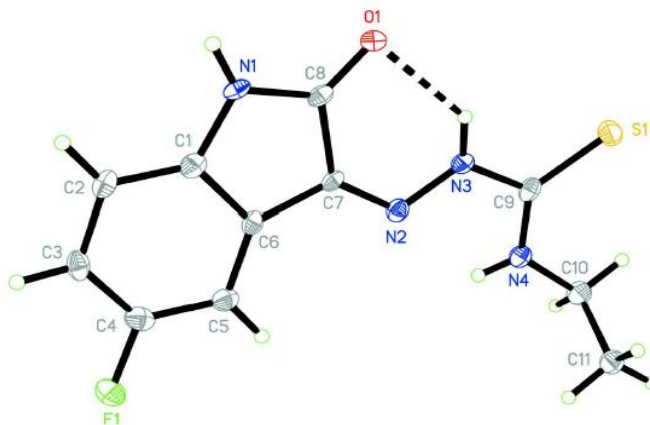


Fonte: Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2013

Ali, A. Q. e colaboradores, em 2012 determinaram a estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-etiltiossemicarbazona. Este é pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial $P2_12_12_1$. Nesse composto, a interação de hidrogênio intramolecular N3-H1...O1 (Figura 29) gera um anel de seis membros. No cristal, as moléculas formam cadeias através das interações

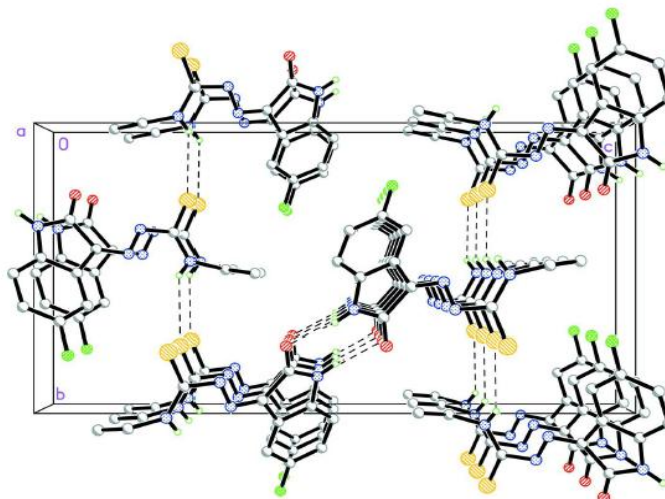
de hidrogênio intermoleculares N1–H1...O1, que são estendidas por interações de hidrogênios N4–H1...S1(Figura 30).

Figura 29: Estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-etiltiossemicarbazona, evidenciando a interação de hidrogênio intramolecular N3–H1N3...O1



Fonte: Ali., A. Q. *et al.*, 2012

Figura 30: Empacotamento cristalino do composto 5-flúor-isatina-3-etiltiossemicarbazona visto ao longo do eixo a, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares N1–H1...O1ⁱ e N4–H1...S1ⁱⁱ



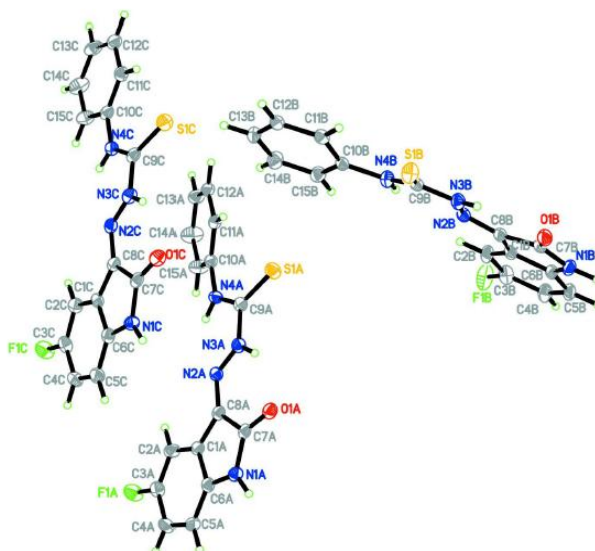
Código de simetria = (i) $x - 1/2, -y + 3/2, -z + 2$; (ii) $-x + 2, y - 1/2, -z + 3/2$
 Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2012

Também em 2012, Ali, A. Q. e colaboradores determinaram a estrutura do composto 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona. Esse composto pertence o sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. O composto cristaliza

com três moléculas independentes (*A*, *B* e *C*) na unidade assimétrica (Figura 31).

As três moléculas independentes apresentam diferentes interações de hidrogênio intramoleculares. São observadas as interações N3–H11...O1, C11–H11...S1 e N4–H12...N2 para a molécula *A*; N3–H14...O1, C11–H11...S1 e N4–H15...N2 para a molécula *B*, e N3–H17...O1, C11–H11...S1 e N4–H18...N2 para a molécula *C*.

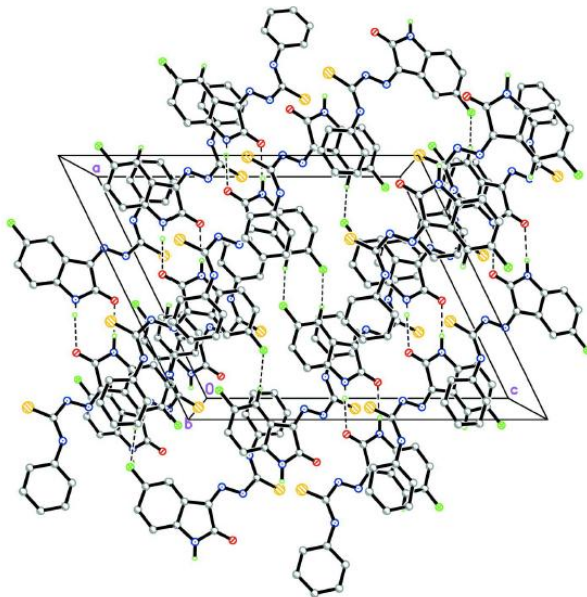
Figura 31: Estrutura cristalina do composto 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona, mostrando as três moléculas independentes



Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2012

No empacotamento cristalino, as moléculas de *A* formam dímeros centrossimétricos através de interações de hidrogênio intermoleculares C2–H1...F1. Já as moléculas de *B* e *C* estão ligadas através de interações de hidrogênio intermoleculares N1*B*–H13...O1*C*, N1*C*–H16...O1*B*, C2*B*–H4...F1*C* e C13*B*–H13*B*...S1*C* (Figura 32).

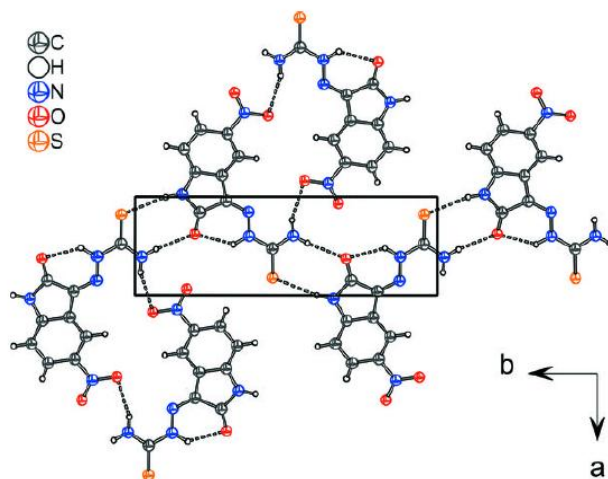
Figura 32: Empacotamento cristalino do composto 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares



Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2012

Em 2011, Bandeira, K. C. T. e colaboradores determinaram a estrutura cristalina do composto 5-nitroisatina-3-tiossemicarbazona, sendo que este pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. É uma molécula essencialmente planar, sendo o empacotamento cristalino estabilizado por interações de hidrogênio intermoleculares N-H...O e N-H...S, e intramoleculares N-H...O, formando uma rede bidimensional (Figura 33).

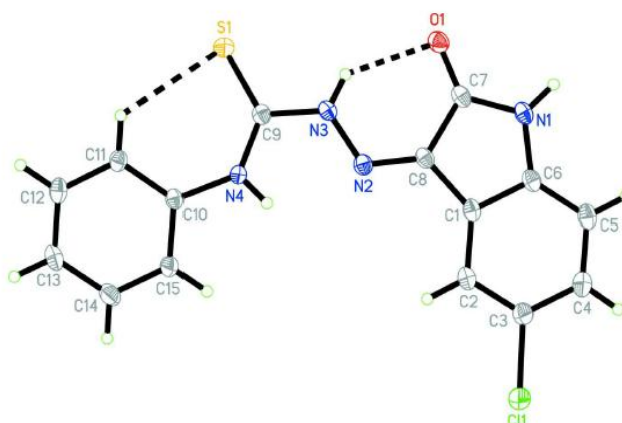
Figura 33: Empacotamento cristalino do composto 5-nitro-isatina-3-tiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intra e intermoleculares



Fonte: Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2011

Também em 2011, Ali, A. Q. e colaboradores elucidaram a estrutura cristalina do composto 5-cloro-isatina-3-feniltiossemicarbazona. O mesmo pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A molécula é essencialmente planar, mantida por interações de hidrogênio intramoleculares N3–H...O1 e C11–H...S1 (Figura 34).

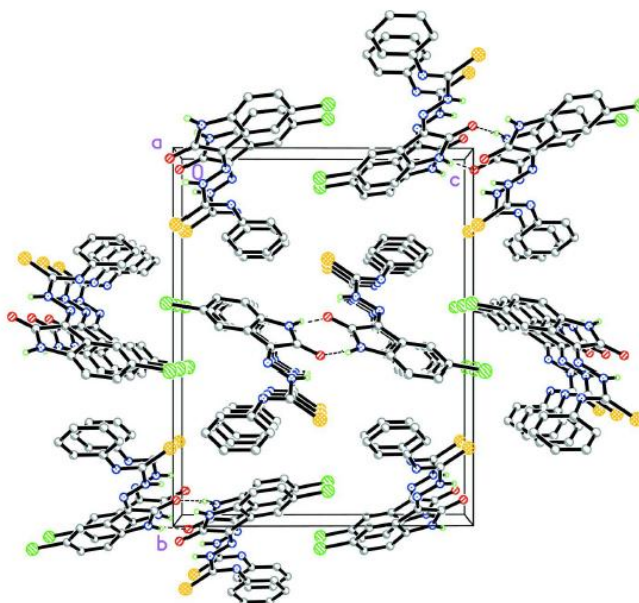
Figura 34: Estrutura cristalina do composto 5-cloro-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intramoleculares N3–H...O1 e C11–H...S1



Fonte: Ali, A. Q. *et al.*, 2011

No cristal as moléculas formam dímeros centrossimétricos através de interações de hidrogênio intermoleculares N–H...O e são estendidas por infinitas cadeias de interações C–H...Cl, que se propagam ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 35).

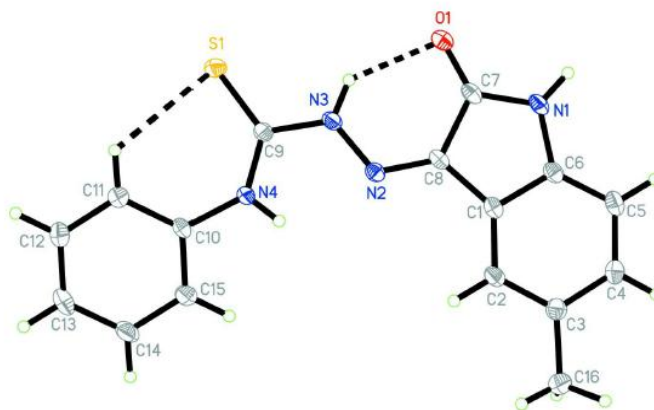
Figura 35: Empacotamento cristalino do composto 5-cloro-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares



Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2011

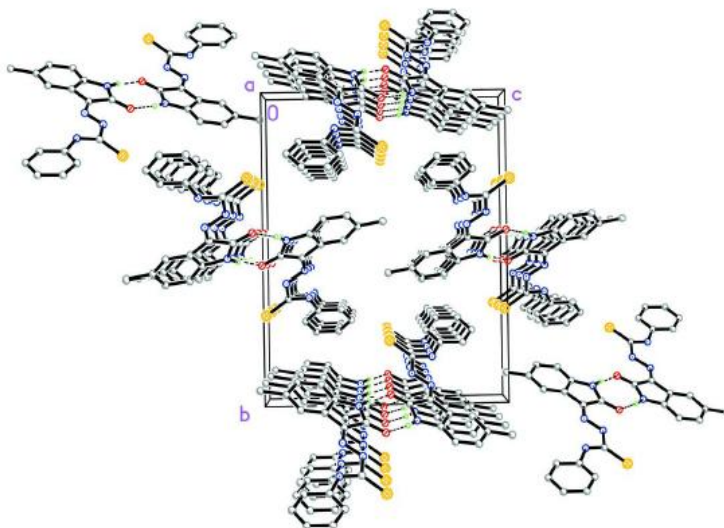
Ainda em 2011, Ali, A. Q. e colaboradores determinaram 5-metil-isatina-3-feniltiossemicarbazona. Este é pertencente ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A molécula é essencialmente planar e apresenta interações de hidrogênio intramoleculares $N3-H\cdots O1$ e $C11-H\cdots S1$ (Figura 36). No cristal, as moléculas formam dímeros centrossimétricos através de interações de hidrogênio intermoleculares $N1-H\cdots O1^i$ (Figura 37).

Figura 36: Estrutura cristalina do composto 5-metil-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intramoleculares $N3-H\cdots O1$ e $C11-H\cdots S1$



Fonte: Ali, A. Q. *et al.*, 2011

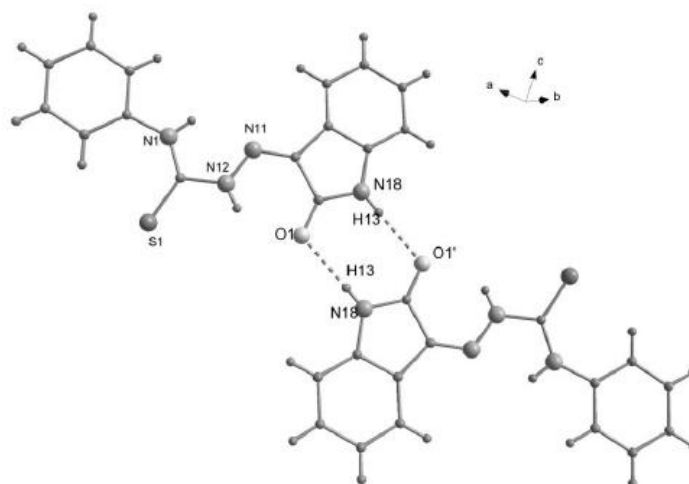
Figura 37: Empacotamento cristalino do composto 5-nitro-isatina-3-feniltiossemicarbazona, evidenciando as interações de hidrogênio intermoleculares



Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2011

Fonseca, A. S. e colaboradores em 2010, determinaram a estrutura do composto isatina-3-feniltiossemicarbazona. O composto pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. A molécula é praticamente planar e apresenta interações de hidrogênio que interrelacionam duas unidades moleculares através da ligação $N18-H3 \cdots O1'$ (Figura 38).

Figura 38: Estrutura cristalina do composto isatina-3-feniltiossemicarbazona, formada por interações de hidrogênio intermoleculares



Código de simetria: (') = $4-x, 1-y, 1-z$
 Fonte: Fonseca, A. S., *et al.*, 2010

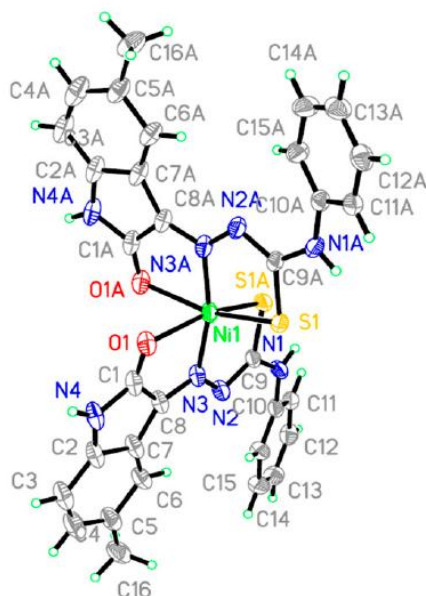
3.6. Níquel

Níquel é um metal pertencente ao grupo 10, moderadamente abundante e produzido em grandes quantidades. Pode ser encontrado nos estados de oxidação de -1 à +4, sendo os estados mais elevados, instáveis. Em compostos simples, é predominantemente encontrado na forma iônica e divalente. Em complexos, em sua grande maioria, é também encontrado na forma divalente (Ni^{2+}), normalmente formando geometrias quadrado planas e octaédricas (Lee, J. D., 1999).

3.6.1. Complexos de Ni(II) com derivados isatina-tiossemicarbazona

Ali, A. Q. e colaboradores em 2014, determinaram a estrutura cristalina de um complexo de Ni(II) com o ligante 5-metil-isatina-3-feniltiossemicarbazona (Figura 39). Como pode ser observado, duas moléculas aniônicas do ligante estão coordenadas ao íon Ni(II), sendo cada ligante coordenado ao metal através dos átomos de oxigênio da isatina, enxofre tiona e nitrogênio hidrazínico, formando assim, uma esfera de coordenação octaédrica distorcida ao redor do centro metálico.

Figura 39: Estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante 5-metil-isatina-3-feniltiossemicarbazona

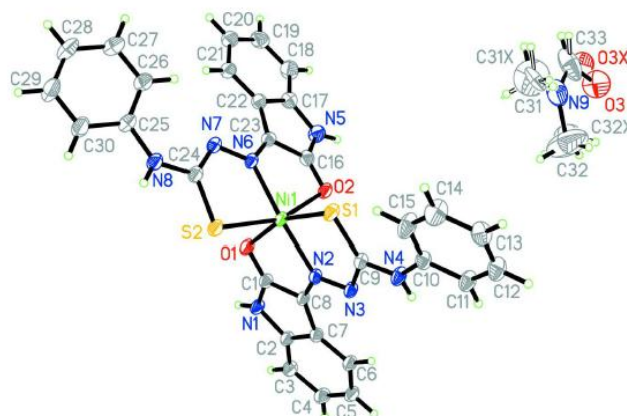


Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2014

Em 2012, Ali, A. Q. e colaboradores determinaram a estrutura cristalina de um complexo de Ni(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona (Figura 40). A unidade assimétrica é formada pelo complexo de Ni(II) e uma molécula de solvente dimetilformamida que apresenta desordem.

O íon Ni(II) está coordenado a duas moléculas do ligante desprotonadas, sendo cada ligante coordenado ao centro metálico via átomos de oxigênio da isatina, enxofre tiona e nitrogênio hidrazínico. A esfera de coordenação formada ao redor do metal é um octaedro distorcido, onde os ângulos de ligação N2–Ni1–N6 [163,87(6)°], O1–Ni1–O2 [86,10(5)°], S1–Ni1–S2 [94,949(19)°], N2–Ni1–O1 [80,64(5)°], N2–Ni1–S1 [80,27(4)°], N6–Ni1–O2 [79,65(5)°] e N6–Ni1–S1 [109,33(4)°] confirmam essa distorção.

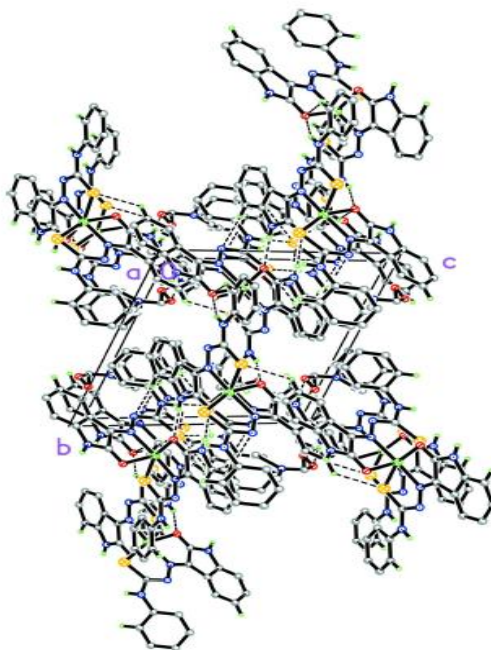
Figura 40: Estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona



Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2012

Há ainda, a presença de ligações de hidrogênio intramoleculares C15–H15A...S1, C26–H26A...N7 e C32X–H32D...O3X, bem como as ligações intermoleculares N8–H1N8...S2, N1–H1N1...O1, N5–H1N5...O3X, N4–H1N4...O2, C3–H3A...N7, C11–H11A...O2, C20–H20A...S1 e C30–H30A...S2, que conectam as moléculas através de infinita rede bidimensional, como mostra a Figura 41.

Figura 41: Empacotamento cristalino do complexo de Ni(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona, visto ao longo do eixo a, evidenciando as ligações de hidrogênio

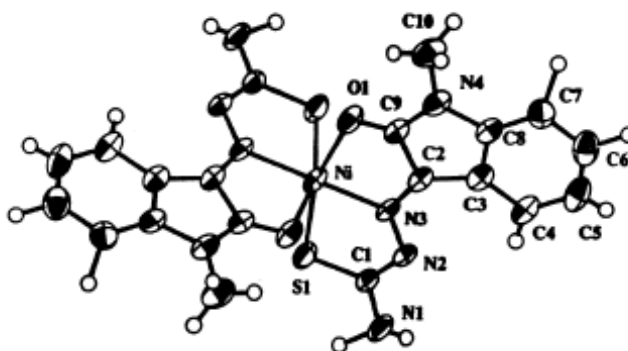


Fonte: Ali, A. Q., *et al.*, 2012

Ferrari, M. B. e colaboradores em 2002 elucidaram a estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante 5-metil-isatina-3-tiossemicarbazona (Figura 42). Percebe-se a presença de duas moléculas de ligante que estão desprotonadas e cada uma delas é coordenada ao íon metálico através dos átomos de oxigênio da porção isatina, enxofre tiona e nitrogênio hidrazínico, formando uma geometria octaédrica distorcida, que pode ser comprovada pelos ângulos de ligação S1–Ni1–O1 [161,9(1)°], N3–Ni1–N3' [169,9(2)°], S1–Ni1–O1' [90,4(1)°], S1–Ni1–N3 [81,3(1)°] e O1–Ni1–N3 [80,7(2)°].

Existe nesse complexo, um alongamento da ligação Ni–O [2,264(4) Å] quando comparada com a soma dos raios covalente de Pauling (2,05 Å). Este alongamento é provavelmente provocado pela rigidez da porção metil-isatina que afeta dessa forma, a geometria do anel de quelato. Além disso, o empacotamento cristalino do complexo é determinado por ligações de hidrogênio N1...O1 ($x - 1/2, y - 1/2, z$) e N1...N2 ($-x - 1/2, y - 1/2, 1/2 - z$).

Figura 42: Estrutura cristalina do complexo de Ni(II) com o ligante 5-metil-isatina-3-tiossemicarbazona



Fonte: Ferrari, M. B., *et al.*, 2002

3.7. Zinco

O zinco é um metal que pertence ao grupo 12 e apresenta 2 elétrons *s* externos, além da camada *d* completa ($d^{10}s^2$). Por conta disso, o zinco forma íon Zn^{2+} , que é formado pela remoção dos elétrons *s*. É um metal produzido em grande escala e é usado, principalmente, como proteção contra corrosão (Lee, J. D., 1999).

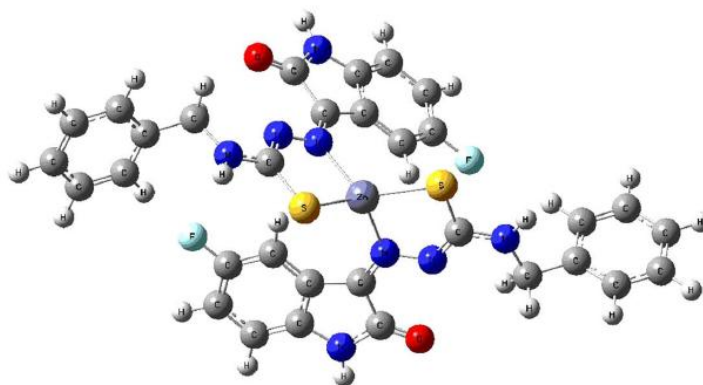
Uma vez que possui configuração eletrônica d^{10} , o zinco não apresenta ocorrência de transições $d-d$. Dessa forma, seus compostos formados são incolores. Zinco forma complexos com ligantes doadores de O, N e S, cuja geometria pode ser tetraédrica ou octaédrica, sendo esta não muito estável (Lee, J. D., 1999).

3.7.1. Complexos de Zn(II) com derivados isatina-tiossemicarbazona

Sagdinc S. e colaboradores em 2009, determinaram a estrutura do complexo de Zn(II) com o ligante 5-F-isatina-3-feniltiossemicarbazona (Figura 43) através de estudos teóricos. Como se pode observar, estão presentes no complexo duas moléculas aniônicas do ligante, onde cada uma se coordena ao íon Zn(II) via átomos de enxofre e nitrogênio hidrazínico, com evidência para uma fraca interação do oxigênio da porção isatina.

No entanto, por não ter sido observada diferença significativa nos valores de $\nu_{C=O}$ quando comparado ao ligante livre, atribui-se que os dois átomos de nitrogênio hidrazínicos e os dois átomos de enxofre do ligante se coordenam ao centro metálico formando uma geometria tetraédrica distorcida [S38–Zn1–S16 (122,84°)].

Figura 43: Estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante 5-F-isatina-3-feniltiossemicarbazona

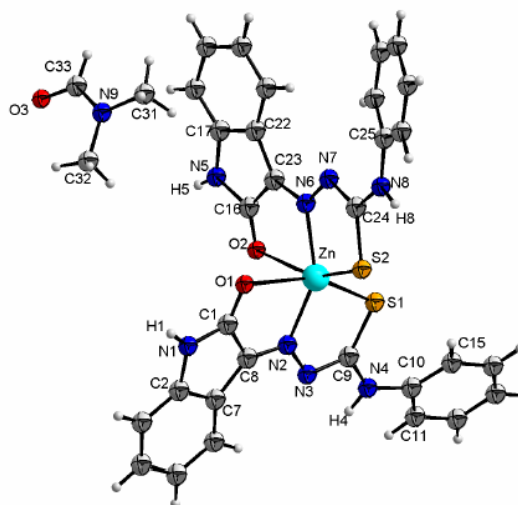


Fonte: Sagdinc, S., *et al.*, 2009

Também em 2009, Fonseca, A. S. e colaboradores determinaram a estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona (Figura 44). Observa-se a presença de duas moléculas de ligante desprotonadas, coordenadas ao centro metálico através dos átomos de oxigênio da porção isatina, enxofre e nitrogênio hidrazínico. Além disso, também se observa a presença de uma molécula de dimetilformamida como solvato de cristalização.

De acordo com os principais ângulos de ligação, a geometria de coordenação atribuída ao complexo é um octaedro distorcido. A base do octaedro é formada pelos ângulos de ligação O(2)–Zn(1)–N(6) [74,40(5)°] e S(2)–Zn(1)–N(2) [119,72(4)°], enquanto que o eixo axial é formado por S(1)–Zn(1)–O(1) [156,47(4)°].

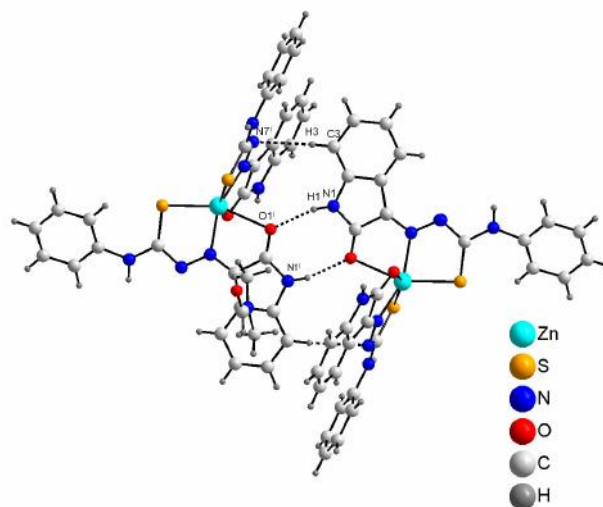
Figura 44: Estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona



Fonte: Fonseca, A. S., *et al.*, 2009

Além disso, é observada a presença de múltiplas ligações de hidrogênio intermoleculares, que leva a formação de uma rede bidimensional. Um exemplo, é a formação de dímeros através das ligações de hidrogênio clássicas N1–H1...O1^l e não-clássicas C3–H3...N^l, como mostra a Figura 45.

Figura 45: Dímero do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-feniltiossemicarbazona formado a partir das ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas



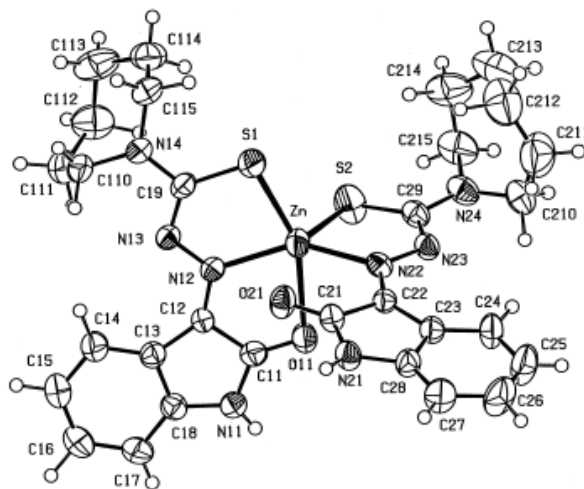
Código de simetria: $I = -x + 1, -y, -z$

Fonte: Fonseca, A. S., *et al.*, 2009

Em 2000, Labisbal, E. e colaboradores, determinaram a estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-hexametiliminiltiossemicarbazona. Como mostra a Figura 46, há a presença de duas moléculas do ligante, sendo que uma se coordenada ao íon Zn(II) de forma tridentada, via átomos de oxigênio da isatina, enxofre tiona e nitrogênio hidrazínico, enquanto a outra molécula se coordenado ao centro metálico de forma bidentada, através dos átomos de enxofre tiona e nitrogênio hidrazínico.

Assim, ao complexo é atribuída uma geometria piramidal de base quadrada com uma distorção para uma bipirâmide trigonal, onde a posição axial é considerada como sendo ocupada por S2, com O11, N12, N22 e S1 formando o plano basal. Os ângulos envolvendo S2 variam de $122,20(10)^\circ$ para S2–Zn–N12 e $81,77(9)^\circ$ para S2–Zn–N22.

Figura 46: Estrutura cristalina do complexo de Zn(II) com o ligante isatina-3-hexametiliminiltiossemicarbazona



Fonte: Labisbal, E., *et al.*, 2000

Como pode-se perceber, no que tange o estudo estrutural de complexos de Ni(II) e Zn(II) derivados de isatinas-tiossemicarbazonas, existem poucos relatos a respeito na literatura, sendo esses poucos relatos, abordados nesse trabalho. Dessa forma, isso mostra a importância das pesquisas realizadas no LCSi, justificando a importância desse trabalho para a química de coordenação de derivados isatinas-tiossemicarbazonas e seus complexos metálicos.

3.8. Ligações de hidrogênio

Dentro do contexto da química de coordenação, a química supramolecular está relacionada com espécies organizadas de alta complexidade, resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, que são unidas por ligações metal-ligante e/ou interações intermoleculares, como é o caso das ligações de hidrogênio (Netto, A. V. G., *et al.*, 2008).

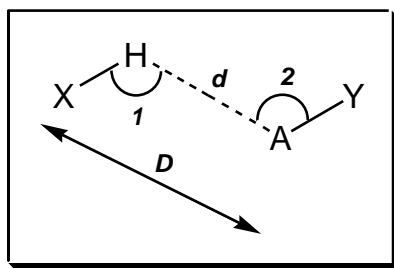
A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio a partir de uma molécula ou de um fragmento molecular X–H (em que X é mais eletronegativo do que H) e um átomo ou um grupo de átomos na

mesma ou em uma molécula diferente, em que há evidências de formação de ligação (Arunam, *et al.*, 2011).

Uma típica ligação de hidrogênio pode ser descrita como $X-H\cdots A-Y$, onde os três pontos denotam a ligação. $X-H$ representa a ligação de hidrogênio doadora, enquanto o receptor pode ser um átomo ou um ânion A ou um fragmento ou uma molécula de $A-Y$ (Arunam, *et al.*, 2011).

A descrição de uma ligação de hidrogênio pode ser dada de acordo com os parâmetros geométricos D , d , θ e Φ . Conforme ilustra a Figura 47, D é a distância entre doador e o receptor; d corresponde à distância entre hidrogênio polarizado e o receptor; θ é o ângulo entre doador e o hidrogênio polarizado e Φ é o ângulo receptor (Steiner, T., 2002).

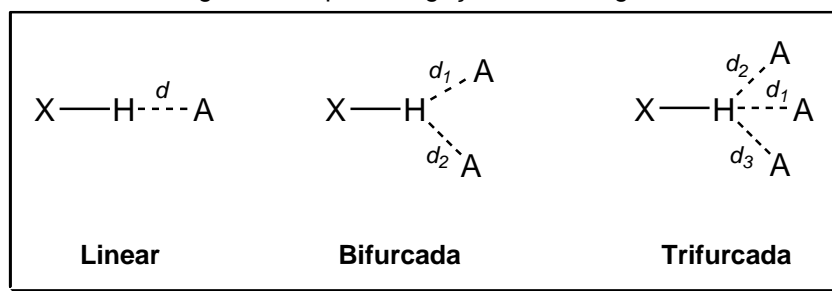
Figura 47: Definição de parâmetros geométricos para uma ligação de hidrogênio, onde $1 = \theta$ e $2 = \Phi$



Fonte: Adaptado de Steiner, T., 2002

As ligações de hidrogênio podem ser lineares, que é quando o doador interage com um receptor. No entanto, uma vez que as mesmas têm um longo alcance, um doador pode interagir com duas e três espécies receptoras simultaneamente, formando ligações de hidrogênio bifurcadas e trifurcadas, respectivamente, como mostra a Figura 48 (Steiner, T., 2002).

Figura 48: Tipos de ligações de hidrogênio



Fonte: Adaptado de Steiner, T., 2002

Comumente são encontrados compostos derivados de isatina e hidrazona e/ou tiossemicarbazona formando espécies supramoleculares, uma vez que tais compostos apresentam possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio (Lopez-Torres, E. *et. al.*, 2004). Dessa forma, torna-se muito relevante o estudo das ligações de hidrogênio, uma vez que estas são de extrema importância no que diz respeito à química de coordenação envolvendo a formação de classes supramoleculares.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes utilizados para a realização desse trabalho foram usados sem método de tratamento prévio.

4.1. Reagentes

Foram utilizados como reagentes:

- Ácido acético glacial P.A. A.C.S (Synth)
- Cloro-isatina (Aldrich)
- Cloreto de níquel hexahidratado (Synth)
- Flúor-isatina (Aldrich)
- Fenil-hidrazina 97% (Aldrich)
- Hidróxido de potássio P.A. (em pó) (Vetec)
- Iodo-isatina (Aldrich)
- Perclorato de zinco hexahidratado (Aldrich)
- Tiossemicarbazida 99,0% (Aldrich)

4.2. Solventes

Foram utilizados como solventes:

- Acetona P.A. A.C.S. (Synth)
- Acetonitrila P.A. A.C.S. (Dinâmica)
- Álcool etílico P.A. A.C.S. (Synth)

- Álcool metílico P.A. A.C.S. (Synth)
- *N,N*-Dimetilformamida P.A. A.C.S. (Synth)
- Tetrahidrofurano P.A. A.C.S. (Synth)

4.3. Ponto de fusão

Para a determinação do ponto de fusão dos compostos sintetizados e apresentados nesse trabalho, utilizou-se um aparelho Fisatom 430D com temperatura de até 300 °C (LCSI - EQA - FURG).

4.4. Análise elementar (CHN)

A análise elementar dos pré-ligantes sintetizados e descritos nesse trabalho foi realizada em um analisador elementar CHN Perkin elmer 2400. (Instituto de Química - UFRGS).

4.5. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para todos os compostos sintetizados foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu-IR PRESTIGE-21, no estado sólido, através da técnica de refletância difusa, utilizando KBr, sendo que as leituras se deram na região de 4000 a 500 cm^{-1} (EQA - FURG).

4.6. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Os espectros na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um aparelho Shimadzu UV-2550 UV-Vis Spectrophotometer, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, com leituras na região de 200 a 800 nm (EQA - FURG).

As soluções para os ligantes e complexos foram preparadas em THF, nas seguintes concentrações:

→ **5-Cl-isatina-3-tiossemicarbazona**: $7,86 \times 10^{-5}$ mol/L;

→ **5-F-isatina-3-tiossemicarbazona**: $8,40 \times 10^{-5}$ mol/L;

→ **5-I-isatina-3-tiossemicarbazona**: $5,78 \times 10^{-5}$ mol/L;

→ **5-Cl-isatina-3-fenil-hidrazona**: $7,36 \times 10^{-5}$ mol/L;

→ **Complexo de Ni[5-F-IsaTSC]₂**: $3,75 \times 10^{-5}$ mol/L;

→ **Complexo de Zn[5-F-IsaTSC]₂**: $3,70 \times 10^{-5}$ mol/L.

4.7. Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C foram obtidos em um aparelho de ressonância magnética nuclear Bruker de 400 MHz, utilizando como solvente DMSO-d⁶, com leituras em uma faixa de 0-14 ppm para ¹H e 10-190 ppm para ¹³C em temperatura de 24°C (Depto. de Química - UFSM).

4.8. Difração de raios X em monocristal

A coleta de dados de difração de raios X em monocristal foi realizada a temperatura ambiente em um difratômetro Bruker APEX II e em um difratômetro Enraf Nonius CAD4, com detector de área CCD e monocromatizador de grafite, radiação Mo-K α , usando o programa APEX2 (Bruker, 2009). No que se refere ao 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 de métodos diretos e refinamento em F², usando o programa SHELXS97 (Sheldrick, 2008) e refinadas usando o

programa SHELXL97 (Sheldrick, 2008). Já os gráficos moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND (Brandenburg, 2006). Além disso, todos os átomos de hidrogênios 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 dos ligantes 5-Cl-isatina-3-tiossemicarbazona (5-Cl-HlsaTSC), 5-F-isatina-3-tiossemicarbazona (5-F-HlsaTSC) e 5-I-isatina-3-tiossemicarbazona (5-I-HlsaTSC)

O Esquema 6 traz a síntese para os três ligantes, sendo que o procedimento detalhado encontra-se no Anexo A (Pág. 157). A coloração, ponto de fusão (PF) e rendimento de cada uma das sínteses, estão reunidos na Tabela 1 e dados da análise elementar (CHN), na Tabela 2.

Esquema 6: Síntese dos ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-Hlsa-TSC e 5-I-HlsaTSC

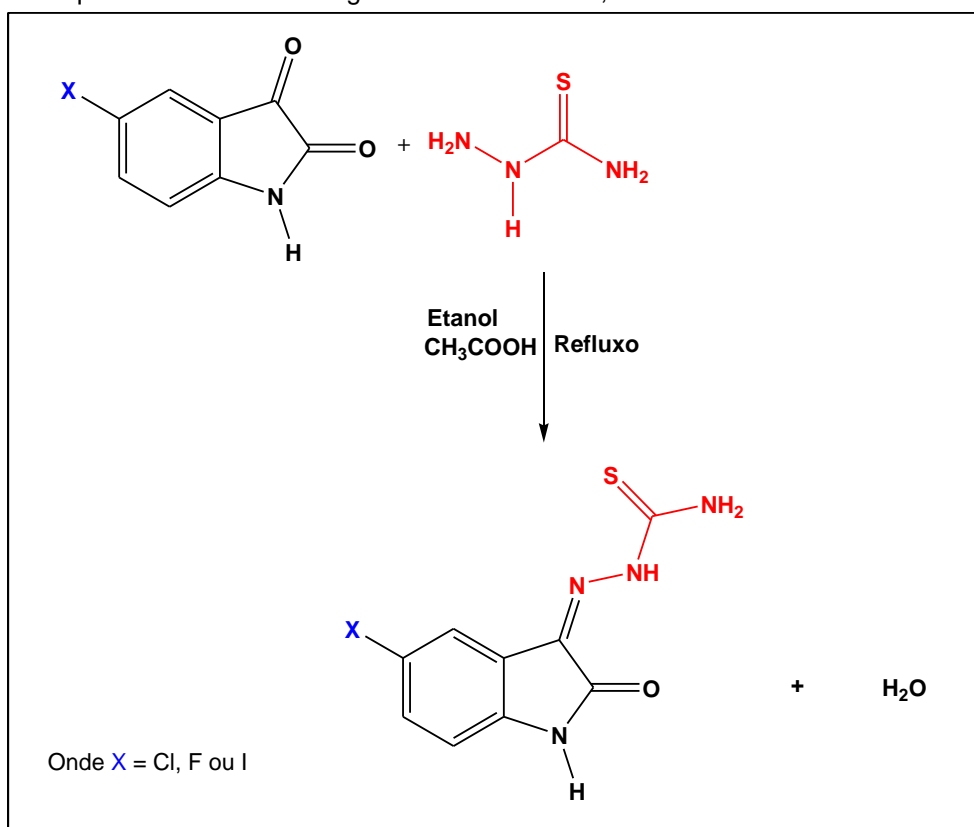


Tabela 1: Dados correspondentes à coloração, PF e rendimentos dos ligantes sintetizados

Ligante	Coloração	PF (°C)*	Rendimento (%)
5-Cl-HlsaTSC	amarelo	240-248	96
5-F-HlsaTSC	amarelo escuro	247-255	94
5-I-HlsaTSC	laranja	249-253	98

(*)Para todos os ligantes, observou-se PF em uma faixa de decomposição.

Tabela 2: Dados obtidos através da análise CHN para os ligantes sintetizados

Ligantes	Experimental			Calculado		
	C %	N %	H %	C %	N %	H %
5-Cl-HIsaTSC	42,43	22,28	2,81	42,44	22,00	2,77
5-F-HIsaTSC	45,80	23,90	3,16	45,37	23,52	2,96
5-I-HIsaTSC	31,64	17,06	2,16	31,23	16,19	2,04

5.1.1. Processo de cristalização dos ligantes

Para a formação de monocristais aptos à difração de raios X, foram feitos diversos ensaios de cristalização, com diferentes solventes e/ou mistura de solventes, sendo que os resultados satisfatórios desses ensaios se deram conforme descrito abaixo:

→ **5-Cl-HIsaTSC**: solubilizou-se 30 mg do ligante em uma mistura de 5 mL de etanol e 5 mL de acetonitrila, sob agitação por alguns segundos. Em seguida, foi feita uma filtração simples, sendo que os monocristais (de cor amarelo e em formato de blocos) aptos à difração de raios X foram obtidos através da evaporação lenta dessa mistura de solventes.

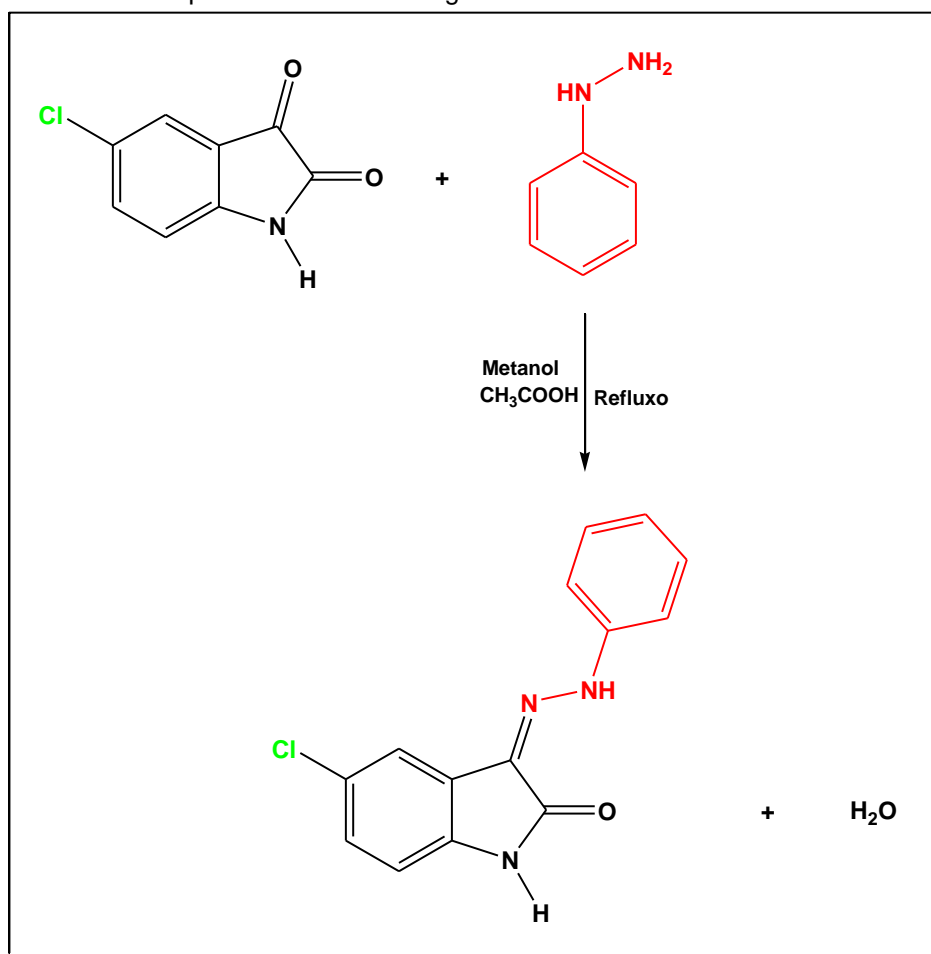
→ **5-F-HIsaTSC**: solubilizou-se 30 mg do ligante em 10 mL de etanol, sob agitação por alguns segundos. Em seguida, foi feita uma filtração simples, sendo que os monocristais (de cor amarelo escuro e em formato de blocos) aptos à difração de raios X foram obtidos através da evaporação lenta do solvente.

→ **5-I-HIsaTSC**: solubilizou-se 30 mg do ligante em 10 mL de THF, sob agitação por alguns segundos. Em seguida, foi feita uma filtração simples, sendo que os monocristais (de cor laranja e em formato de pequenos blocos) aptos à difração de raios X foram obtidos através da evaporação lenta do solvente.

5.2. Síntese do ligante 5-Cl-isatina-3-fenil-hidrazona (5-Cl-HIsaPhHDZ)

O Esquema 7 traz a síntese para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, sendo que o procedimento detalhado encontra-se no Anexo A (Pág. 157). Foi obtido um precipitado de coloração vermelha, apresentando ponto de fusão (faixa de decomposição) em 273-274 °C, com um rendimento de 75 %.

Esquema 7: Síntese do ligante 5-Cl-isatina-HIsaPhHDZ



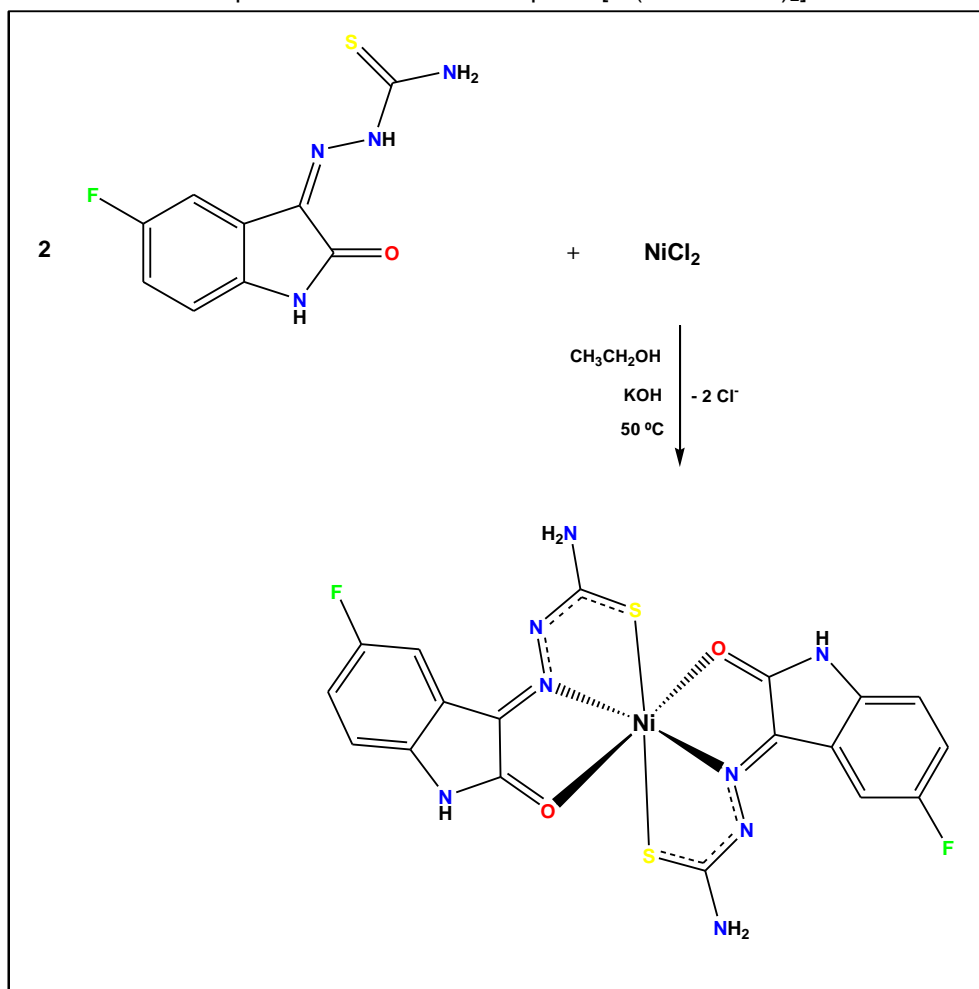
5.2.1. Processo de cristalização do ligante

Solubilizou-se 30 mg do ligante em 10 mL metanol, sob agitação por alguns segundos. Em seguida, foi feita uma filtração simples, sendo que os monocristais (de cor avermelhado e em formato de pequenos blocos) aptos à difração de raios X foram obtidos através da evaporação lenta do solvente.

5.3. Síntese do complexo de Ni(II) com o ligante 5-F-isatina-3-tiossemicarbazona [Ni(5-F-IsaTSC)₂]

O Esquema 8 mostra a síntese do complexo de Ni(II), sendo que o procedimento detalhado pode ser encontrado no Anexo A (Pág 157).

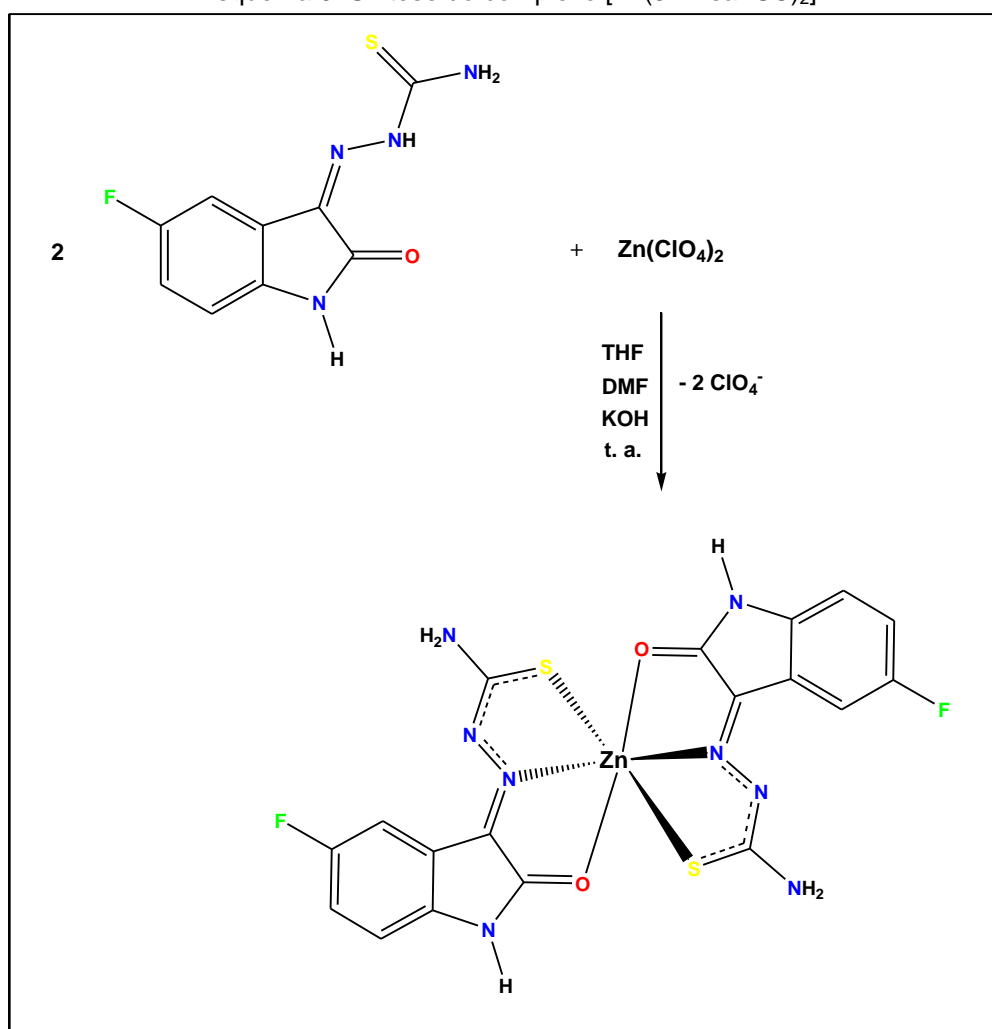
Esquema 8: Síntese do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂]



5.4. Síntese do complexo de Zn(II) com o ligante 5-F-isatina-3-tiossemicarbazona [Zn(5-F-IsaTSC)₂]

O Esquema 9 mostra a síntese do complexo de Zn(II), sendo que o procedimento detalhado pode ser encontrado no Anexo A (Pág. 158).

Esquema 9: Síntese do complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂]



6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

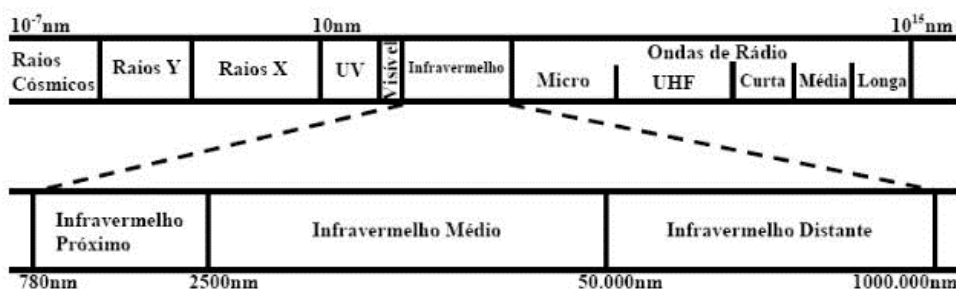
6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho é certamente uma das técnicas mais importantes e utilizadas. Sua área de aplicação é bastante vasta e envolve desde a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, até mesmo a análise de misturas complexas, como poluentes atmosféricos. (Barbosa, L. C. A., 2008).

É uma técnica usada para caracterizar compostos em termos de força e número de ligação que se fazem presentes. Pode-se usar para detectar a presença de compostos conhecidos, no acompanhamento de variação de concentração de espécies durante uma reação, determinar constituintes de um composto desconhecido, determinar a estrutura provável de um composto e medir a propriedade das ligações (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético que se situa entre as regiões do visível e micro-ondas (Figura 49), compreendendo a faixa de número de ondas entre 14.290 e 200 cm^{-1} . As regiões que estão situadas entre 14.290 - 4000 cm^{-1} é denominada *infravermelho próximo* e as regiões que se situam entre 700 - 200 cm^{-1} é conhecida por *infravermelho distante*. Já a região que apresenta números de onda entre 4000 - 400 cm^{-1} é a mais usada e é conhecida como *infravermelho médio* (Silverstein, R. M., *et al.*, 2012 e Barbosa, L. C. A., 2008).

Figura 49: Espectro eletromagnético (escala em nm)



6.1.1. Espectroscopia na região do IV para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC

As Figuras 50, 51 e 52 mostram os espectros referentes às análises de espectroscopia na região do IV para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC, respectivamente. A Tabela 3 resume os principais valores das bandas encontradas em cada espectro, além de mostrar um comparativo com compostos semelhantes encontrados na literatura.

As bandas observadas permitem a caracterização dos ligantes, sendo que a presença do $\nu_{C=N}$ se dá devido ao ataque nucleofílico do nitrogênio da tiossemicarbazida sobre a carbonila de um aldeído e/ou cetona para posteriormente formar uma tiossemicarbazona (Tenório, R. P., *et al.*, 2005). Dessa forma, a presença do $\nu_{C=N}$ nos espectros dos ligantes, evidencia a formação dos mesmos.

Figura 50: Espectro de IV para o ligante 5-Cl-HlsaTSC, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}

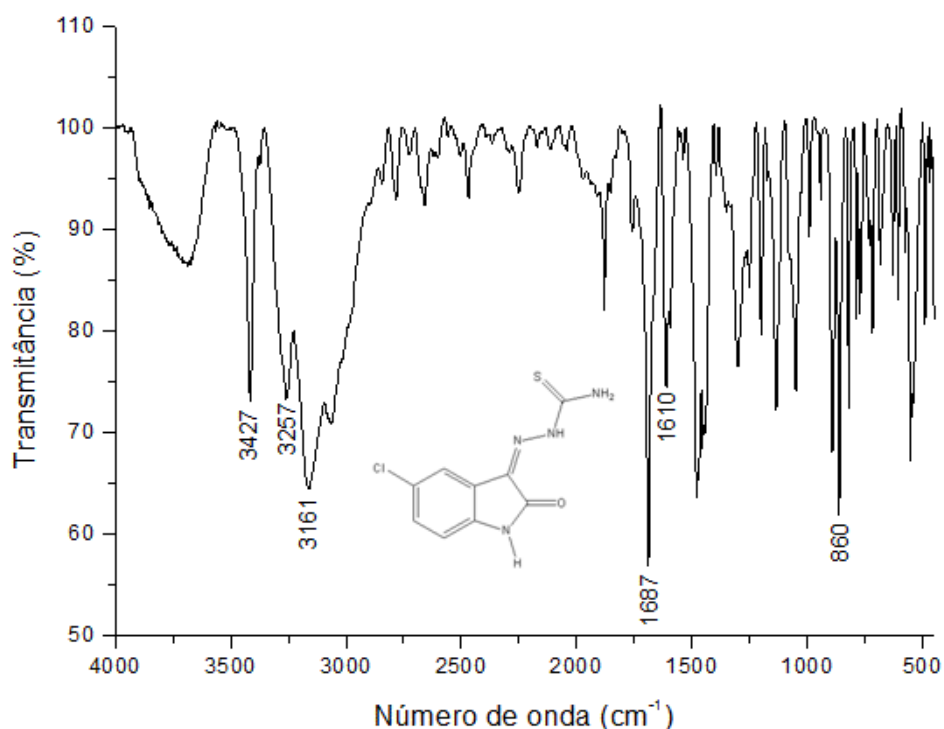


Figura 51: Espectro de IV para o ligante 5-F-HIsaTSC, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}

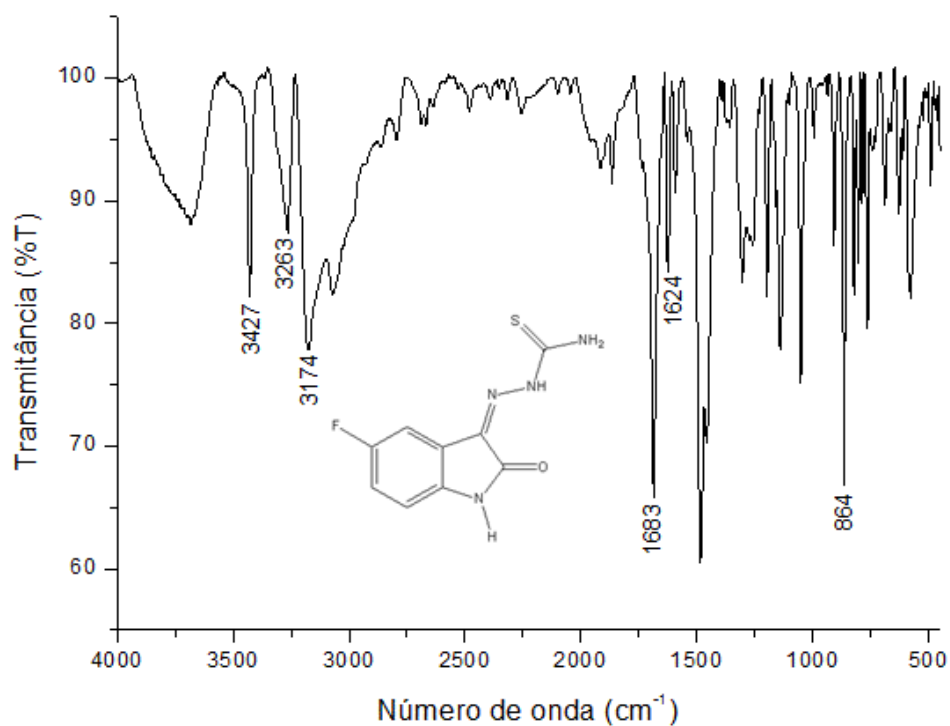


Figura 52: Espectro de IV para o ligante 5-I-HIsaTSC, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}

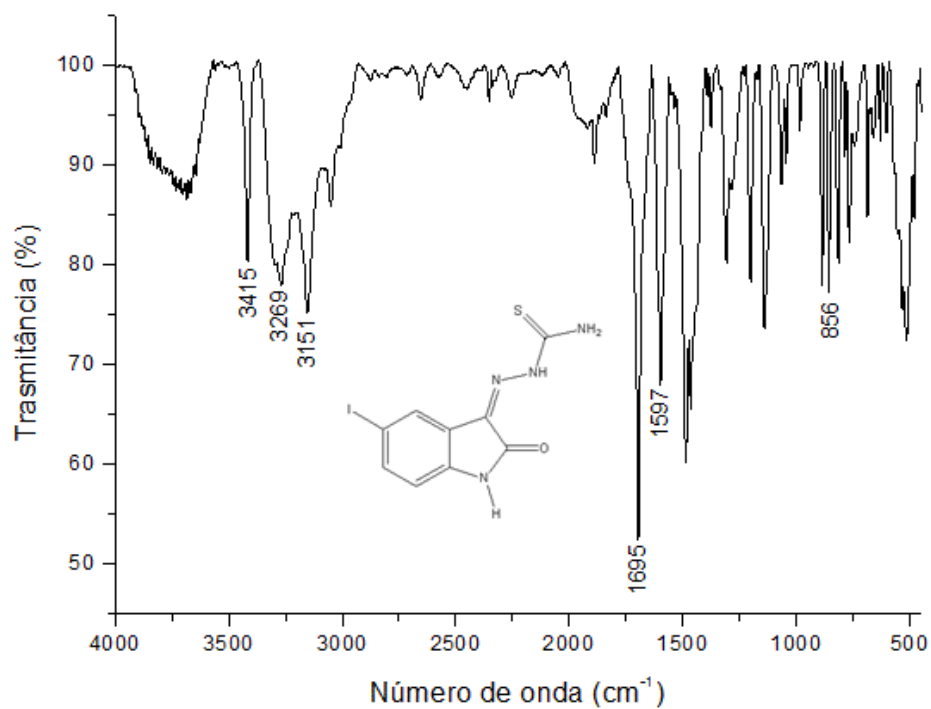


Tabela 3: Comparação entre as bandas observadas para os espectros de IV dos ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC, e compostos semelhantes encontrados na literatura

Atribuição	5-Cl-HlsaTSC		5-F-HlsaTSC		5-I-HlsaTSC		Literatura**
	Nº de onda (cm ⁻¹)	Int.*	Nº de onda (cm ⁻¹)	Int.*	Nº de onda (cm ⁻¹)	Int.*	Nº de onda (cm ⁻¹)
vC=N	1610	m	1624	m	1597	F	1594-1609
vC=S	860	F	864	F	856	m	852-857
vC=O	1687	MF	1683	F	1695	MF	1690-1695
v _{ass} N-H _{amina} 1 ^a	3427	F	3427	m	3415	m	3247
vN-H _{amina} 2 ^a	3161	m	3174	m	3151	m	3180
vN-H _{amida}	3257	m	3263	f	3269	m	3240

(*)Intensidade: MF = muito forte, F = forte, m = média, f = fraca.

(**)Arkinchan, N. T., *et al.*, 2002; Barbosa, L. C. A., 2008; Sagdinc, S. *et al.*, 2009; Fonseca, A. S., *et al.*, 2010; Pederzolli, F. R. S., 2011; Pavia, D. L., *et al.*, 2012; Pervez, H., *et al.*, 2013 e Ali, A. Q., *et al.*, 2014

Os valores de vC=N encontrados nos espectros dos ligantes 5-Cl-HlsaTSC (1610 cm⁻¹), 5-F-HlsaTSC (1624 cm⁻¹) e 5-I-HlsaTSC (1597 cm⁻¹) estão de acordo aos encontrados na literatura para compostos semelhantes como 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona (Pederzolli, F. R. S., 2011), 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona (Pervez, H., *et al.*, 2013) e isatina-3-feniltiossemicarbazona (Ali, A. Q., *et al.*, 2014). Já o vC=O de amidas, de acordo com Pavia, D. L., 2012 e Barbosa, L. C. A., 2008, ocorrem em regiões de 1680-1630 cm⁻¹. No entanto, esses valores podem sofrer alterações devido ao oxigênio da carbonila formar ligações de hidrogênio, o que ocorre com os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC e que pode ser confirmado pelos dados de difração de raios X (Págs. 111, 116 e 122).

Os valores de vC=O atribuídos aos ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC foram 1687 cm⁻¹, 1683 cm⁻¹ e 1695 cm⁻¹, respectivamente e estão de acordo aos encontrados na literatura para compostos similares, como 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona (Sagdinc, S. *et al.*, 2009), isatina-3-feniltiossemicarbazona (Fonseca, A. S., *et al.*, 2010), 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona (Pederzolli, F. R. S., 2011), 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona Pervez, H., *et al.*, 2013 e 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona (Ali, A. Q., *et al.*, 2014).

Por serem moléculas que apresentam deslocalização eletrônica, as tiossemicarbazonas podem coexistir nas formas tiona (C=S) ou tiol (S-H) (Pal,

I., *et al.*, 2002 e Tenório, R. P., *et al.*, 2005) e quando a forma predominante for a tiol, o espectro de IV apresenta bandas na faixa de 2500-2600 cm^{-1} (Pavia, D. L., 2012 e Barbosa, L. C. A., 2008). Nos espectros dos ligantes aqui apresentados, não ocorrem bandas significativas nessa região, o que indica a forma tiona para os mesmos e que pode ser confirmado pelos dados de difração de raios X (Págs. 109, 114 e 120).

Os valores atribuídos aos $\nu\text{C}=\text{S}$ dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC (860 cm^{-1}), 5-F-HIsaTSC (864 cm^{-1}) e 5-I-HIsaTSC (856 cm^{-1}) condizem com os valores encontrados para isatinas-tiossemicarbazonas semelhantes, como é o caso da 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona, determinada por Pederzoli, F. R. S. em 2011 e a isatina-3-tiossemicarbazona sintetizada por Akinchan, N. T., *et al.* em 2002.

A identificação exata dos νNH não é tarefa fácil, visto que para aminas e amidas, tais estiramentos são encontrados nas regiões de 3200-3500 cm^{-1} (Pavia, D. L., 2012 e Barbosa, L. C. A., 2008). No entanto, são encontradas algumas características que auxiliam nessa identificação, como é o caso dos νNH referentes a amidas secundárias que apresentam interações de hidrogênio. Estas, comumente se apresentam em regiões de 3370-3270 cm^{-1} (Barbosa, L. C. A., 2008), fato que ocorre nos ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, e que pode se confirmar através dos dados de difração de raios X (Págs. 111, 117 e 122).

Os valores de $\nu\text{NH}_{\text{amida}}$ atribuídos para os ligantes nesse trabalho (5-Cl-HIsaTSC: 3257 cm^{-1} ; 5-F-HIsaTSC: 3263 cm^{-1} ; 5-I-HIsaTSC: 3269 cm^{-1}), condizem com o valor encontrado por Sagdinc, S. *et al.* em 2009 para o 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona.

Os valores de estiramentos encontrados em 3161 cm^{-1} , 3174 cm^{-1} e 3151 cm^{-1} para 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, respectivamente, podem ser atribuídos aos $\nu\text{NH}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$, indicando a forma protonada dos mesmos e que pode ser confirmada por dados de difração de raios X (Págs. 108, 114 e 119). Por estar ligado ao nitrogênio imínico, o grupo $\text{NH}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$ se torna flexível devido a possibilidade de deslocalização eletrônica. Sagdinc, S. *et al.* em 2009,

encontrou o valor de 3180 cm^{-1} para o $\nu\text{NH}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$ do composto 5-flúor-isatina-3-feniltiossemicarbazona, que é condizente aos encontrados para os ligantes nesse trabalho.

As aminas primárias apresentam duas bandas na região de $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, sendo as frequências maiores atribuídas às vibrações assimétricas (Pavia, D. L., 2012 e Barbosa, L. C. A., 2008). Nos espectros dos ligantes apresentados nesse trabalho (5-Cl-HIsaTSC: 3427 cm^{-1} , 5-F-HIsaTSC: 3427 cm^{-1} e 5-I-HIsaTSC: 3415 cm^{-1}), só é possível encontrar um estiramento referente ao grupo $\text{NH}_{\text{amina } 1^{\text{a}}}$, que pode ser atribuído ao $\nu_{\text{ass}}\text{NH}_{\text{amina } 1^{\text{a}}}$. No trabalho de Pederzoli, F. R. S., 2009, encontrou-se o valor de 3427 cm^{-1} para o composto 5-bromo-isatina-3-tiossemicarbazona, que está de acordo aos encontrados para os ligantes nesse trabalho.

6.1.2. Espectroscopia na região do IV para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

A Figura 53 mostra o espectro referente à análise de espectroscopia na região do IV para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ. A Tabela 4 resume os principais valores das bandas encontradas no espectro, além de mostrar um comparativo com compostos semelhantes encontrados na literatura.

As bandas observadas no espectro de IV para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ permitem a caracterização do mesmo. Assim, da mesma forma que para as tiossemicarbazonas, as hidrazonas formam derivados $\text{C}=\text{N}$ de aldeídos e/ou acetonas. Por conta disso, a presença do $\nu\text{C}=\text{N}$ evidencia a formação do ligante em questão.

Figura 53: Espectro de IV para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}

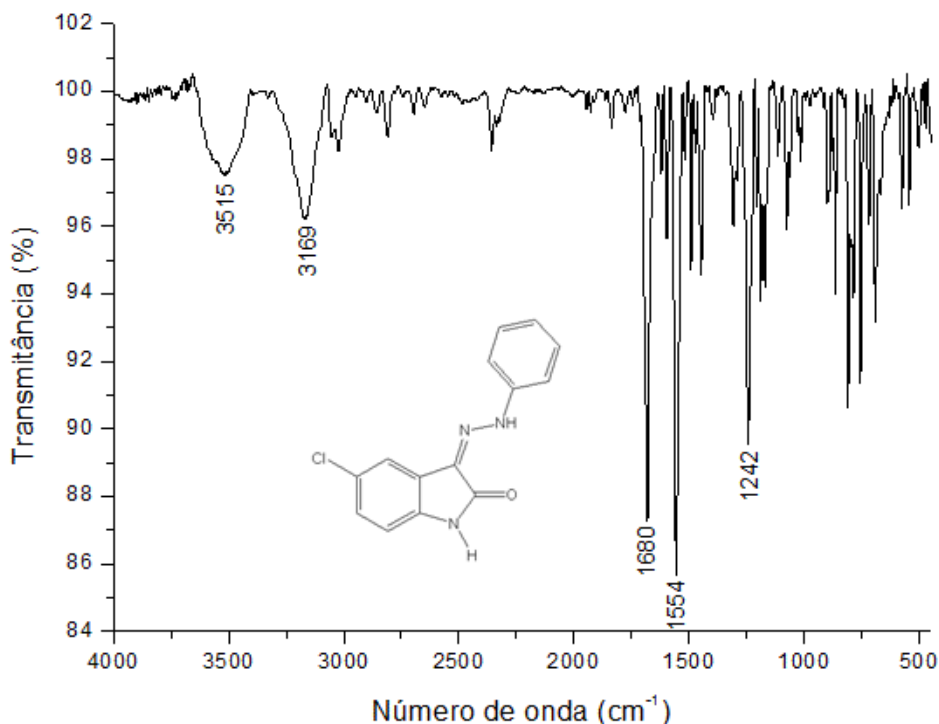


Tabela 4: Comparação entre as bandas observadas para o espectro de IV do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ e compostos semelhantes encontrados na literatura

Atribuição	5-Cl-HIsaPhHDZ		Literatura**
	Nº de onda (cm^{-1})	Intens.*	Nº de onda (cm^{-1})
$\nu\text{C}=\text{N}$	1554	MF	1595-1523
$\nu\text{C}=\text{O}$	1680	MF	1682-1630
$\nu\text{N}-\text{H}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$	3169	f	3165
$\nu\text{N}-\text{H}_{\text{amida}}$	3516	f	3370-3270
$\nu\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$	1242	F	1360-1250

(*)Intensidade: MF = muito forte, F = forte, f = fraca

(**)Sridhar, S. K., *et al.*, 2001; Barbosa, L. C. A., 2008; Fonseca, A. S., *et al.*, 2010

O valor de $\nu\text{C}=\text{N}$ encontrado para o espectro do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ (1554 cm^{-1}) está de acordo aos encontrados na literatura para compostos semelhantes, como isatina-3-fenil-hidrazona e 5-nitro-isatina-fenil-hidrazona (Sridhar, S. K., *et al.*, 2001) e isatina-3-toluisulfono-hidrazona (Fonseca, A. S., 2010).

O $\nu\text{C}=\text{O}$ para amidas, ocorre em regiões de $1680-1630 \text{ cm}^{-1}$ (Pavia, D. L., 2012 e Barbosa, L. C. A., 2008). Sridhar, S. K. e colaboradores em 2001,

encontraram 1682 cm^{-1} para o $\nu\text{C=O}$ referente ao composto 5-nitro-isatina-fenil-hidrazona. Nesse trabalho, para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, o estiramento referente a banda C=O pode ser observado em 1680 cm^{-1} , estando assim, de acordo com os valores encontrados na literatura.

De acordo com Barbosa, L. C. A., 2008, o $\nu\text{NH}_{\text{amida}}$ é encontrado em regiões de $3370\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ para compostos associados, na forma *trans*, que é o caso do ligante 5-Cl-HIsaPhTSC. No entanto, o valor de estiramento atribuído ao $\nu\text{NH}_{\text{amida}}$ nesse trabalho foi de 3515 cm^{-1} . Esse deslocamento encontrado pode ser atribuído a presença de interações de hidrogênio, fato esse que pode ser confirmado através da difração de raios X (Pág. 128).

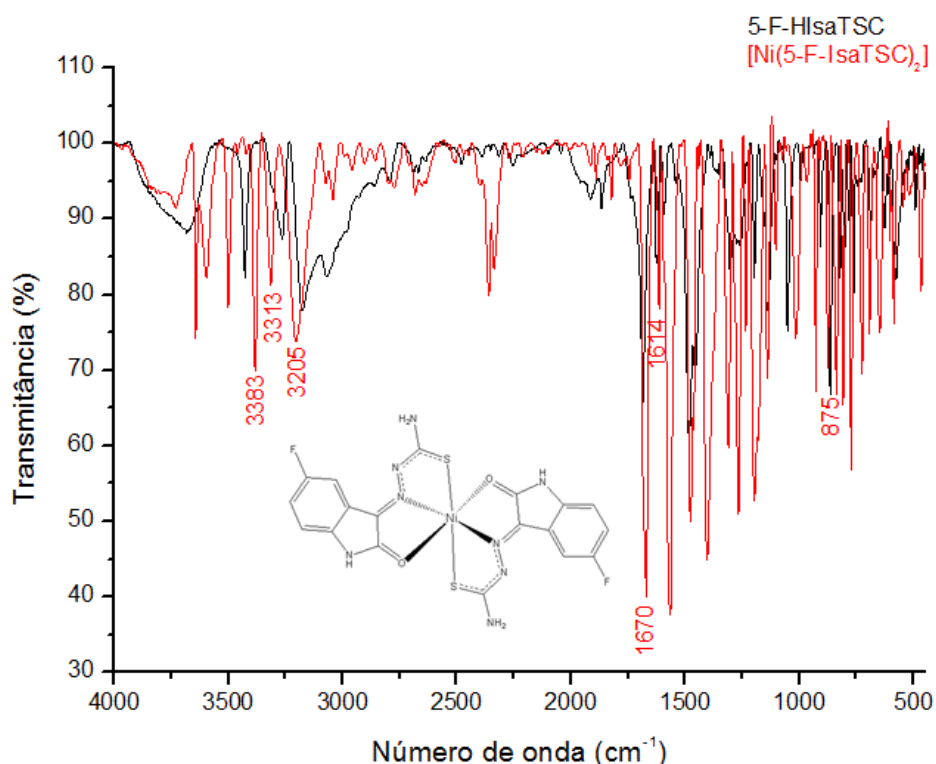
O valor de estiramento encontrado em 3169 cm^{-1} para 5-Cl-HIsaPhHDZ, pode ser atribuído ao $\nu\text{NH}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$, indicando a forma protonada do mesmo, o que pode ser confirmada por dados de difração de raios X (Pág. 125). Fonseca, A. S., em 2010 encontrou o valor de 3165 cm^{-1} para o composto isatina-3-toluilsulfono-hidrazona, que é condizente ao encontrado para o pré-ligante nesse trabalho.

Ademais, é observada no espectro do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ uma banda na região de 1242 cm^{-1} , de forte intensidade. De acordo com Barbosa, L. C. A., 2008, essa banda é referente ao estiramento entre o carbono do anel aromático e o nitrogênio da amina secundária.

6.1.3. Espectroscopia na região do IV para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂]

A Figura 54 mostra o espectro de IV obtido para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂]. Os principais grupos que caracterizam a formação do complexo, bem como a comparação entre os deslocamentos sofridos em relação ao ligante livre, estão listados na Tabela 5.

Figura 54: Espectro de IV para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$, abrangendo a região entre 500 e 4000 cm^{-1}



Ao se comparar o espectro de IV obtido para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$ em relação ao ligante livre, percebe-se que as mais acentuadas mudanças nas frequências de vibrações sofridas pelos grupos funcionais do ligante livre, evidenciam a coordenação desses grupos ao centro metálico.

Tabela 5: Comparação das bandas obtidas para o espectro de IV de $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$

Atribuição	5-F-HIsaTSC		$[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$	
	Nº de onda (cm^{-1})	Intens.*	Nº de onda (cm^{-1})	Intens.*
$\nu\text{C}=\text{N}$	1624	M	1614	f
$\nu\text{C}=\text{S}$	864	F	875	M
$\nu\text{C}=\text{O}$	1683	F	1670	MF
$\nu\text{N}-\text{H}_{\text{amina } 1^{\text{a}}}$	3174	M	3205	M
$\nu\text{N}-\text{H}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$	3427	M	3383	M
$\nu\text{N}-\text{H}_{\text{amida}}$	3263	f	3313	F

(*)Intensidade: MF = muito forte, F = forte, M = média, f = fraca.

Como se pode observar na Tabela 5, o grande deslocamento sofrido pelo $\nu\text{N}-\text{H}_{\text{amina } 2^{\text{a}}}$ pode estar relacionado ao fato do ligante encontrar-se

desprotonado no complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$. Em contrapartida, os deslocamentos sofridos para o $\nu\text{N-H}_{\text{amina } 1^{\text{a}}}$ e $\nu\text{N-H}_{\text{amida}}$ se justificam pela formação de interações de hidrogênio na estrutura do complexo, que por sua vez, pode ser confirmado pelos dados de difração de raios X (Pág. 135).

O $\nu\text{C=O}$ varia 13 cm^{-1} para menor número de onda, condizente com estudos encontrados na literatura. Ali, A. Q. e colaboradores encontraram um deslocamento de 22 cm^{-1} para um menor número de onda no complexo $[\text{Ni}(\text{5-CH}_3\text{-IsaPhTSC})_2]$, bem como Ferrari, M. B. e colaboradores, que também encontraram um deslocamento negativo de 22 cm^{-1} para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-CH}_3\text{-IsaTSC})_2]$. Esses deslocamentos referentes ao $\nu\text{C=O}$, indicam que o oxigênio da porção isatina está coordenado ao centro metálico.

O deslocamento sofrido pelo $\nu(\text{C=N})$, de 1624 cm^{-1} no ligante livre para 1614 cm^{-1} no complexo, indica que o nitrogênio azometínico está coordenado ao íon Ni(II). Estudo semelhante foi feito por Ali, A. Q. e colaboradores, que também encontraram um deslocamento negativo no $\nu(\text{C=N})$ para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-CH}_3\text{-IsaPhTSC})_2]$.

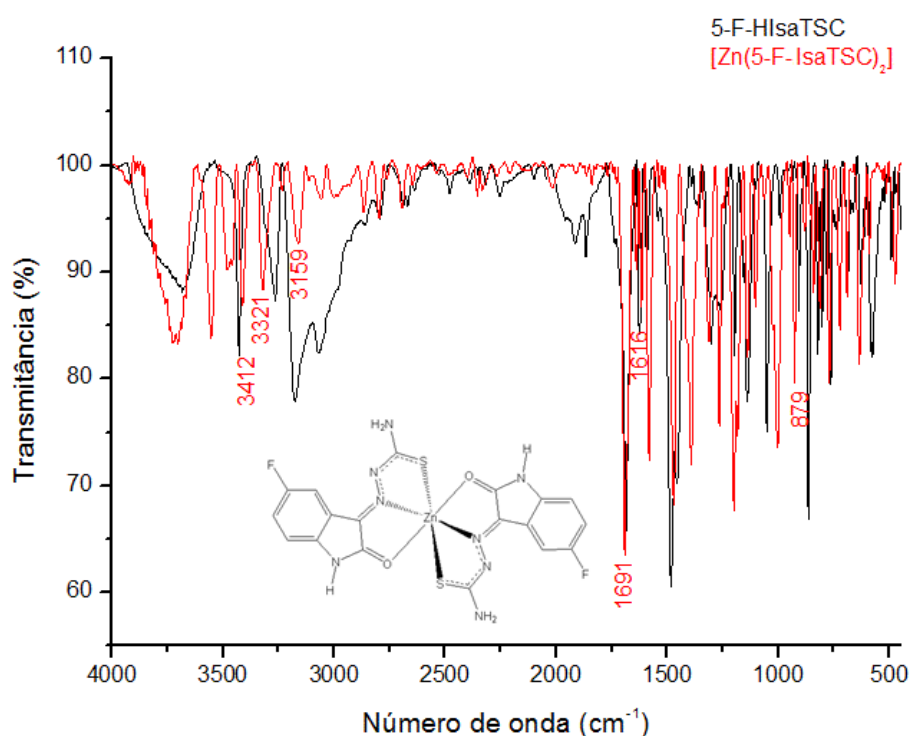
A atribuição da banda C=S tem uma contribuição importante para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$, uma vez que a mesma sofre um deslocamento positivo de 11 cm^{-1} , indicando assim, a coordenação do átomo de enxofre ao íon metálico. Para os complexos $[\text{Ni}(\text{5-CH}_3\text{-IsaPhTSC})_2]$ e $[\text{Ni}(\text{5-CH}_3\text{-IsaTSC})_2]$ (Ali, A. Q., *et al.* e Ferrari, M. B., *et al.*, respectivamente) também observou-se a coordenação do átomo de enxofre ao metal. No entanto, nos estudos de IV, os deslocamentos sofridos pelo $\nu(\text{C=S})$ foram para menores números de onda.

A partir dos dados de IV, pode-se inferir que o ligante 5-F-HIsaTSC coordena-se ao íon Ni(II) de forma tridentada, via N,O,S-doador. Essa informação pode ser confirmada através da técnica de difração de raios X, que está apresentada na Pág. 132.

6.1.4. Espectroscopia na região do IV para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂]

A Figura 55 mostra o espectro de IV obtido para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂]. Os principais grupos que caracterizam a formação do complexo, bem como a comparação entre os deslocamentos sofridos em relação ao ligante livre, estão listados na Tabela 6.

Figura 55: Espectro de IV para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂], abrangendo a região entre 500 e 4000 cm⁻¹



Ao se comparar o espectro de IV obtido para o complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂] em relação ao ligante livre, percebe-se que as mais acentuadas mudanças nas frequências de vibrações sofridas pelos grupos funcionais do ligante livre, evidenciam a coordenação desses grupos ao centro metálico.

Tabela 6: Comparação das bandas obtidas para o espectro de IV de $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$

Atribuição	5-F-HIsaTSC		$[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$	
	Nº de onda (cm^{-1})	Inten.*	Nº de onda (cm^{-1})	Inten.*
$\nu C=N$	1624	M	1616	f
$\nu C=S$	864	F	879	f
$\nu C=O$	1683	F	1691	MF
$\nu N-H_{\text{amina } 1^a}$	3174	M	3159	f
$\nu N-H_{\text{amina } 2^a}$	3427	M	3412	f
$\nu N-H_{\text{amida}}$	3263	f	3321	f

(*)Intensidade: MF = muito forte, F = forte, M = média, f = fraca.

Assim como para o complexo $[Ni(5-F-IsaTSC)_2]$, o deslocamento sofrido pelo $\nu N-H_{\text{amina } 2^a}$, pode estar relacionado ao fato do ligante encontrar-se desprotonado no complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$. Também como no complexo $[Ni(5-F-IsaTSC)_2]$, os deslocamentos sofridos para o $\nu N-H_{\text{amina } 1^a}$ e $\nu N-H_{\text{amida}}$ se justificam pela formação de ligações de hidrogênio na estrutura do complexo, que pode ser confirmado pelos dados de difração de raios X (Págs. 142 e 143).

O deslocamento de 8 cm^{-1} para um menor número de onda sofrido pelo $\nu C=N$ no $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$, indica a coordenação do átomo de nitrogênio azometínico ao centro metálico. Esse fato é condizente com estudos encontrados na literatura, como é o caso do complexo $[Zn(IsaHexim)_2]$ que apresenta um deslocamento negativo de 14 cm^{-1} e o átomo de nitrogênio azometínico está coordenado ao íon central (Labisbal, E., *et al*, 2000).

A banda $C=O$ para o complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$, sofre um deslocamento de 8 cm^{-1} para maior número de onda, indicando a coordenação do oxigênio da porção isatina ao íon $Zn(II)$. Da mesma forma, para o complexo $[Zn(5-F-IsaPhTSC)_2]$ também há coordenação do oxigênio da isatina ao centro metálico e no espectro de IV se observou um deslocamento positivo referente ao $\nu C=O$ (Fonseca, A. S., 2010).

O $\nu C=S$ para o complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$ sofreu um deslocamento positivo de 15 cm^{-1} . Fonseca, A. S. em 2010, de forma semelhante, também encontrou um deslocamento positivo para o $\nu C=S$ do complexo $[Zn(5-F-IsaPhTSC)_2]$. Da mesma forma que para o complexo $[Zn(5-F-IsaPhTSC)_2]$, o

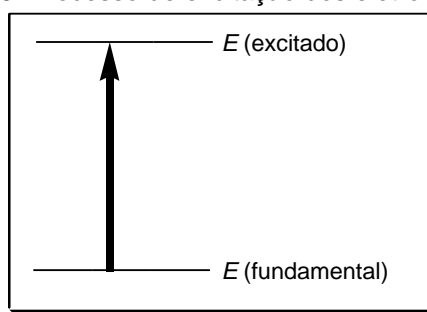
deslocamento sofrido pelo $\nu_{C=S}$ nesse trabalho, indica a coordenação do átomo de enxofre ao centro metálico.

Assim como para o complexo $[Ni(5-F-IsoTSC)_2]$, a partir dos dados de IV, pode-se indicar que o ligante 5-F-HIsoTSC coordena-se ao íon $Zn(II)$ de forma tridentada, através dos átomos doadores nitrogênio, oxigênio e enxofre. Essa informação pode ser confirmada através da técnica de difração de raios X, que está apresentada na Pág. 138.

6.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível está entre as técnicas mais usadas para o estudo de compostos inorgânicos e é amparada na observação da radiação eletromagnética nas regiões do visível (Vis) e do ultravioleta (UV) do espectro. É também conhecida como espectroscopia eletrônica, pois a energia é usada para excitar as espécies para níveis de energia mais altos, como mostra a Figura 56 (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

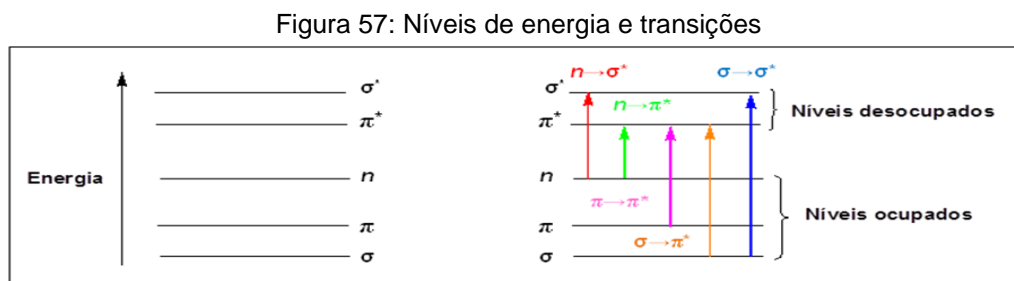
Figura 56: Processo de excitação dos elétrons



Fonte: Adaptado de Pavia, L. D., *et al.*, 2012

Quando uma molécula absorve energia, a transição mais provável é de que um elétron seja promovido de um orbital ocupado de maior energia (HOMO) para um orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO). Na maioria das moléculas, os orbitais ocupados de menor energia são os orbitais σ , enquanto os orbitais π ficam em níveis de energia um pouco mais altos e os orbitais n (não-ligantes) ficam em níveis energéticos ainda maiores. Os orbitais

desocupados ou antiligantes (π^* e σ^*) são os de maior energia frente aos demais. A Figura 57 ilustra os níveis de energia e transições. (Pavia, L. D., *et al.*, 2012).



Fonte: Adaptado de Pavia, L. D., *et al.*, 2012

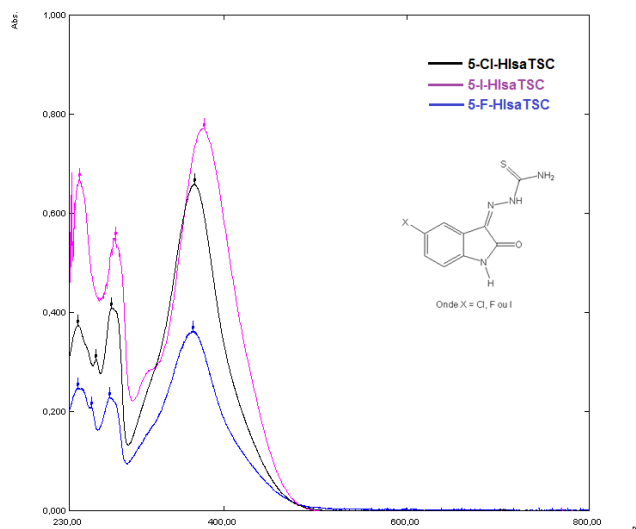
Além disso, os princípios da espectroscopia UV-vis seguem a Lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon \cdot b \cdot c$), onde A é a absorvância, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, b é o caminho óptico onde o feixe é percorrido e c é a concentração molar das espécies absorvedoras (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

6.2.1. Espectroscopia na região do UV-Vis para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC

A Figura 58 traz os espectros sobrepostos dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, obtidos através de espectroscopia na região do UV-Vis. As bandas encontradas, bem como suas absorvidades molares (ϵ), podem ser observadas na Tabela 7.

A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis se mostra importante na detecção da forma tautomérica de uma tiossemicarbazona. Grupos tióis (S-H) absorvem energia entre 200-220 nm e apresentam transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ (Pavia, D. L., *et al.*, 2012). Essas transições atribuídas ao grupo tiol não ocorrem nos espectros dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, confirmando que os mesmos encontram-se na forma tiona (C=S).

Figura 58: Sobreposição dos espectros de UV-Vis para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC



Os anéis aromáticos exibem três bandas, chamadas *primárias* e *secundárias*. As bandas primárias ocorrem em 182 e 202 nm, enquanto as bandas secundárias são encontradas na região de 254 nm. No entanto, a banda primária na região de 184 nm, apesar de ser permitida, não é observada em condições normais experimentais, devido a maioria do alcance dos instrumentos utilizados (Pavia, D. L., *et al.*, 2012).

Nesse trabalho, foram encontradas as bandas nas regiões de 254-259 nm nos espectros dos ligantes 5-Cl-HlsaTSC (preto) e 5-F-HlsaTSC (azul), sendo condizentes aos dados relatados na literatura por Bandeira, K. C. T., 2012; Kandemirli, F., *et al.*, 2009, Pavia, D. L., *et al.*, 2012 e Salles, M., R., 2009). Além disso, são observadas bandas em torno de 274-284 nm e que estão de acordo com os dados de Pathan, A. H., *et al.*, 2012 para compostos semelhantes.

De acordo com Pavia, D. L., *et al.*, 2012, as bandas observadas em comprimentos de onda menores que 250 nm e acima de 300 nm, são atribuídas a compostos simples que possuam tanto sistemas π , como pares de elétrons isolados. Para os ligantes apresentados nesse trabalho, são encontradas bandas nas regiões de 239-241 nm. Isso vai ao encontro dos dados encontrados por Labisbal, E., *et al.*, 2000; Konstantinovic, S. S., *et al.*, 2007 e Bandeira, K. C. T., 2012 para compostos semelhantes.

Tabela 7: Dados obtidos através da técnica de UV-Vis para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC

Ligante	λ (nm)*	ϵ^*
5-Cl-HIsaTSC	239,6	4764
	259,6	3885
	276,6	5210
	367,2	8382
5-F-HIsaTSC	239,6	2943
	254,6	2491
	274,0	2717
	365,2	4314
5-I-HIsaTSC	241,0	11574
	284,0	9602
	376,5	13269

(*) λ = comprimento de onda; T.E. = transições eletrônicas; ϵ = absorvidade molar ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

No espectro do ligante 5-I-HIsaTSC (rosa) há ainda, a presença de uma banda na região de ~300 nm que, para uma melhor interpretação, seria necessário uma deconvolução do resultado gráfico. No entanto, a mesma não foi feita por não interferir no resultado final, uma vez que outras análises feitas já foram essenciais na caracterização estrutural do composto.

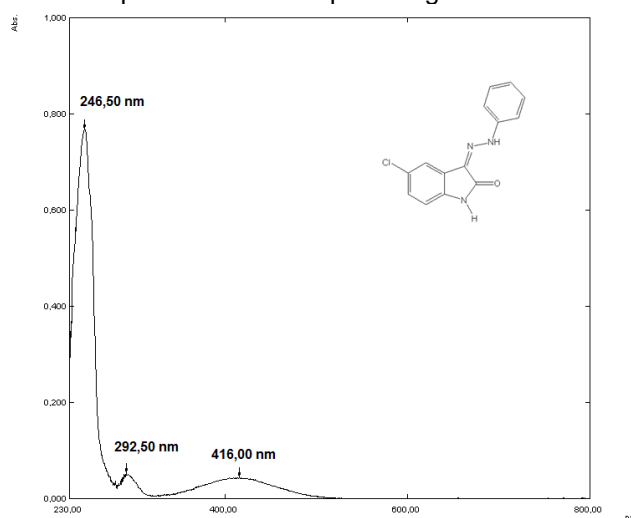
Ademais, cabe ressaltar que a escolha do solvente pode influenciar no perfil do espectro de UV-Vis. O uso de um solvente apolar, não estabelece interações de hidrogênio com a amostra e o espectro fica o mais próximo do espectro que seria produzido no estado gasoso. Em contrapartida, no uso de solventes polares, as interações de hidrogênio produzidas, podem formar complexos soluto-solvente, o que pode influenciar diretamente no comprimento de onda gerado no espectro (Pavia, D. L., *et al.*, 2012).

Para a análise de UV-Vis nesse trabalho, foi usado como solvente tetrahidrofurano. Este é um solvente polar e assim, alguns deslocamentos sofridos nos espectros, podem ter sido em decorrência da formação de interações de hidrogênio com os ligantes.

6.2.2. Espectroscopia na região do UV-Vis para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

A Figura 59 traz o espectro do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, obtido através de espectroscopia na região do UV-Vis. As bandas encontradas, bem como suas absorvidades molares (ϵ), podem ser observadas na Tabela 8.

Figura 59: Espectro de UV-Vis para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ



Para esse trabalho, foram sintetizados tanto compostos hidrazonas, como tiossemicarbazonas a partir de isatinas. As hidrazonas, assim como as tiossemicarbazonas, se caracterizam pela formação da ligação C=N. Dessa forma, a atribuição de bandas a partir do espectro de UV-Vis para o composto hidrazona é bastante semelhante às dos compostos tiossemicarbazonas apresentados anteriormente.

Tabela 8: Dados obtidos através da técnica de UV-Vis para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

Ligante	λ (nm)*	ϵ^*
5-Cl-HIsaPhHDZ	246,5	10392
	292,5	704
	416,0	582

(*) λ = comprimento de onda; T.E. = transições eletrônicas; ϵ = absorvidade molar ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Bandas observadas em comprimentos de onda menores que 250 nm e acima de 300 nm, são atribuídas a compostos simples que possuam tanto

sistemas π , como pares de elétrons isolados (Pavia, D. L., *et al.*, 2012). O espectro do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ apresenta uma banda na região de 246,5 nm e uma banda na região de 416,0 nm, que são condizentes aos dados da literatura para compostos similares (Labisbal, E., *et al.*, 2000; Konstantinovic, S. S., *et al.*, 2007 e Bandeira, K. C. T., 2012). Além disso, é observada uma banda na região de 292,5 nm. Essa banda está de acordo ao encontrado por Sathyadevi, S., *et al.*, 2012 e Pathan, A. H., *et al.*, 2012 para compostos semelhantes.

Da mesma forma que para os ligantes tiosemicarbazonas, a análise de espectroscopia na região do UV-Vis para 5-Cl-HIsaPhHDZ foi feita com solvente polar, tetrahidrofurano. Por conta disso, possíveis deslocamentos de bandas sofridos podem ser dados em virtude da presença de interações de hidrogênio entre o solvente e a amostra (Pavia, D. L., *et al.*, 2012).

6.2.3. Espectroscopia na região do UV-vis para o complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂]

A Figura 60 traz uma sobreposição dos espectros do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂] (preto) com o ligante 5-F-HIsaTSC (azul), obtidos através de espectroscopia na região do UV-Vis. As bandas encontradas, bem como suas absorvidades molares (ϵ), podem ser observadas na Tabela 9, bem como um comparativo com dados do ligante 5-F-HIsaTSC.

Figura 60: Sobreposição dos espectros de UV-Vis para o ligante 5-F-HIsaTSC e o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$

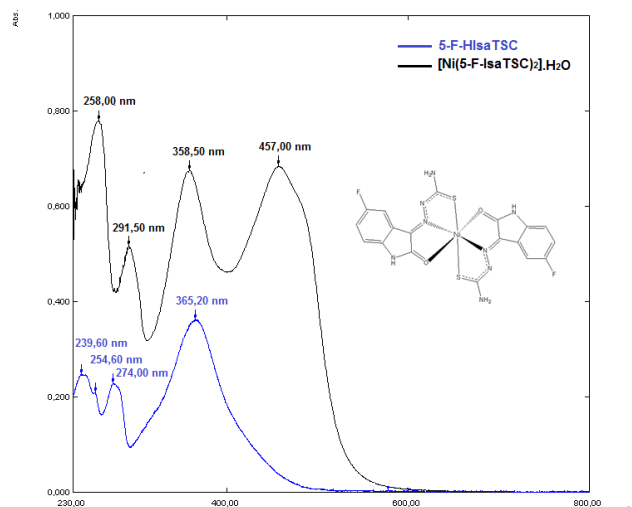


Tabela 9: Comparação dos dados obtidos pelos espectros de UV-Vis do ligante 5-F-HIsaTSC e do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$

5-F-HIsaPhTSC		$[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$	
λ (nm)*	ϵ^*	λ (nm)*	ϵ^*
239,6	2943	---	---
254,6	2491	258,0	207
274,0	2717	291,5	137
365,2	4314	---	---
---	---	358,5	180
---	---	457,0	182

(*) λ = comprimento de onda; T.E. = transições eletrônicas; ϵ = absorvidade molar ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Como pode ser visto na Figura 60, tanto ligante quanto o complexo apresentam quatro bandas de absorção. No entanto, a mudança no perfil do espectro observado para o complexo quando comparado ao ligante livre, sugere a formação do complexo de Ni(II).

No espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]$, percebe-se que após a complexação, houve o surgimento de uma nova banda na região de 457,0 nm. O surgimento de uma banda na região de 409-460 nm, também foi encontrado para complexos de Ni(II) com ligantes semelhantes e atribuída a banda de transferência de carga (Ali, A. Q., *et al.*, 2014; Bandeira, K. C. T., 2012 e Labisbal, E., *et al.*, 2000).

Com a ocorrência da complexação ocorreu um efeito batocrômico, que é o deslocamento das bandas de absorção para frequências mais baixas (maiores comprimentos de onda), nas bandas 254,6 e 274,0 nm do ligante. Além disso, houve uma sobreposição da banda em 358,5 nm presente no complexo, bem como o desaparecimento da banda em 239,6 nm.

6.2.4. Espectroscopia na região do UV-Vis para o complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂]

A Figura 61 traz uma sobreposição dos espectros do complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂] (vermelho) com o ligante 5-F-IsoTSC (azul), obtidos através de espectroscopia na região do UV-Vis. As bandas encontradas, bem como as transições eletrônicas atribuídas e suas absorvidades molares (ϵ), podem ser observadas na Tabela 10, bem como um comparativo com dados do ligante 5-F-IsoTSC.

Figura 61: Sobreposição dos espectros de UV-Vis para o ligante 5-F-IsoTSC e o complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂]

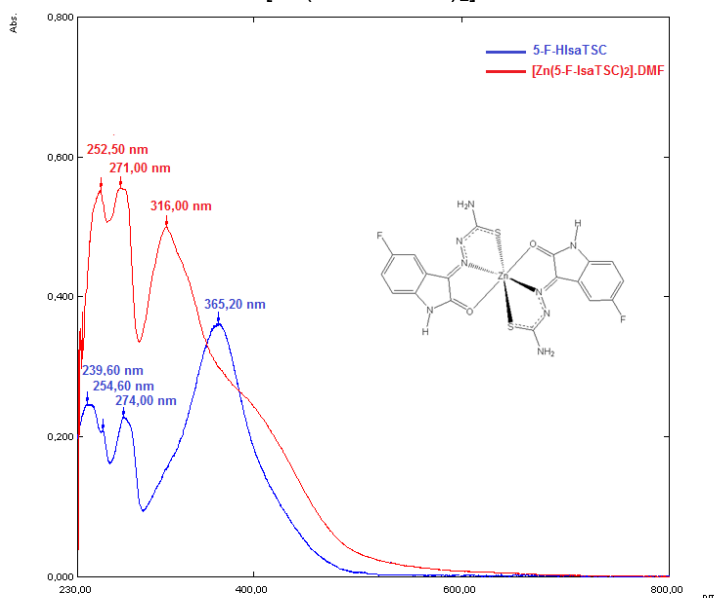


Tabela 10: Comparação dos dados obtidos pelos espectros de UV-Vis do ligante 5-F-HIsaTSC e do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$

5-F-HIsaPhTSC		$[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$	
λ (nm)*	ϵ^*	λ (nm)*	ϵ^*
239,6	2943	---	---
254,6	2491	252,5	14865
274,0	2717	271,0	14946
---	---	316,0	13440
---	---	~ 420	---
365,2	4314	---	---

(*) λ = comprimento de onda; T.E. = transições eletrônicas; ϵ = absorvidade molar ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)

Na Figura 61, pode-se observar uma mudança no perfil do espectro do ligante quando comparado ao espectro do complexo. Essa mudança pode se justificar pela formação do complexo de Zn(II) com o ligante 5-F-HIsaTSC. No espectro do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$, percebe-se que após a complexação, houve o surgimento de uma nova banda na região de 316,0 nm. Foram relatados na literatura, compostos semelhantes que apresentam bandas nessa região e que são atribuídas a bandas de transferência de carga (Sagdinc, S., *et al.*, 2009 e Labisbal, E., *et al.*, 2009).

Como pode-se observar no espectro do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2]$, ao contrário do ocorrido com o complexo $[Ni(5-F-IsaTSC)_2]$, com a ocorrência da complexação ocorreu um efeito hipsocrômico, que é o deslocamento das bandas de absorção para frequências mais altas, ou seja, menores comprimentos de onda. Esse efeito pode ser observado no deslocamento das bandas de absorção em 254,6 e 274,0 nm do ligante para 252,5 e 271,0 nm no complexo, respectivamente. Além disso, assim como para o complexo $[Ni(5-F-IsaTSC)_2]$, observa-se o desaparecimento da banda em 239,6 nm.

6.3. Ressonância magnética nuclear de 1H e ^{13}C

A ressonância magnética nuclear (RMN) é adequada para o estudo de compostos contendo elementos com núcleos magnéticos, sendo particularmente importante para determinar as estruturas de espécies contendo hidrogênio. É o método espectroscópico mais usado para a determinação de

estruturas moleculares em solução e de líquidos puros (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

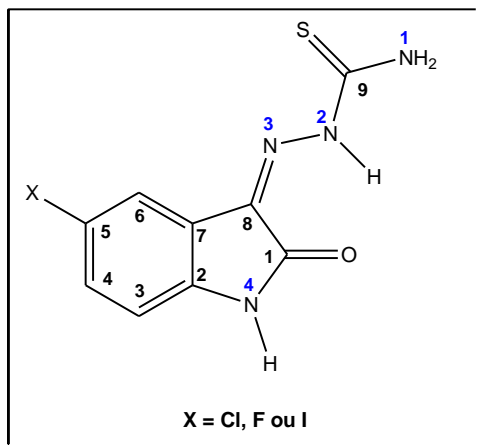
O RMN é uma técnica extensivamente aplicada na caracterização de compostos orgânicos, sendo responsável por informações referente ao número de átomos magneticamente distintos do isótopo em estudo. Apesar de se poder estudar vários núcleos pela técnica, os mais disponíveis são o hidrogênio e o carbono (Pavia, D. L., *et al.*, 2012).

Em muitos casos, O RMN fornece informações sobre a forma e simetria com maior confiabilidade do que em outras técnicas espectroscópicas, como por exemplo, a espectroscopia na região do IV. Essa técnica também fornece informações sobre a velocidade e a natureza da troca de ligantes em moléculas fluxionais, podendo ainda, ser usado no acompanhamento de reações, fornecendo detalhes de mecanismo (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

6.3.1. Análise de RMN de ^1H para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC

A Figura 62 traz um esquema de numeração, usado na identificação dos prótons e carbonos a partir da análise de RMN de ^1H e ^{13}C para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC.

Figura 62: Esquema de numeração para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC



As Figuras 63, 64 e 65 mostram os espectros referentes à análise de RMN ^1H para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, respectivamente. A Tabela 11 traz os sinais encontrados nos espectros, com suas devidas atribuições, multiplicidades e constantes de acoplamento (quando for o caso).

Figura 63: Espectro de RMN de ^1H para o ligante 5-Cl-HIsaTSC

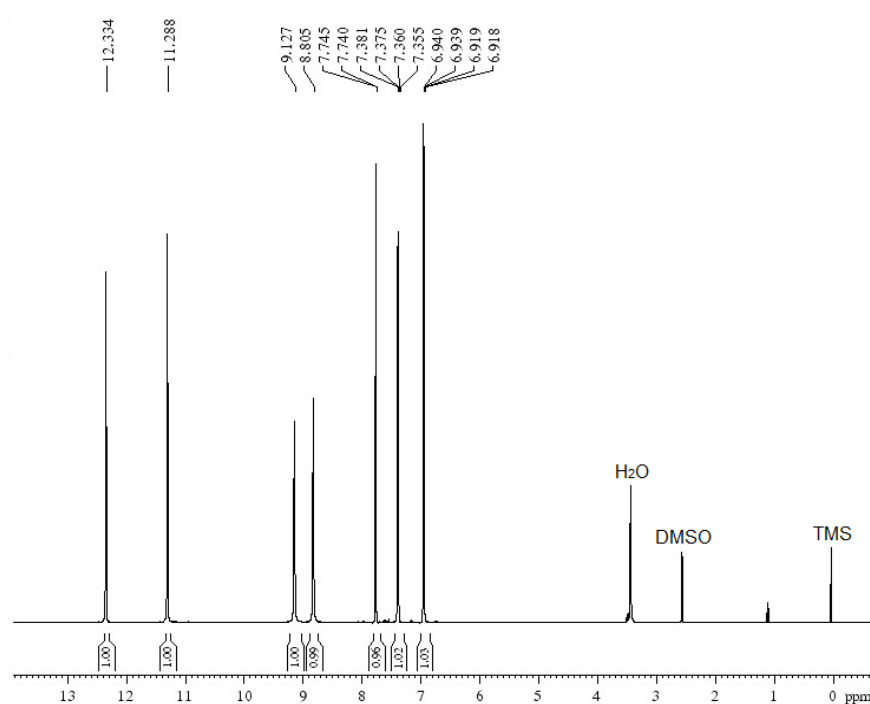
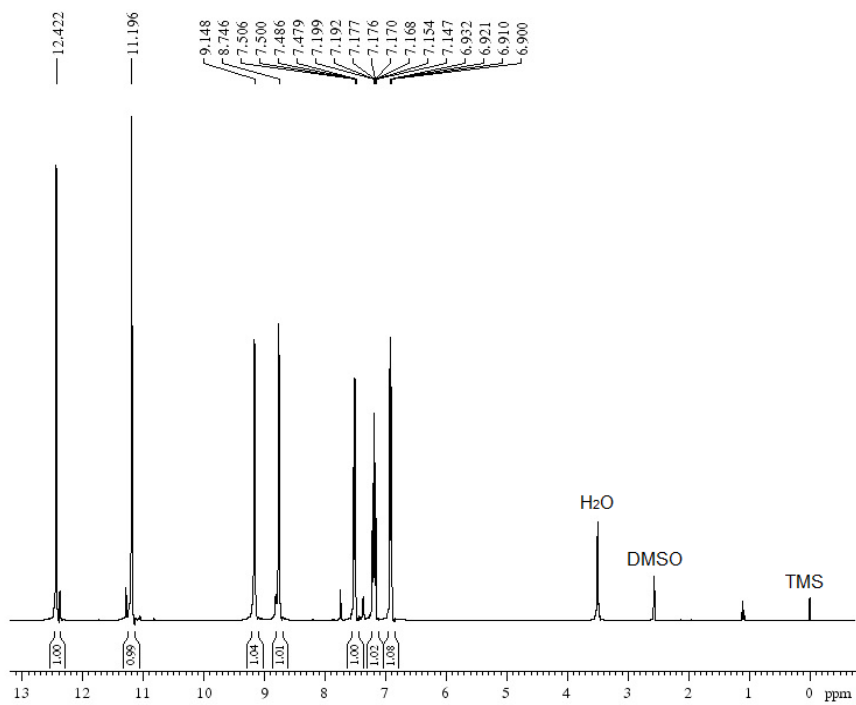
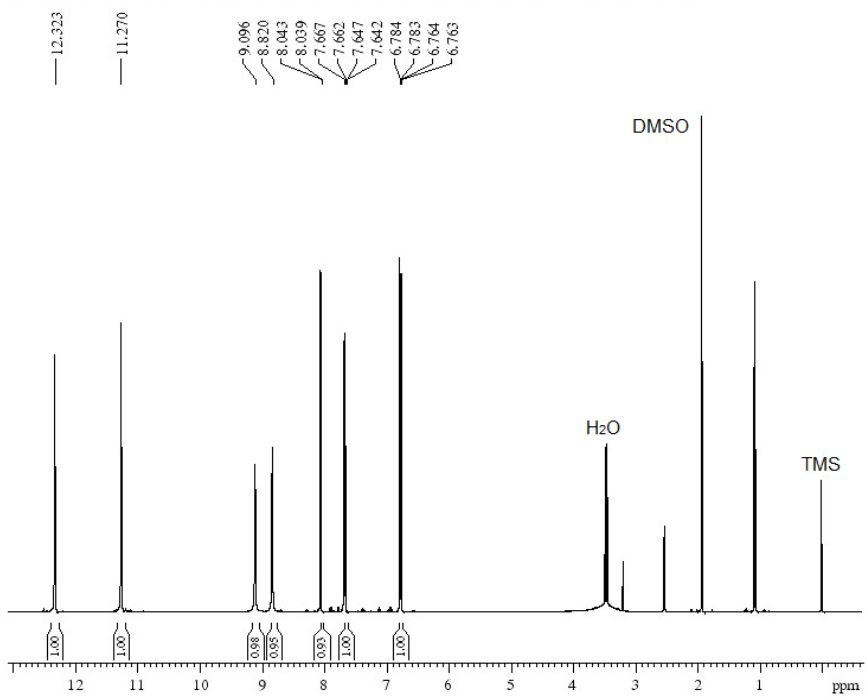


Figura 64: Espectro de RMN de ^1H para o ligante 5-F-HIsaTSCFigura 65: Espectro de RMN de ^1H para o ligante 5-I-HIsaTSC

De acordo com as estruturas dos ligantes apresentadas nesse trabalho, observa-se que os mesmos devem apresentar sete ambientes químicos diferentes e que estão representados nos espectros de RMN ^1H . Como pode ser visto nas Figuras 63 e 65, os ligantes 5-Cl-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC apresentam espectros bastante semelhantes na região dos hidrogênios aromáticos, remetendo a não interferência dos substituintes cloro e iodo nos acoplamentos com os átomos de hidrogênios vizinhos, bem como não se observa acentuados deslocamentos químicos sofridos pelos átomos de hidrogênio.

Em contrapartida, o espectro do ligante 5-F-HIsaTSC, quando comparado aos espectros dos outros dois, mostra um maior número de multipletos na região de δ 6,9 a 7,7 ppm, sendo que esta região compreende a região dos hidrogênios ligados a carbonos aromáticos. Ambos, átomo de flúor e átomo de hidrogênio, possuem mesmo número de *spin* ($1/2$), logo o núcleo do átomo de flúor pode se acoplar com átomos de hidrogênio, fazendo com que o flúor se comporte como um hidrogênio vizinho e com isso, dê origem aos multipletos que são observados (Silverstein, R. M., *et al.*, 2012).

Assim como nas técnicas de espectroscopia na região do IV e UV-Vis, a análise de RMN também pode nos dar informações acerca da forma tautomérica das tiossemicarbazonas. Sinais na região de 4 ppm são atribuíveis a prótons de grupos tíois (S–H) (Konstantinovic, S. S., *et al.*, 2007) e como pode se observar, os três espectros não mostram sinais nessa região, caracterizando que as frações tiossemicarbazonas dos ligantes estão na forma tiona, o que pode ser confirmado pelos dados de difração de raios X em monocristal (Págs. 109, 114 e 120).

Para os três ligantes, existem quatro átomos de hidrogênios ligados diretamente a átomos de nitrogênios, sendo três deles ligados a nitrogênios amina e um ligado a nitrogênio amida. O hidrogênio ligado ao N(4) do anel indol e o hidrogênio ligado ao N(2) da fração tiossemicarbazona, apesar de fazerem parte de funções químicas diferentes (amida e amina, respectivamente), apresentam um ambiente químico parecido (H–N–C=O e H–

N=C=S). Isso faz com que o deslocamento químico para esses hidrogênios seja próximo e em uma área mais desblindada do espectro, ou seja, em campo baixo.

A ressonância na região de $\delta \sim 11,200$ ppm (s, 1 H) nos espectros dos ligantes, é designado ao próton N(4)-H. Já para o próton N(2)-H, foi atribuído o sinal na região de $\delta \sim 12,300$ ppm (s, 1 H). Esses valores de deslocamentos químicos são condizentes aos observados por Fonseca, A. S., 2010; Sagdinc, S., *et al.*, 2009; Pervez, H., *et al.*, 2013; Ali, A. Q., *et al.*, 2014 e Konstantinovic, S. S., *et al.*, 2007 para moléculas semelhantes. Além disso, a desblindagem dos prótons N(1)H está relacionada com a conformação *Z* dos ligantes. Por conta disso, são observados dois sinais distintos para esses prótons ($\delta \sim 9,100$ ppm, s, 1 H e $\sim 8,800$ ppm, s, 1 H). O mesmo foi observado por Konstantinovic, S. S., *et al.*, 2007 e Ferrari, M. B., *et al.*, 2002 para compostos semelhantes aos apresentados nesse trabalho.

Átomos de hidrogênios ligados a carbonos aromáticos normalmente apresentam-se na região de $\delta \sim 6,5$ a $8,0$ ppm, sendo que os mesmos são mais desblindados do que os hidrogênios ligados à dupla ligação por causa do grande campo anisotrópico gerado pela circulação de elétrons π no anel (Pavia, D. L., *et al.*, 2012).

De acordo com as estruturas dos ligantes 5-Cl-HIlsaTSC, 5-I-HIlsaTSC e 5-F-HIlsaTSC, estes apresentam três átomos de hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, sendo que os mesmos podem sofrer modificações quanto ao deslocamento químico e acoplamentos de *spin* pela substituição no anel aromático (Pavia, D. L., *et al.*, 2012). Para os espectros dos ligantes 5-Cl-HIlsaTSC e 5-I-HIlsaTSC, são observados três múltiplos sinais na região de $\delta \sim 6,7$ e $7,7$ ppm e como mostra os valores das integrais, cada um desses três sinais está relacionado aos acoplamentos de cada um desses hidrogênios.

Conforme as estruturas dos ligantes, por serem próximos, os hidrogênios ligados aos carbonos C(3) e C(4), se acoplam com mais facilidade e assim, os deslocamentos químicos se apresentam na região de $\delta \sim 6,8$ ppm e $\delta 7,6$ ppm. O hidrogênio ligado ao carbono C(4) também se acopla com o

hidrogênio ligado ao carbono C(6), mas por apresentar maior número de ligações de distância, o hidrogênio ligado a C(6) apresenta um sinal na região mais desblindada ($\delta \sim 7,7$ ppm). Os dados encontrados para os ligantes aqui mencionados, estão de acordo com os encontrados por Ali, A. Q., *et al.*, 2014; Pervez, H., *et al.*, 2013 e Fonseca, A. S., 2010.

Para o espectro do ligante 5-F-HIsaTSC, observa-se uma série de multipletos nos três sinais referentes aos três hidrogênios ligados ao anel aromático (Figura 66). Essa grande multiplicidade se dá devido ao maior número de possibilidades de acoplamentos entre os átomos de hidrogênios ligados aos carbonos do anel aromático e o átomo de flúor, que está ligado ao carbono C(5).

Figura 66: Espectro de RMN de ^1H ampliado para o ligante 5-F-HIsaTSC, abrangendo a região de 6,90 a 7,70 ppm

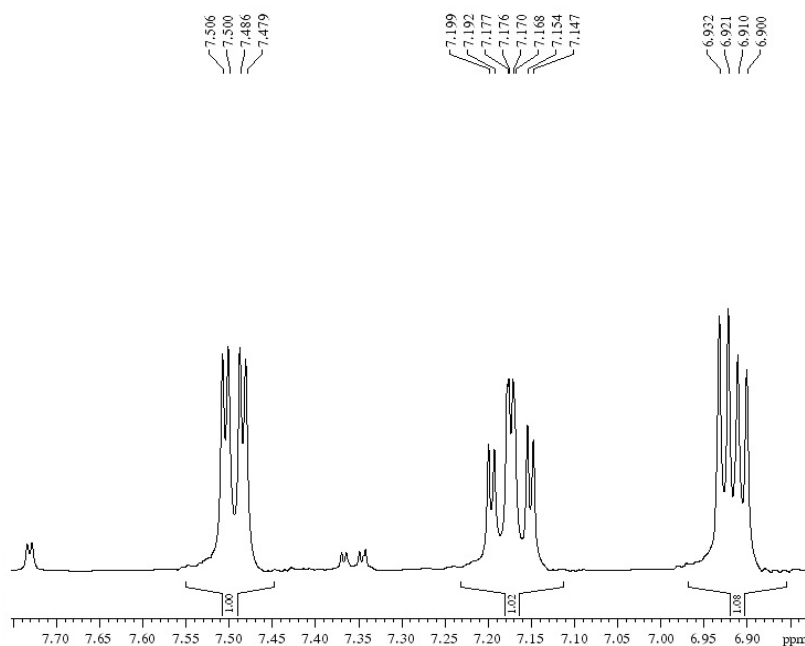


Tabela 11: Dados obtidos através espectros de RMN de ^1H para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC

Atribuição	5-Cl-HIsaTSC			5-F-HIsaTSC			5-I-HIsaTSC		
	δ^*	Mult.*	J^*	δ^*	Mult.*	J^*	δ^*	Mult.*	J^*
N(2)H	12,334	s	---	12,422	s	---	12,323	s	---
N(4)H	11,288	s	---	11,196	s	---	11,270	s	---
N(1)H	9,127	s	---	9,148	s	---	9,096	s	---
N(1)H	8,805	s	---	8,746	s	---	8,820	s	---
C(3)H	6,940- 6,919	d	8,4	6,932	m	---	6,784- 6,764	d	8,0
C(4)H	7,381- 7,360	d	8,4	7,199	m	---	7,667- 7,647	d	8,0
C(6)H	7,745	s	---	7,506- 7,486	dd	8,0 e 2,4	8,043	s	---

(*) δ = deslocamento químico (ppm); Mult. = multiplicidade; J = constante de acoplamento (Hz)

6.3.2. Análise de RMN de ^{13}C para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC

As Figuras 67, 68 e 69 mostram os espectros referentes à análise de RMN ^{13}C para os ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-F-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, respectivamente, cujo esquema de numeração encontra-se na Figura 62. A Tabela 12 traz os sinais encontrados nos espectros, com suas devidas atribuições, multiplicidades e constantes de acoplamento (quando for o caso).

De acordo com as estruturas dos três ligantes, estes apresentam nove ambientes químicos atribuídos aos nove átomos de carbono presentes nas moléculas. Como se pode observar, assim como para os espectros de RMN de ^1H , os espectros dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC e 5-I-HIsaTSC, Figuras 67 e 69, respectivamente, se mostram bastante semelhantes. Isso se deve ao fato dos substituintes cloro e iodo não influenciarem nos deslocamentos químicos dos átomos de carbono, uma vez que esses átomos não acoplam com átomos de carbono-13 (Pavia, D. L.; *et al.*, 2012).

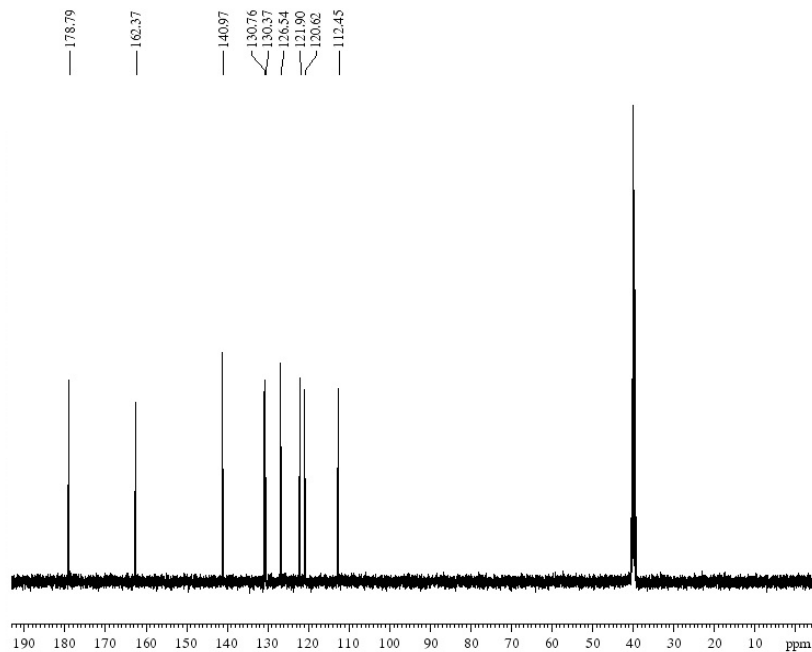
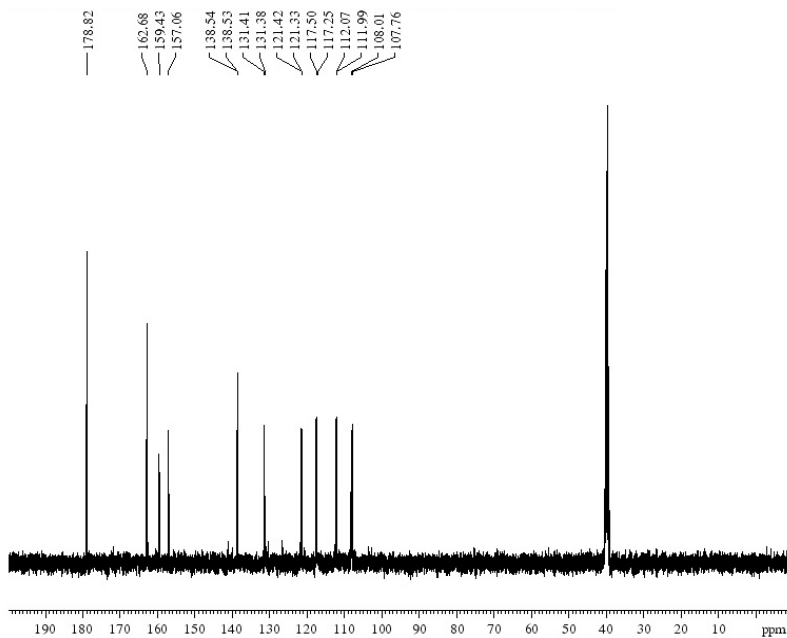
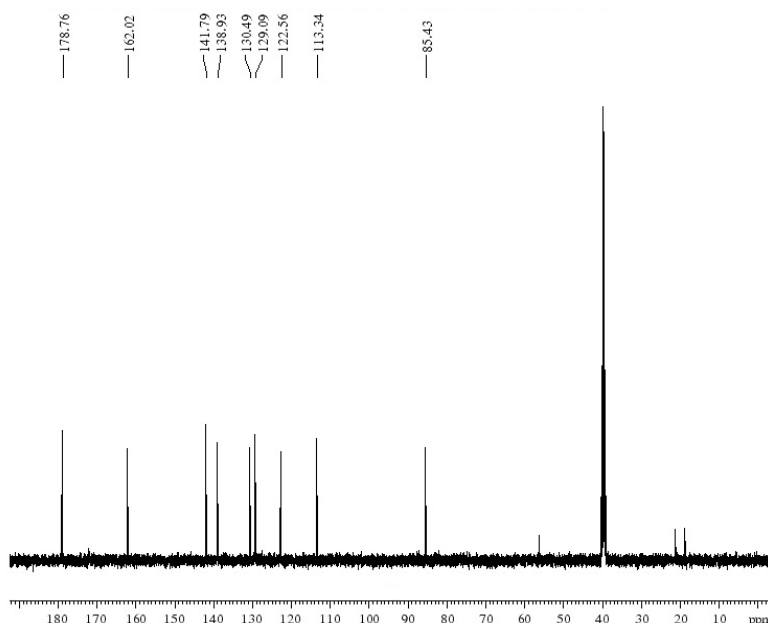
Figura 67: Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante 5-Cl-HIsaTSCFigura 68: Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante 5-F-HIsaTSC

Figura 69: Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante 5-I-HIsaTSC

O carbono tioamida C(9), por apresentar maior número de ligações de distância com o ambiente químico mais próximo e a alta eletronegatividade apresentada pelo átomo de oxigênio amida C(1), faz com que os átomos de carbono C(9) e C(1) apresentem sinais únicos e intensos na região mais desblindada do espectro ($\delta \sim 178$ e 162 ppm, respectivamente). O mesmo foi observado por Ferrari, M. B., *et al.*, 2002; Labisbal, E., *et al.*, 2000; Ali, A. Q., *et al.*, 2014 e Fonseca, A. S., 2010 para compostos semelhantes aos apresentados nesse trabalho.

Os carbonos do anel aromático C(3), C(4), C(5), C(6), C(7) e C(2) estão representados pelos seis sinais que compreendem a região de $\delta \sim 139$ - 108 ppm. Essa região é condizente com os sinais esperados para carbonos aromáticos que, de acordo Pavia, D. L.; *et al.*, 2012, fica entre $\delta 175$ e 110 ppm. No entanto, o sinal de C(5) pode variar de acordo com o substituinte ligado a ele.

Além disso, o carbono imínico C(8) também está inserido na região dos aromáticos, cujos valores de δ variam entre 138 - 141 ppm, dependendo do ligante. Ferrari, M. B., *et al.*, 2002; Labisbal, E., *et al.*, 2000; Akinchan, N. T., *et*

al., 2002; Ali, A. Q., *et al.*, 2014 e Fonseca, A. S., 2010 também encontraram valores semelhantes de deslocamentos químicos para carbono imínico, bem como para carbonos aromáticos.

Nos espectros dos ligantes 5-Cl-HIsaTSC e 5-F-HIsaTSC, o sinal observado em δ 112,45 e 108,01 ppm, respectivamente, e que está em uma região mais blindada do espectro, é atribuído ao carbono C(7). No espectro do ligante 5-Cl-HIsaTSC, o carbono C(5) mostra seu sinal na região dos demais carbonos aromáticos (δ 126,54 ppm), mostrando que o substituinte cloro não interfere nos deslocamentos químicos do espectro. Ferrari, M. B., *et al.*, 2002 e Akinchan, N. T., *et al.*, 2002 encontraram valores de deslocamentos químicos próximos ao que foi encontrado nesse trabalho para compostos semelhantes, cujo carbono C(5) não apresenta substituinte.

Por sua vez, o sinal encontrado no espectro do ligante 5-I-HIsaTSC na região mais blindada do espectro (δ 85,43 ppm), é referente ao carbono C(5). Esse fato mostra a influência do substituinte iodo no carbono C(5), uma vez que o mesmo é um átomo que possui grande raio atômico e a sua polarizabilidade acaba blindando o átomo de carbono que a ele está ligado (Silverstein, R. M., *et al.*, 2012).

O espectro observado para o ligante 5-F-HIsaTSC (Figura 68) apresenta diferenças na região atribuída aos carbonos aromáticos. Nessa região, ocorre a presença de vários dubletos, como pode ser observado na Figura 70. Isso ocorre, pois assim como para a análise de RMN de ^1H , o flúor também pode acoplar com o átomo de carbono-13. Sendo assim, o átomo de carbono C(5), acopla com o átomo de flúor e este possui um raio atômico pequeno e por sua vez, possui um baixo efeito de blindagem.

Dessa forma, os sinais encontrados em δ 159,43 e 157,06 ppm ($J = 94,80$ Hz), são atribuídos ao carbono C(5). Esse alto valor encontrado para a constante de acoplamento é típico para acoplamentos diretos de uma ligação do núcleo de flúor com núcleo de um átomo de carbono-13 (Pavia, D. L., *et al.*, 2012). Pervez, H., *et al.*, 2013 encontrou valores de deslocamentos bastante

próximos aos encontrados nesse trabalho (δ 159,82 e 156,67 ppm) para uma molécula semelhante, contendo substituinte flúor no carbono C(5).

Figura 70: Espectro de RMN de ^{13}C ampliado para o ligante 5-F-HlsaTSC, abrangendo a região de 108 a 122 ppm

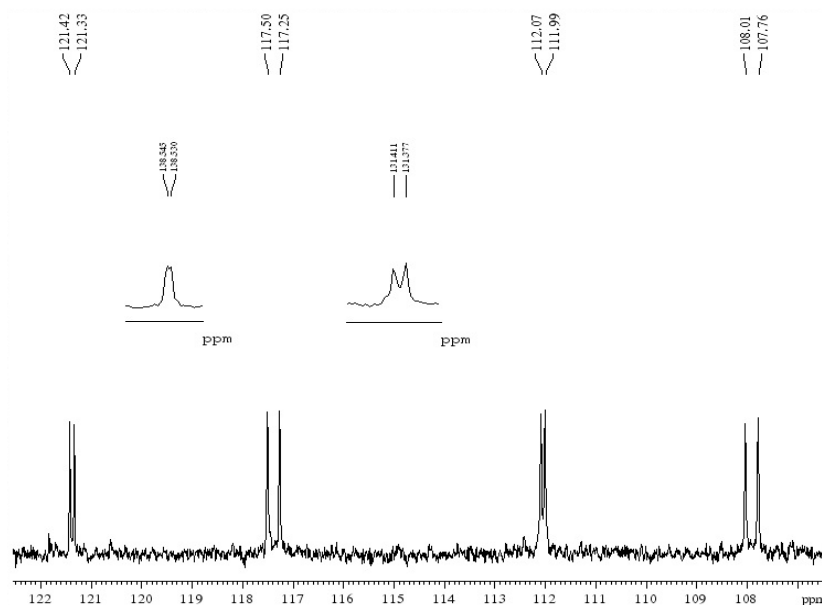


Tabela 12: Dados obtidos através espectros de RMN de ^{13}C para os ligantes 5-Cl-HlsaTSC, 5-F-HlsaTSC e 5-I-HlsaTSC

Atribuição	5-Cl-HlsaTSC			5-F-HlsaTSC			5-I-HlsaTSC		
	δ^*	M.*	J^*	δ^*	M.*	J^*	δ^*	M.*	J^*
C(1)	178,79	s	---	178,82	s	---	178,76	s	---
C(2)	130,76	s	---	131,41- 131,38	d	12,0	138,93	s	---
C(3)	120,62	s	---	112,07- 111,99	d	32,0	122,56	s	---
C(4)	121,90	s	---	117,50- 117,25	d	100,0	129,09	s	---
C(5)	126,54	s	---	159,43 157,06	s s	94,8	85,43	s	---
C(6)	130,37	s	---	121,42- 121,33	d	36,0	130,49	s	---
C(7)	112,45	s	---	108,01- 107,76	d	100,0	113,34	s	---
C(8)	140,97	s	---	138,54	s	---	141,79	s	---
C(9)	162,37	s	---	162,68	s	---	162,02	s	---

(*) δ = deslocamento químico (ppm); M. = multiplicidade; J = constante de acoplamento (Hz)

6.4. Difração de raios X em monocristal

A técnica de difração de raios X é de suma importância dentro da química inorgânica, uma vez que nos permite a elucidação de estruturas cristalinas e moleculares de um determinado composto. É um método que permite a determinação inequívoca das posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico ou molecular e, assim, permite a descrição das estruturas em termos de detalhes, como comprimentos e ângulos de ligação, bem como posições relativas de íons e moléculas em uma cela unitária (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

A difração de raios X para monocristais é o método mais importante na determinação estrutural de sólidos inorgânicos. Se o cristal tiver tamanho e qualidade suficientes, os dados fornecem informações definitivas sobre a molécula ou a estrutura da rede estendida. Essa é uma análise complexa, que envolve milhares de reflexões e suas intensidades, mas com o avanço tecnológico, a determinação de uma estrutura pode ser feita em tempos bastante curtos (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

A técnica de difração de raios X em monocristal pode ser usada para determinar a estrutura da maioria dos compostos inorgânicos, desde que possam ser obtidos cristais adequados. No entanto, determinar a posição de átomos de hidrogênio pode ser difícil ou até mesmo impossível, pois os raios X são espalhados pelos elétrons e os átomos de hidrogênios possuem baixa densidade eletrônica (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

Por conta disso, a obtenção de monocristais se faz necessária para a obtenção da estrutura cristalina e a determinação das interações intra e intermoleculares, tais como ligações de hidrogênio clássicas e não-clássicas, interações do tipo π - π , determinação de estruturas supramoleculares, etc. (Cunha, S., 2008).

6.4.1. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-Cl-HIsaTSC

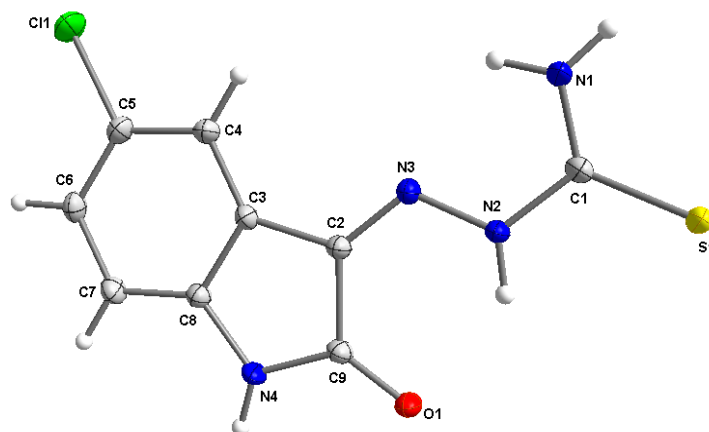
A partir da análise de difração de raios X em monocristal, conclui-se que o ligante 5-Cl-HIsaTSC (Bittencourt, V. C. D., *et al.*, 2014) cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,029$ e $wR_2 = 0,084$, e para todos os dados $R_1 = 0,311$ e $wR_2 = 0,080$, conforme dados da análise de 2540 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 6939 reflexões totais. Os dados coletados através dessa análise para o ligante 5-Cl-HIsaTSC estão descritos na Tabela 13 e todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no Anexo B (Pág. 159).

Tabela 13: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC

Fórmula empírica	$C_9H_7ClN_4OS$
Peso molecular	254,70 g/mol
Nome	5-cloro-isatina-3-tiossemicarbazona
Temperatura	173 K
Comprimento de onda/radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensões da cela unitária	$a = 5,260(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,396(10)$ Å $\beta = 96,53(2)^\circ$ $c = 13,215(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1.063,4(14) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,591 Mg/m
Coeficiente de absorção	0,54 mm ⁻¹
$F(000)$	520
Dimensões do cristal	1,27 × 0,38 × 0,35 mm
Região angular de varredura para coleta de dados	2,0 a 28,3°
Região de índices	$-6 \leq h \leq 7, -20 \leq k \leq 18, -17 \leq l \leq 17$
Reflexões coletadas	6939
Reflexões independentes	2540 [R(int) = 0,014]
Reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	2374
“Completeness” para teta 28,3°	96,80%
Máximo e mínimo de transmissão	0,639 e 0,746
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa, incluindo F^2
Dados/restrições/parâmetros	2540/0/161
S, índice de confiança incluindo F^2	0,81
Índices finais de discordância $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,029, wR_2 = 0,084$
Índices de discordância de todas as reflexões	$R_1 = 0,311, wR_2 = 0,080$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,52 eA ⁻³ , -0,30 eA ⁻³

A estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC está representada na Figura 71. Os principais ângulos de ligações da fração tiossemicarbazona $C(2)-N(3)-N(2)$ $118,11(11)^\circ$, $N(3)-N(2)-C(1)$ $118,47(11)^\circ$ e $N(2)-C(1)-N(1)$ $115,72(13)^\circ$ sugerem hibridização sp^2 para os átomos de $C(2)$ e $N(3)$, pois os valores dos ângulos de ligação aqui encontrados estão próximos a 120° . Ademais, o ligante 5-Cl-HIsaTSC adota uma conformação *Z*, uma vez que os dois substituintes de maior prioridade estão do mesmo lado da dupla ligação $C(2)-N(3)$.

Figura 71: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-Cl-HIsaTSC, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%



Bandeira, K. C. T. e colaboradores em 2011, publicaram a estrutura cristalina do composto semelhante 5-NO₂-HIsaTSC, onde se observa que o mesmo tende a planaridade, uma vez que apresenta ângulos de ligação da fração tiossemicarbazona próximos a 120° [$C(7)-N(3)-N(4)$ $117,92(16)^\circ$, $N(3)-N(4)-C(9)$ $119,14(16)^\circ$ e $N(4)-C(9)-N(5)$ $115,68(18)^\circ$], assim como encontrado no presente trabalho. A Tabela 14 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o ligante 5-Cl-HIsaTSC.

Tabela 14: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o ligante 5-Cl-HlsaTSC

Comprimentos de ligação (Å)	
C(2)–N(3)	1,2886(18)
N(3)–N(2)	1,3548(17)
C(1)–S(1)	1,6816(17)
C(5)–Cl(1)	1,7417(16)
Ângulos de ligação (°)	
C(2)–N(3)–N(2)	118,11(11)
N(3)–N(2)–C(1)	118,47(11)
N(2)–C(1)–N(1)	115,72(13)
N(1)–C(1)–S(1)	125,31(10)

A ligação C(2)–N(3), responsável por conectar a fração tiossemicarbazona à isatina, apresenta comprimento de ligação 1,2886(18) Å, cujo valor está de acordo com o comprimento de uma dupla ligação quando é comparada a soma dos raios covalentes, que é de 1,52 Å (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). Isso confirma a presença da banda de média intensidade na região de 1610 cm⁻¹ obtida através do espectro de IV e atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{N})$. Além disso, o comprimento de ligação referente à ligação C=N encontrado para o ligante 5-Cl-HlsaTSC está próximo aos observados por Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2013 para o composto 5-Br-HlsaTSC e Fonseca, A. S., *et al.*, 2010 para o composto isatina-3-(*N*⁴-benziltiossemicarbazona), onde se verificam comprimentos de 1,299(5) Å e 1,293(2) Å, respectivamente.

A cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HlsaTSC, conforme ilustra a Figura 72, é formada pelo arranjo de quatro moléculas do composto ($Z=4$). A estrutura cristalina do ligante apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações de hidrogênio intra e intermoleculares. Os comprimentos para todas as interações de hidrogênio, bem como os ângulos formados através destas, estão dispostos na Tabela 15.

Figura 72: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HlsaTSC, vista ao longo do eixo *a*

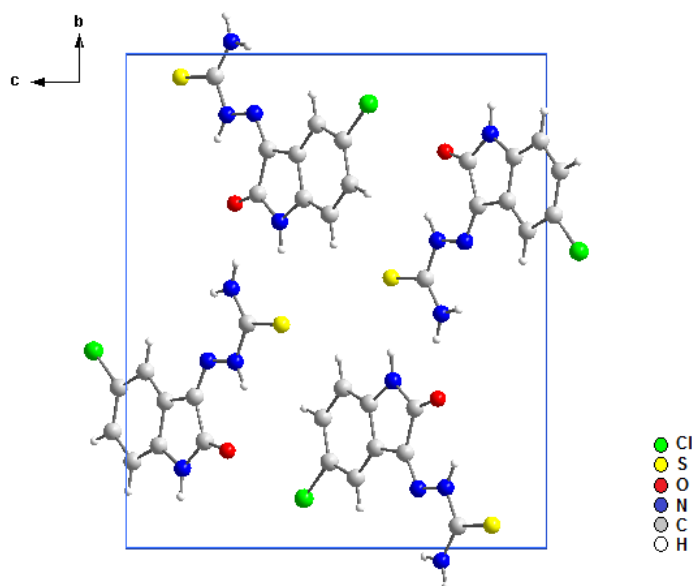


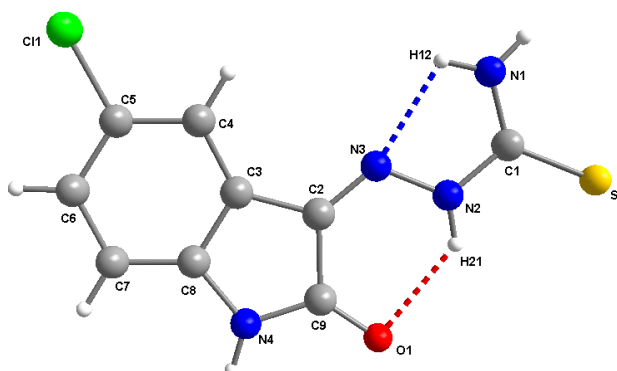
Tabela 15: Interações de hidrogênio (Å e °) para o ligante 5-Cl-HlsaTSC

<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>
N(2)–H(21)...O(1)	0,865(18)	2,127(18)	2,783(2)	132,2(15)
N(4)–H(41)...S(1) ⁱ	0,90(2)	2,47(2)	3,354(2)	169,5(19)
N(1)–H(11)...O(1) ⁱⁱ	0,88(2)	1,98(2)	2,848(2)	169(2)
N(1)–H(12)...N(3)	0,88(3)	2,15(3)	2,594(2)	110(2)
N(1)–H(12)...Cl(1) ⁱⁱⁱ	0,88(3)	2,62(3)	3,342(2)	139(2)

Cód. de simetria: (i) $-x + 1/2; y + 1/2; -z + 1/2$; (ii) $-x + 1/2; y - 1/2; -z + 1/2$; (iii) $-x + 2; -y + 1; -z$.

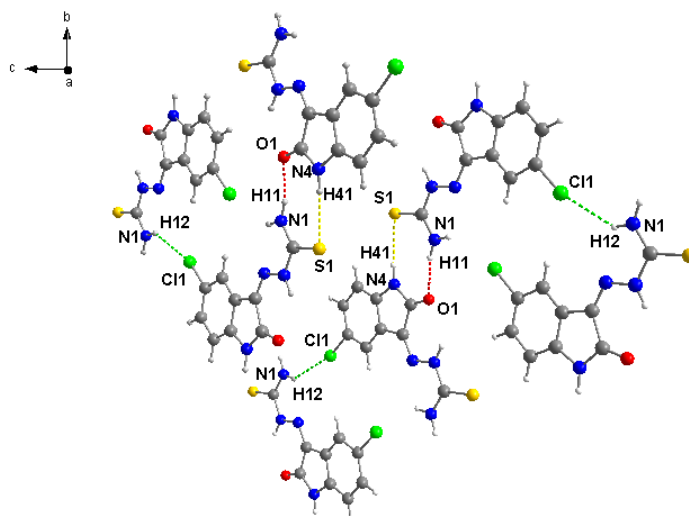
A Figura 73 mostra as interações de hidrogênio intramoleculares formadas por [H...A] N(1)–H(12)...N(3), com comprimento de ligação de 2,15(3) Å e ângulo de 110(2)° e [H...A] N(2)–H(21)...O(1), com comprimento de ligação de 2,127(18) Å e ângulo de 132,2(15)°. As distâncias atribuídas para ambas as interações são menores que a soma dos raios de Van der Waals 2,7 Å [H...N] e 2,6 Å [H...O] (Batsanov, S. S., 2001). Além disso, a presença dessas interações é estabilizada pela formação de anéis de cinco e seis membros.

Figura 73: Projeção das interações de hidrogênio intramoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC



As interações de hidrogênio intermoleculares formadas por $[H\cdots A] N(4)-H(41)\cdots S(1)^i$, com comprimento de ligação de 2,47(2) Å e ângulo de 169,5(19)°; $[H\cdots A] N(1)-H(11)\cdots O(1)^{ii}$, com comprimento de ligação de 1,98(2) Å e ângulo de 169(2)° e $[H\cdots A] N(1)-H(12)\cdots Cl(1)^{iii}$, com comprimento de ligação de 2,62(3) Å e ângulo de 139(2)°, podem ser observadas na Figura 74. As distâncias atribuídas para essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 3,05 Å $[H\cdots S]$, 2,6 Å $[H\cdots O]$ e 3,0 Å $[H\cdots Cl]$ (Batsanov, S. S., 2001). As interações intermoleculares $N(4)-H(41)\cdots S(1)$ e $N(1)-H(11)\cdots O(1)$, são estabilizadas pela formação de anéis octagonais.

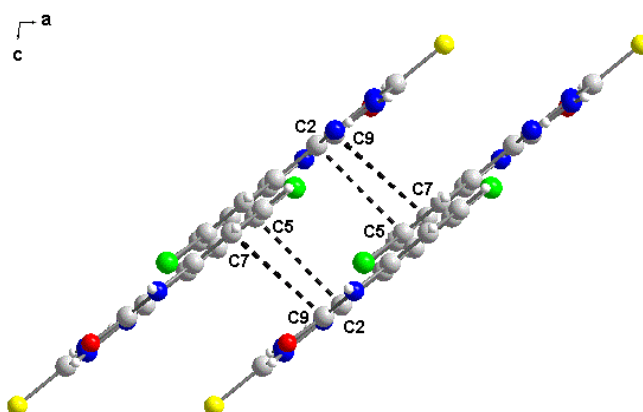
Figura 74: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC visto ao longo do eixo *a*



Cód. de simetria: (i) $-x + 1/2; y + 1/2; -z + 1/2$; (ii) $-x + 1/2; y - 1/2; -z + 1/2$; (iii) $-x + 2; -y + 1; -z$.

Além disso, a Figura 75 mostra uma projeção vista ao longo do eixo *b* da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC, evidenciando o empilhamento formado pelas moléculas do composto de forma plana e paralelas entre si, sendo que as mesmas são ligadas através de fracas interações π - π via C...C, através de uma distância interplanar de 3,849(2) Å.

Figura 75: Projeção da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaTSC, vista ao longo do eixo *b*, evidenciando o empacotamento cristalino formado através de interações π - π



6.4.2. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-F-HIsaTSC

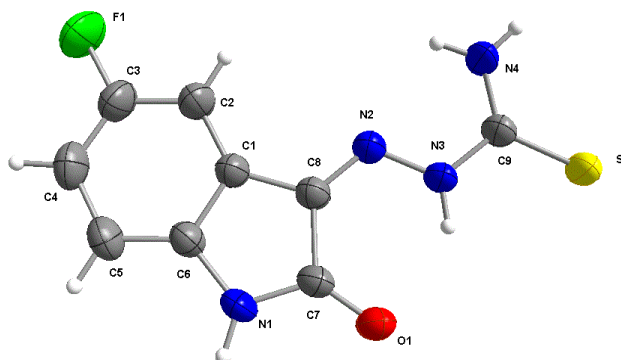
Com base na análise de difração de raios X em monocristal, conclui-se que o ligante 5-F-HIsaTSC (Bittencourt, V. C. D., *et al.*, 2015) cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,049$ e $wR_2 = 0,140$, e para todos os dados $R_1 = 0,087$ e $wR_2 = 0,117$, conforme dados da análise de 2239 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 12531 reflexões totais. Os dados coletados através dessa análise para o ligante 5-F-HIsaTSC estão descritos na Tabela 16 e todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no Anexo C (Pág. 161).

Tabela 16: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC

Fórmula empírica	C ₉ H ₇ FN ₄ OS
Peso molecular	238,25 g/mol
Nome	5-flúor-isatina-3-tiossemicarbazona
Temperatura	293 K
Comprimento de onda/radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 4,7151(1) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 15,4517(4) Å $\beta = 93,921(2)^\circ$ <i>c</i> = 13,9645(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1.015,02 (4) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1.559 Mg/m
Coeficiente de absorção	0,32 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	488
Dimensões do cristal	0,44 × 0,16 × 0,11 mm
Região angular de varredura para coleta de dados	2,6 a 22,4°
Região de índices	-3 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexões coletadas	12531
Reflexões independentes	2239 [R(int) = 0,014]
Reflexões observadas <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1390
“Completeness” para teta 22,4°	99,9%
Máximo e mínimo de transmissão	0,954 e 0,966
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa, incluindo <i>F</i> ²
Dados/restrições/parâmetros	2239/0/145
<i>S</i> , índice de confiança incluindo <i>F</i> ²	1,01
Índices finais de discordância <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0,049, <i>wR</i> ₂ = 0,140
Índices de discordância de todas as reflexões	<i>R</i> ₁ = 0,087, <i>wR</i> ₂ = 0,117
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,20 eÅ ⁻³ , -0,29 eÅ ⁻³

A Figura 76 mostra a estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC. Os principais ângulos de ligações da fração tiossemicarbazona C(8)–N(2)–N(3) 118,0(2)°, N(2)–N(3)–C(9) 119,3(2)° e N(3)–C(9)–N(4) 115,6(2)° sugerem hibridização *sp*² para os átomos de C(8) e N(2), pois os valores dos ângulos de ligação aqui encontrados estão próximos a 120°. Também, o ligante 5-Cl-HIsaTSC adota uma conformação *Z*, uma vez que os dois substituintes de maior prioridade estão do mesmo lado da dupla ligação C(8)–N(2).

Figura 76: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-F-HIsaTSC, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%



Em 2013, Bandeira, K. C. T. e colaboradores, publicaram a estrutura cristalina do composto 5-Br-HIsaTSC, onde se observa a tendência do mesmo a planaridade, uma vez que apresenta ângulos de ligação correspondentes a fração tiossemicarbazona próximos a 120° [C(2)–N(2)–N(3) $116,8(3)^\circ$, N(2)–N(3)–C(9) $120,2(3)^\circ$ e N(3)–C(9)–N(4) $116,4(3)^\circ$], assim como o encontrado para esse trabalho. A Tabela 17 traz os principais comprimentos e ângulos de ligação para o pré-ligante 5-F-HIsaTSC.

Tabela 17: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o ligante 5-F-HIsaTSC

Comprimentos de ligação (Å)	
C(8)–N(2)	1,289(3)
N(2)–N(3)	1,351(3)
C(9)–S(1)	1,667(3)
C(3)–F(1)	1,365(3)
Ângulos de ligação ($^\circ$)	
C(8)–N(2)–N(3)	118,0(2)
N(2)–N(3)–C(9)	119,3(2)
N(3)–C(9)–N(4)	115,6(2)
N(4)–C(9)–S(1)	125,6(2)

A ligação responsável por conectar a fração tiossemicarbazona à isatina, C(8)–N(2), apresenta comprimento de ligação 1,289(3) Å, cujo valor está condizente ao comprimento de uma dupla ligação quando é comparada a soma dos raios covalentes, que é de 1,52 Å (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). Isso confirma a presença da banda de média intensidade na região de 1624 cm^{-1} obtida através do espectro de IV e atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{N})$. Além do que, o

comprimento de ligação referente à ligação C=N encontrado para o ligante 5-F-HlsaTSC, está próximo ao que foi observado por Ali, A. Q., *et al.*, 2012 para o composto 5-F-HlsaPhTSC e Fonseca, A. S., *et al.*, 2010 para o composto 5-F-Hlsa(Et)TSC, onde se verificam comprimentos de 1,298(3) Å e 1,293(3) Å, respectivamente.

A cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HlsaTSC (Figura 77) é formada pelo arranjo de quatro moléculas do composto ($Z=4$). A estrutura cristalina do ligante apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações de hidrogênio intra e intermoleculares. A Tabela 18 traz os comprimentos para todas as interações de hidrogênio, bem como os ângulos formados através destas.

Figura 77: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HlsaTSC, vista ao longo do eixo *b*

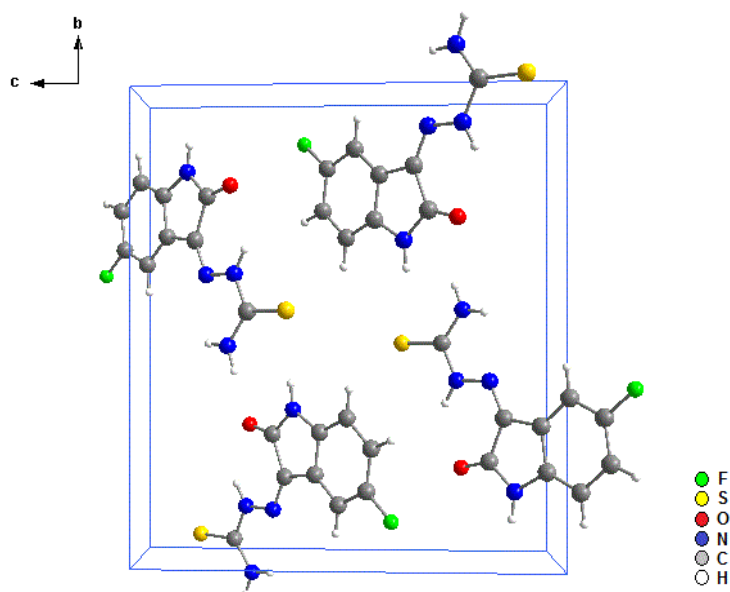


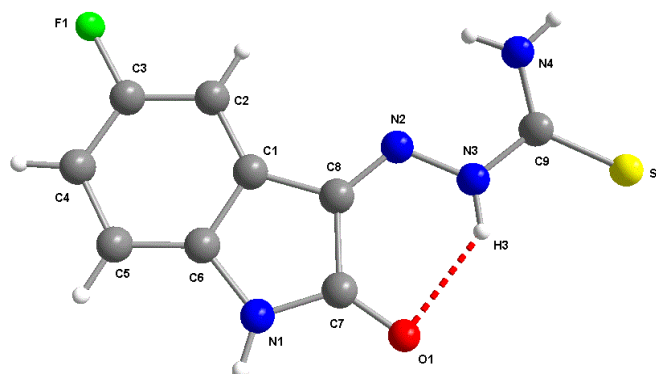
Tabela 18: Interações de hidrogênio (Å e °) para o ligante 5-F-HlsaTSC

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N(3)-H(3)...O(1)	0,86	2,12	2,781(3)	133
N(1)-H(1)...S(1) ⁱ	0,86	2,55	3,367(2)	158
N(4)-H(4A)...F(1) ⁱⁱ	0,86	2,24	2,956(3)	140
N(4)-H(4B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,86	2,03	2,879(3)	171

Cód. de simetria: (i) $-x + 1/2; y + 1/2; -z + 3/2$; (ii) $-x + 2; -y; -z + 1$; (iii) $-x + 1/2; y - 1/2; -z + 3/2$

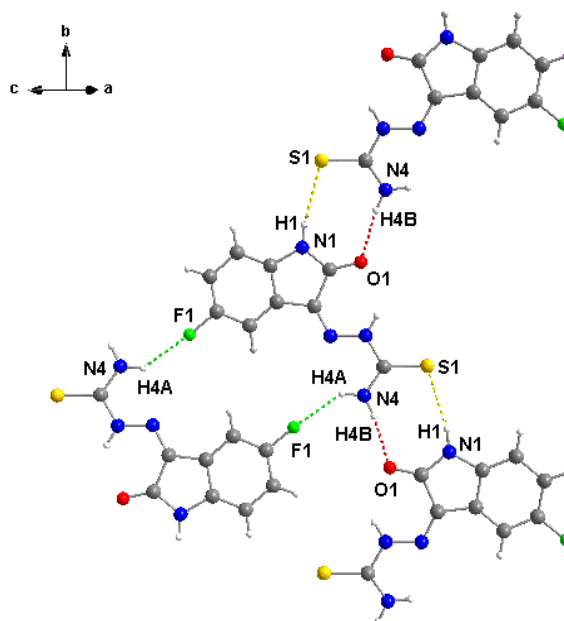
A estrutura cristalina/molecular do ligante apresenta apenas uma interação intramolecular (Figura 78), que é formada por $[H\cdots A] N(3)-H(3)\cdots O(1)$, com comprimento de ligação de 2,12 Å e ângulo de 133°. Essa distância atribuída é menor que a soma dos raios de Van der Waals para átomos de hidrogênio e oxigênio $[H\cdots O\ 2,6\ \text{Å}]$ (Batsanov, S. S., 2001) e é estabilizada pela formação de um anel de seis membros.

Figura 78: Projeção da interação de hidrogênio intramolecular presente na estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HlsaTSC



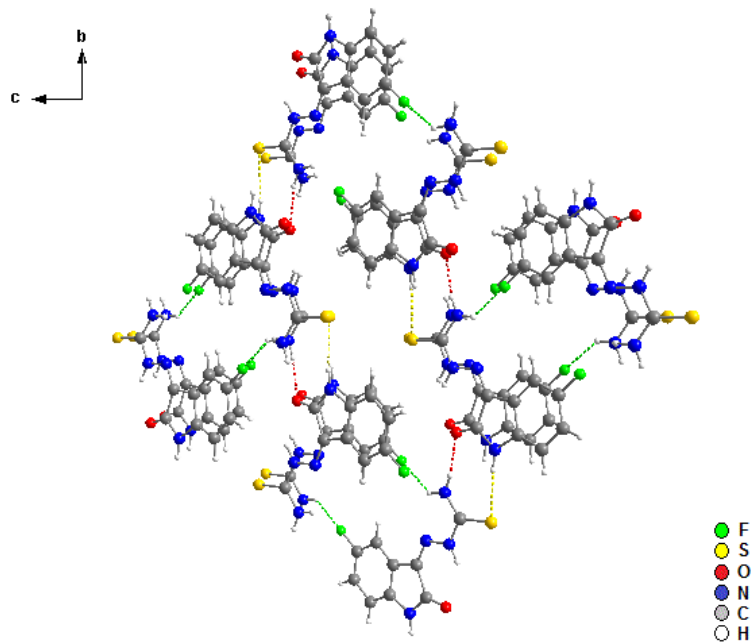
A Figura 79, mostra as interações de hidrogênio intermoleculares formadas por $[H\cdots A] N(1)-H(1)\cdots S(1)^i$, com comprimento de ligação de 2,55 Å e ângulo de 158°; $[H\cdots A] N(4)-H(4A)\cdots F(1)^{ii}$, com comprimento de ligação de 2,24 Å e ângulo de 140° e $[H\cdots A] N(4)-H(4B)\cdots O(1)^{iii}$, com comprimento de ligação de 2,03 Å e ângulo de 171°. As distâncias atribuídas para essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 2,6 Å $[H\cdots O]$, 2,55 Å $[H\cdots F]$ e 3,05 Å $[H\cdots S]$ (Batsanov, S. S., 2001). Já a Figura 80 mostra a projeção das interações de hidrogênio intermoleculares vista ao longo do eixo *a*.

Figura 79: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC



Cód. de simetria: (i) $-x + 1/2; y + 1/2; -z + 3/2$; (ii) $-x + 2; -y; -z + 1$; (iii) $-x + 1/2; y - 1/2; -z + 3/2$

Figura 80: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-F-HIsaTSC, vista ao longo do eixo a



6.4.3. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-I-HIsaTSC

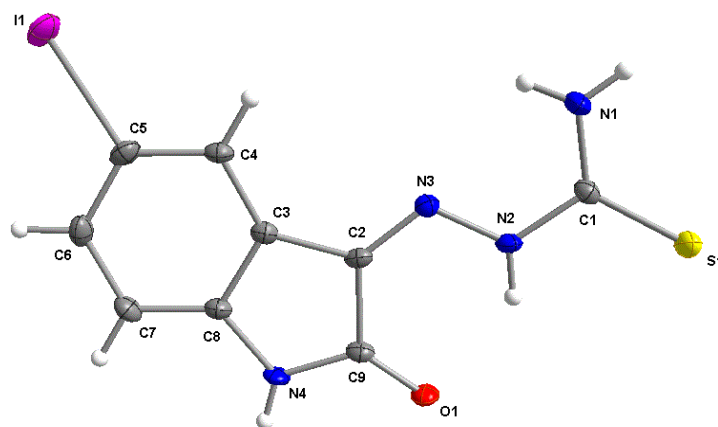
A análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-I-HIsaTSC (Bittencourt, V. C. D., *et al.*, 2014) mostra que o mesmo cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $C2/c$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,028$ e $wR_2 = 0,062$, e para todos os dados $R_1 = 0,034$ e $wR_2 = 0,060$, conforme dados da análise de 2892 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 18679 reflexões totais. Os dados coletados através dessa análise para o ligante 5-I-HIsaTSC estão descritos na Tabela 19 e todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no Anexo D (Pág. 163).

Tabela 19: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC

Fórmula empírica	$C_9H_7IN_4OS$
Peso molecular	346,15 g/mol
Nome	5-iodo-isatina-3-tiossemicarbazona
Temperatura	100 K
Comprimento de onda/radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	$C2/c$
Dimensões da cela unitária	$a = 33,765(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 4,4569(5)$ Å $\beta = 123,100(4)^\circ$ $c = 19,977(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2.518,4(6) Å ³
Z	8
Densidade calculada	1.826 Mg/m
Coefficiente de absorção	2,69 mm ⁻¹
$F(000)$	1328
Dimensões do cristal	1,15 × 0,10 × 0,09 mm
Região angular de varredura para coleta de dados	2,0 a 28,3°
Região de índices	$-44 \leq h \leq 44, -3 \leq k \leq 5, -26 \leq l \leq 26$
Reflexões coletadas	18679
Reflexões independentes	2892 [R(int) = 0,014]
Reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	2577
“Completeness” para teta 28,3°	92,60%
Máximo e mínimo de transmissão	0,701 e 0,777
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa, incluindo F^2
Dados/restrições/parâmetros	2892/0/161
S, índice de confiança incluindo F^2	1,05
Índices finais de discordância $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,028, wR_2 = 0,062$
Índices de discordância de todas as reflexões	$R_1 = 0,0340, wR_2 = 0,060$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	1,50 eÅ ⁻³ , -1,52 eÅ ⁻³

A estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC pode ser observada na Figura 81. Os principais ângulos de ligações da fração tiossemicarbazona C(2)–N(3)–N(2) 116,5(2)°, N(3)–N(2)–C(1) 119,9(2)° e N(2)–C(1)–N(1) 117,0(2)° sugerem hibridização sp^2 para os átomos de C(2) e N(3), uma vez que os valores dos ângulos de ligação aqui encontrados estão próximos a 120°. Além disso, o ligante 5-Cl-HIsaTSC adota uma conformação Z, uma vez que os dois substituintes de maior prioridade estão do mesmo lado da dupla ligação C(2)–N(3).

Figura 81: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-I-HIsaTSC, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%



Em 2011, Perderzolli, F. R. S. e colaboradores, publicaram a estrutura cristalina do composto 5-Br-HIsaTSC, onde se observa que o mesmo tende a planaridade, uma vez que apresenta ângulos de ligação correspondentes a fração tiossemicarbazona próximos a 120° [C(7)–N(2)–N(3) 117,8(3)°, N(2)–N(3)–C(9) 119,0(3)° e N(3)–C(9)–N(4) 116,5(3)°], assim como encontrado no presente trabalho. A Tabela 20 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o ligante 5-I-HIsaTSC.

Tabela 20: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o ligante 5-Cl-HlsaTSC

Comprimentos de ligação (Å)	
C(2)–N(3)	1,292(3)
N(3)–N(2)	1,350(3)
C(1)–S(1)	1,680(3)
C(5)–I(1)	2,100(3)
Ângulos de ligação (°)	
C(2)–N(3)–N(2)	116,5(2)
N(3)–N(2)–C(1)	119,9(2)
N(2)–C(1)–N(1)	117,0(2)
N(1)–C(1)–S(1)	117,5(2)

A ligação C(2)–N(3), que conecta a fração tiossemicarbazona à isatina, apresenta comprimento de ligação 1,292(3) Å, cujo valor está de acordo com o comprimento de uma dupla ligação quando é comparada a soma dos raios covalentes, que é de 1,52 Å (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). Isso confirma a presença da banda de forte intensidade na região de 1597 cm⁻¹ obtida através do espectro de IV e atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{N})$. Além disso, o comprimento de ligação referente à ligação C=N encontrado para o ligante 5-I-HlsaTSC está próximo aos observados por Bandeira, K. C. T., *et al.*, 2013 para o composto 5-Br-HlsaTSC e Fonseca, A. S., *et al.*, 2010 para o composto isatina-3-(*N*⁴-benziltiossemicarbazona), onde se verificam comprimentos de 1,299(5) Å e 1,293(2) Å, respectivamente.

A cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HlsaTSC, conforme ilustra a Figura 82, é formada pelo arranjo de oito moléculas do composto (*Z*=8). A estrutura cristalina do ligante apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações de hidrogênio intra e intermoleculares. Os comprimentos para todas as interações de hidrogênio, bem como os ângulos formados através destas, estão dispostos na Tabela 21.

Figura 82: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIIsaTSC, vista ao longo do eixo *b*

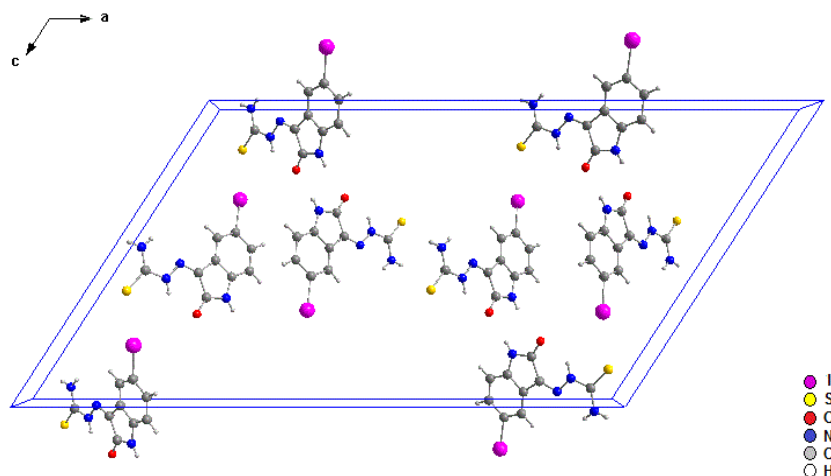


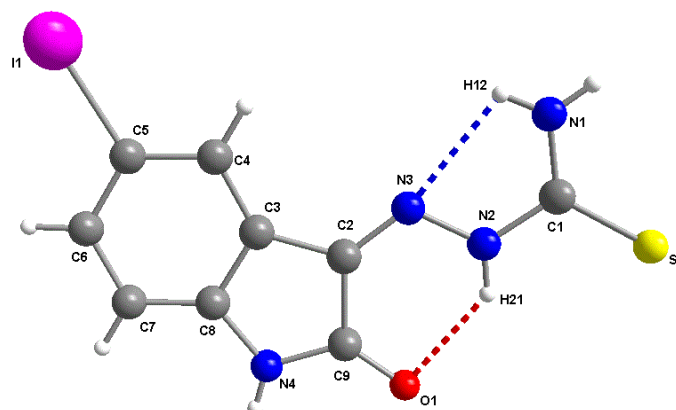
Tabela 21: Interações de hidrogênio (Å e °) para o ligante 5-I-HIIsaTSC

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N(2)–H(12)···N(3)	0,85(4)	2,28(4)	2,633(3)	105(3)
N(2)–H(21)···O(1)	0,83(4)	2,07(4)	2,725(3)	135(3)
N(4)–H(41)···O(1) ⁱ	0,77(3)	2,04(4)	2,809(3)	178(3)
N(1)–H(11)···S(1) ⁱⁱ	0,79(3)	2,66(4)	3,448(3)	170(3)

Cód. de simetria: (i) $-x + 1/2; y - 1/2; -z + 3/2$; (ii) $-x; -y + 4; -z + 1$

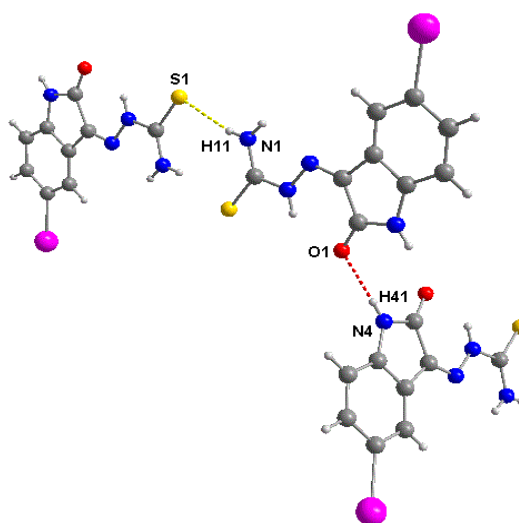
A Figura 83 mostra as interações de hidrogênio intramoleculares formadas por [H···A] N(1)–H(12)···N(3), com comprimento de ligação de 2,28(4) Å e ângulo de 105(3)° e [H···A] N(2)–H(21)···O(1), com comprimento de ligação de 2,07(4) Å e ângulo de 135(3)°. Essas distâncias atribuídas para ambas as interações são menores que a soma dos raios de Van der Waals 2,7 Å [H···N] e 2,6 Å [H···O] (Batsanov, S. S., 2001). Ademais, a presença dessas interações é estabilizada pela formação de anéis de cinco e seis membros.

Figura 83: Projeção das interações de hidrogênio intramoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC



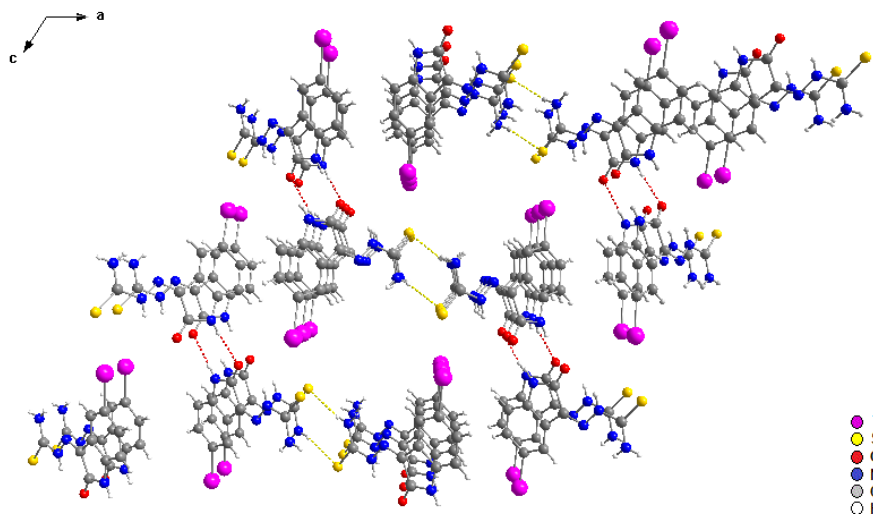
A Figura 84 mostra as interações de hidrogênio intermoleculares formadas por $[H\cdots A] N(4)-H(41)\cdots O(1)^i$, com comprimento de ligação de 2,04(4) Å e ângulo de $178(3)^\circ$ e $[H\cdots A] N(1)-H(11)\cdots S(1)^{ii}$, com comprimento de ligação de 2,66(4) Å e ângulo de $170(4)^\circ$. As distâncias atribuídas para essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 2,6 Å $[H\cdots O]$ e 3,05 Å $[H\cdots S]$ (Batsanov, S. S., 2001). Já a Figura 85 mostra a projeção das interações de hidrogênio intermoleculares vista ao longo do eixo *b*.

Figura 84: Interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC



Cód. de simetria: (i) $-x + 1/2; y - 1/2; -z + 3/2$ e (ii) $-x; -y + 4; -z + 1$

Figura 85: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-I-HIsaTSC, vista ao longo do eixo *b*



6.4.4. Análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

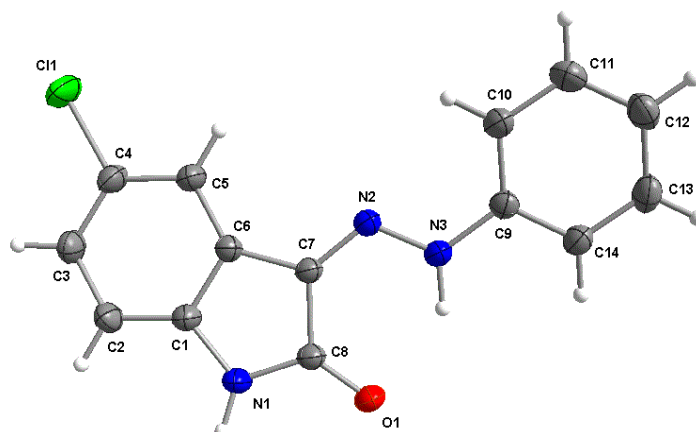
A análise de difração de raios X em monocristal para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ (Bittencourt, V. C. D., *et al.*, 2016) evidencia que o mesmo cristaliza no sistema triclinico e pertence ao grupo espacial *P*-1, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,035$ e $wR_2 = 0,104$, e para todos os dados $R_1 = 0,0460$ e $wR_2 = 0,0985$, conforme dados da análise de 3638 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 14457 reflexões totais. Os dados coletados através dessa análise para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ estão descritos na Tabela 22 e todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no Anexo E (Pág. 165).

Tabela 22: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₃ O
Peso molecular	271,70 g/mol
Nome	5-cloro-isatina-3-fenil-hidrazona
Temperatura	200 K
Comprimento de onda/radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensões da cela unitária	$a = 6,8759(4)$ Å $\alpha = 109,156(2)^\circ$ $b = 8,2563(5)$ Å $\beta = 103,979(2)^\circ$ $c = 12,0403(7)$ Å $\gamma = 91,485(2)^\circ$
Volume	622,41(6) Å ³
Z	2
Densidade calculada	1.450 Mg/m
Coeficiente de absorção	0,30 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	280
Dimensões do cristal	0,40 × 0,18 × 0,02 mm
Região angular de varredura para coleta de dados	1,9 a 30,1°
Região de índices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexões coletadas	14457
Reflexões independentes	3638 [R(int) = 0,014]
Reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	2877
“Completeness” para teta 30,1°	99,80%
Máximo e mínimo de transmissão	0,706 e 0,746
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa, incluindo <i>F</i> ²
Dados/restrições/parâmetros	3638/0/172
<i>S</i> , índice de confiança incluindo <i>F</i> ²	1,09
Índices finais de discordância $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,035$, $wR_2 = 0,104$
Índices de discordância de todas as reflexões	$R_1 = 0,0460$, $wR_2 = 0,0985$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,39 eA ⁻³ , -0,20 eA ⁻³

A Figura 86 mostra a estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ. Os principais ângulos de ligações da fração hidrazona C(7)–N(2)–N(3) 117,79(9)° e N(2)–N(3)–C(9) 120,29(9)° estão próximos a 120° e os mesmos sugerem hibridização *sp*² para os átomos de C(7) e N(2). Além disso, o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ adota uma conformação *Z*, uma vez que os substituintes de maior prioridade estão no mesmo lado da dupla ligação C(7)–N(2).

Figura 86: Representação estrutural da unidade assimétrica do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%



Em 2011, Wei, B. W. e colaboradores publicaram a estrutura cristalina do composto 5-F-HIsaPhHDZ, onde se observa que o mesmo tende a planaridade, uma vez que apresenta ângulos de ligação correspondentes a fração hidrazona próximos a 120° [C(2)–N(2)–N(3) $118,21(15)^\circ$ e N(2)–N(3)–C(9) $120,78(15)^\circ$], sendo assim, condizente com o presente trabalho. A Tabela 23 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

Tabela 23: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

Comprimentos de ligação (Å)	
C(7)–N(2)	1,3051(13)
N(2)–N(3)	1,3271(12)
C(4)–Cl(1)	1,7429(11)
C(8)–O(1)	1,2422(13)
Ângulos de ligação ($^\circ$)	
C(7)–N(2)–N(3)	117,79(9)
N(2)–N(3)–C(9)	120,29(9)
N(3)–C(9)–C(10)	121,88(10)
Cl(1)–C(4)–C(5)	118,70(9)

A ligação responsável por conectar a fração isatina à fração hidrazona, C(7)–N(2), apresenta comprimento de ligação 1,3051(13) Å. Esse valor está de acordo com o comprimento de uma dupla ligação quando é comparada a soma dos raios covalentes, que é de 1,52 Å (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). A presença da dupla ligação C=N é condizente com a presença da banda de

intensidade muito forte na região de 1554 cm^{-1} obtida através do espectro de IV e atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Além disso, o comprimento de ligação referente à ligação $\text{C}=\text{N}$ encontrado para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, está próximo aos observados por Wei, B. W. *et al.*, 2011 para o composto 5-F-HIsaPhHDZ e Fonseca, A. S., *et al.*, 2011 para o composto isatina-3-toulilsulfonoHDZ, onde se verificam comprimentos de $1,306(2)\text{ \AA}$ e $1,2853(18)\text{ \AA}$, respectivamente.

A cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, conforme ilustra a Figura 87, é formada pelo arranjo de duas moléculas do composto ($Z=2$). A estrutura cristalina do ligante apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações de hidrogênio intra e intermoleculares, sendo que os comprimentos para todas as interações de hidrogênio, bem como os ângulos formados através destas, estão dispostos na Tabela 24.

Figura 87: Projeção da cela elementar da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, vista ao longo do eixo *a*

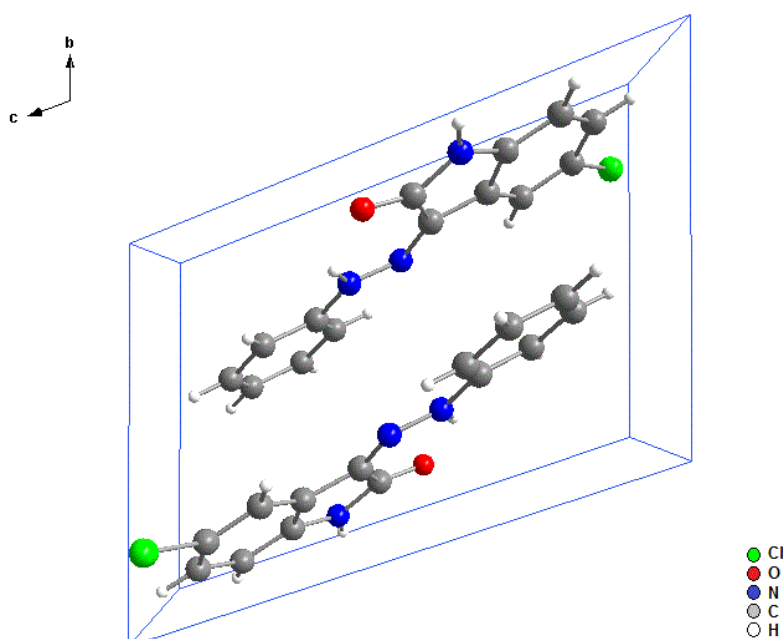


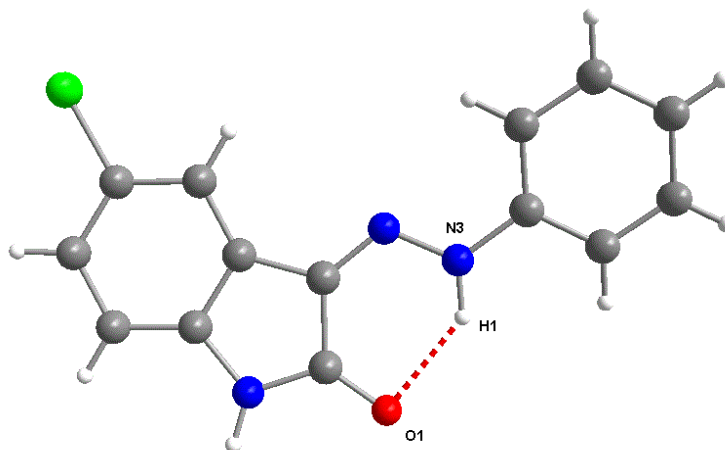
Tabela 24: Interações de hidrogênio (Å e °) para o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

<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>
N(3)–H(1)...O(1)	0,95	2,00	2,7581(12)	136
N(1)–H(1)...O(1) ⁱ	0,89	1,97	2,8431(12)	167
C(14)–H(8)...Cl(1) ⁱⁱ	0,95	2,90	3,5476(12)	127

Cód. de simetria: (i) $-x + 2; y + 2; -z + 1$; (ii) $x + 1; y; z + 1$

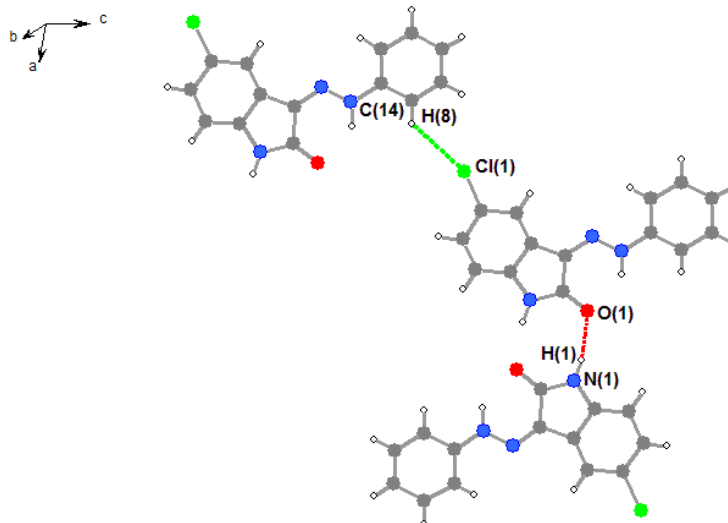
A Figura 88 mostra a interação de hidrogênio intramolecular formada por [H...A] N(3)–H(1)...O(1), com comprimento de ligação de 2,00 Å e ângulo de 136°. A distância atribuída para essa interação é menor que a soma dos raios de Van der Waals 2,6 Å [H...O] (Batsanov, S. S., 2001). Ademais, a presença dessa interação é estabilizada pela formação de um anel de seis membros.

Figura 88: Projeção da interação de hidrogênio intramolecular da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ



Há ainda, a presença de interações de hidrogênio intermoleculares formadas pela interação clássica [H...A] N(1)–H(1)...O(1)ⁱ, com comprimento de ligação de 1,97 Å e ângulo de 167° e a interação não-clássica formada por [H...A] C(14)–H(8)...Cl(1)ⁱⁱ, com comprimento de ligação de 2,90 Å e ângulo de 127° (Figura 89). As distâncias atribuídas para essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 2,6 Å [H...O] e 3,00 Å [H...Cl] (Batsanov, S. S., 2001).

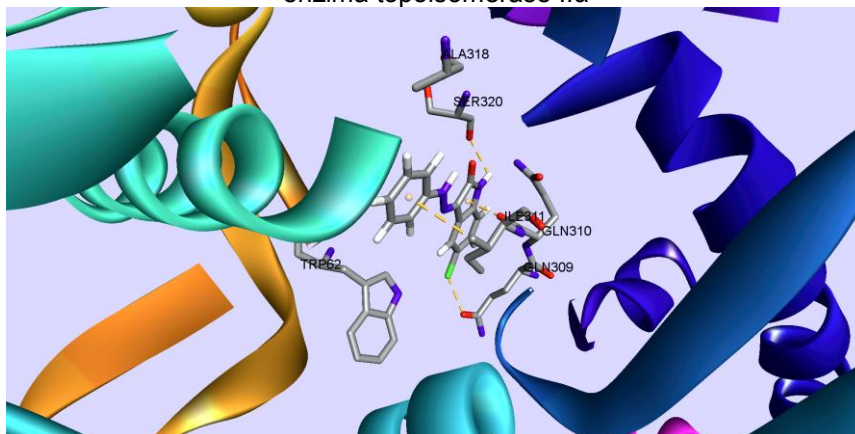
Figura 89: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ



Cód. de simetria: (i) $-x + 2; y + 2; -z + 1$; (ii) $x + 1; y; z + 1$

Como se pode observar na Figura 89, a estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ apresenta uma interação de hidrogênio intermolecular C–H⋯Cl. Interação igual a essa é observada no estudo *in silico* de docking molecular quando é estudada a interação do ligante com a enzima topoisomerase II α (presente em células cancerosas) (Bittencourt, V. C. D., *et al.*, 2016). Na Figura 90 pode-se visualizar a interação de hidrogênio C–H⋯Cl entre o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ e o ácido glutâmico (GLN309) de uma sequência de aminoácidos presentes na enzima. Dessa forma, percebe-se que o tipo de interação observada na estrutura cristalina/molecular do ligante (interações feitas entre as moléculas em si), também é observado no estudo da interação do mesmo com a enzima topoisomerase II α , evidenciando que o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ pode ser um candidato promissor a inibir essa enzima em possíveis ensaios *in vitro*.

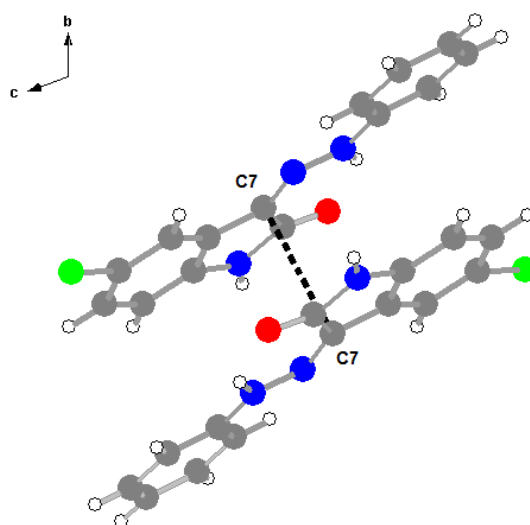
Figura 90: Interações intermoleculares (tracejado amarelo) entre o ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ e a enzima topoisomerase II α



Fonte: Bittencourt, V. C. D., *et al.*, 2016

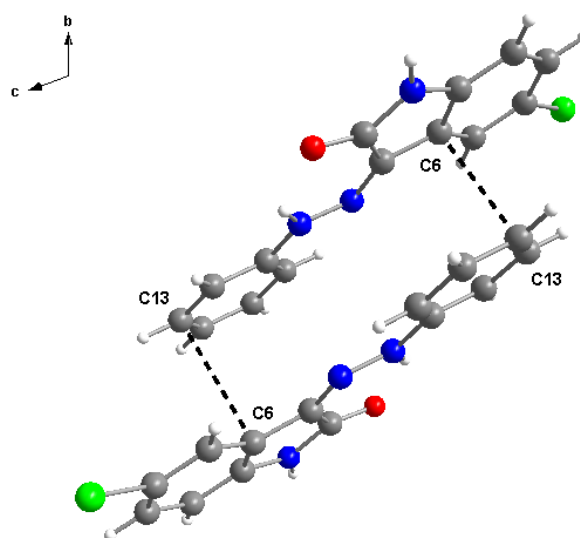
Além das interações de hidrogênios intra e intermoleculares, a estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, apresenta fracas interações $\pi \cdots \pi$ via C \cdots C entre anéis fenila e indol (distância centro-centro = 3,5773(8) Å) que conectam moléculas do ligante de forma paralela. São observadas as interações [C \cdots C] C2ⁱⁱⁱ \cdots C9 = 3,2866(15) Å, C7ⁱⁱⁱ \cdots C7 = 3,3309(14) Å e C13 \cdots C6^{iv} = 3,3888(14) Å (códigos de simetria: (iii) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$). As Figuras 91 e 92 mostram as interações $\pi \cdots \pi$ formadas através de C7 \cdots C7ⁱⁱⁱ e C13 \cdots C6^{iv}, respectivamente. No entanto, as demais interações foram demonstradas.

Figura 91: Projeção das interações $\pi \cdots \pi$ presentes na estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, formadas por C7 \cdots C7ⁱⁱⁱ visto ao longo do eixo a



Cód. de simetria: (iii) $-x+1, -y+2, -z+1$

Figura 92: Projeção das interações $\pi\cdots\pi$ presentes na estrutura cristalina/molecular do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ, formadas por C13 \cdots C6^{iv} visto ao longo do eixo *a*



Cód. de simetria: (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$

6.4.5. Análise de difração de raios X em monocristal para o complexo $[\text{Ni}(5\text{-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

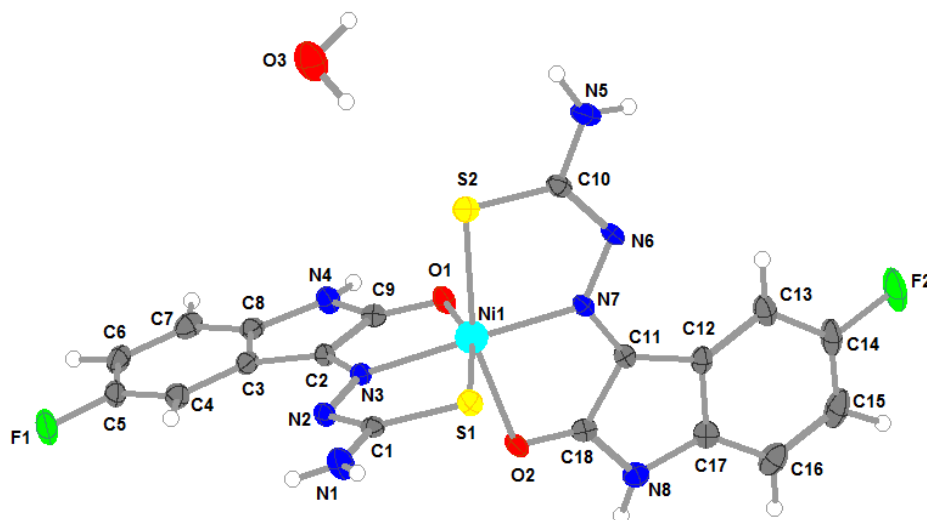
A análise de difração de raios X em monocristal para o complexo $[\text{Ni}(5\text{-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mostra que o mesmo cristaliza no sistema cristalino triclinico e pertence ao grupo espacial $P-1$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,039$ e $wR_2 = 0,088$, conforme dados da análise de 5619 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 23461 reflexões totais. Além disso, a cela elementar do complexo é formada pelo arranjo de duas moléculas ($Z=2$). Os dados coletados através dessa análise para o complexo $[\text{Ni}(5\text{-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ estão descritos na Tabela 25 e todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no Anexo F (Pág. 168).

Tabela 25: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsoTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_8\text{NiO}_3\text{S}_2$
Peso molecular	551,20 g/mol
Nome	<i>bis</i> (5-flúor-isatina-3-tiossemicarbazonato)níquel(II)- H_2O
Temperatura	200 K
Comprimento de onda/radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensões da cela unitária	$a = 7,6139(3)$ Å $\alpha = 92,658^\circ$ $b = 8,3662(3)$ Å $\beta = 98,289^\circ$ $c = 18,2422(8)$ Å $\gamma = 114,132^\circ$
Volume	1.042,23(7) Å ³
Z	2
Densidade calculada	1.756 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	1,19 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	560
Dimensões do cristal	0,20 × 0,06 × 0,02 mm
Região angular de varredura para coleta de dados	2,3 a 29,1°
Região de índices	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 10, -24 \leq l \leq 24$
Reflexões coletadas	23461
Reflexões independentes	5619 [R(int) = 0,044]
Reflexões observadas $I > 2\sigma(I)$	4083
Máximo e mínimo de transmissão	0,797 e 0,977
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa, incluindo F^2
Dados/restrições/parâmetros	5619/0/309
S, índice de confiança incluindo F^2	1,01
Índices finais de discordância $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,039, wR_2 = 0,088$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,50 eA ⁻³ , -0,33 eA ⁻³

A Figura 93 mostra a estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsoTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Como se pode observar, o complexo é mononuclear, uma vez que possui apenas um átomo de níquel, com número de coordenação igual a seis. Há a presença de duas moléculas do ligante 5-F-HIsoTSC desprotonadas (forma aniônica), coordenadas ao íon Ni(II), formando assim, um complexo neutro. Cada molécula do ligante atua como N,O,S-doador, coordenando-se ao centro metálico de forma tridentada, possibilitando a formação de uma geometria octaédrica. Além disso, observa-se também, a presença de uma molécula de H_2O como solvato de cristalização.

Figura 93: Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsoTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%



A coordenação ao íon $\text{Ni}(\text{II})$ ocorre através dos átomos de enxofre, nitrogênio amino e oxigênio carbonílico. Com o ligante atuando de forma quelante tridentada, há a formação de quatro anéis pentagonais, que contribuem para a estabilidade do complexo. A espectroscopia na região do IV mostrou a coordenação do ligante através dos átomos doadores N, O e S quando evidenciou os deslocamentos sofridos pelos $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}=\text{S}$ em relação ao ligante (de 1624 para 1614 cm^{-1} ; 1683 para 1670 cm^{-1} e 864 para 875 cm^{-1} , respectivamente), onde aqui é confirmado pelos dados de difração de raios X em monocristal.

Os comprimentos de ligação atribuídos aos átomos doadores que se coordenam ao íon $\text{Ni}(\text{II})$ [$\text{S}(1)\text{-Ni}(1) = 2,3711(6)\text{ \AA}$ e $\text{S}(2)\text{-Ni}(1) = 2,3795(6)\text{ \AA}$], [$\text{N}(3)\text{-Ni}(1) = 2,0260(18)\text{ \AA}$ e $\text{N}(7)\text{-Ni}(1) = 2,0142(18)\text{ \AA}$] e [$\text{O}(1)\text{-Ni}(1) = 2,1652(17)\text{ \AA}$ e $\text{O}(2)\text{-Ni}(1) = 2,2242(16)\text{ \AA}$], quando comparados a soma dos seus respectivos raios covalentes, mostram que as ligações S–Ni e N–Ni são perfeitamente covalentes ($2,26$ e $1,99\text{ \AA}$, respectivamente), enquanto as ligações O–Ni são mais longas do que o esperado ($1,97\text{ \AA}$) (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). Esse alongamento é provavelmente causado devido a característica ácido/base duro ou mole desses átomos, uma vez que pela teoria de Pearson, ácidos moles interagem mais fortemente com bases moles e ácidos duros interagem mais fortemente com bases duras (Shriver, D. F. e

Atkins, P. W., 2008), sendo nesse caso o oxigênio uma base dura, enquanto o íon Ni(II) possui caráter de um ácido intermediário.

Cada ligante 5-F-IsaTSC atua de forma desprotonada no complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde a mesma é evidenciada pelo caráter de ligação simples do grupo tiona $[\text{C}(1)=\text{S}(1) = 1,728(2)$ e $\text{C}(10)=\text{S}(2) = 1,712(2)]$ quando comparado a soma dos raios covalentes para átomos de carbono e enxofre (1,79 Å) (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001) e o comprimento dessa ligação para o ligante livre é de 1,667(3) Å.

A Figura 94 mostra a esfera de coordenação atribuída ao íon Ni(II) no complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde ao mesmo é atribuída uma geometria octaédrica distorcida. A melhor representação para o eixo axial é aquela formada pelo ângulo entre $\text{N}(3)-\text{Ni}(1)-\text{N}(7) = 168,08(7)^\circ$, pois é o ângulo que mais próximo a 180° , enquanto que para a base quadrada, a melhor representação é a formada pelos ângulos $\text{O}(2)-\text{Ni}(1)-\text{S}(1) = 90,97(5)^\circ$ e $\text{O}(1)-\text{Ni}(1)-\text{S}(2) = 91,31(5)^\circ$. A soma dos ângulos que delimitam a base quadrado do octaedro distorcido é de $364,95^\circ$. Na Tabela 26 são apresentados os principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura 94: Esfera de coordenação para o íon Ni(II) $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

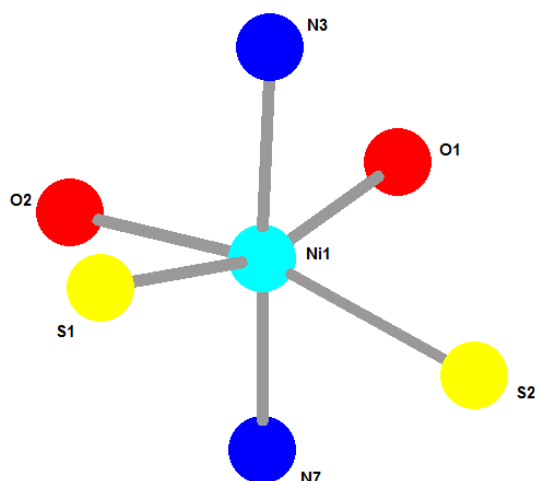


Tabela 26: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Comprimentos de ligação (Å)	
C(2)–N(3)	1,300(3)
C(11)–N(7)	1,304(3)
C(1)–S(1)	1,728(2)
C(10)–S(2)	1,712(2)
S(1)–Ni(1)	2,3711(6)
S(2)–Ni(1)	2,3795(6)
N(3)–Ni(1)	2,0260(18)
N(7)–Ni(1)	2,0142(18)
O(1)–Ni(1)	2,1652(17)
O(2)–Ni(1)	2,2242(16)
Ângulos de ligação (°)	
N(3)–Ni(1)–N(7)	168,08(7)
N(3)–Ni(1)–O(1)	81,61(7)
N(3)–Ni(1)–O(2)	93,46(6)
N(7)–Ni(1)–S(1)	108,72(5)
N(7)–Ni(1)–S(2)	81,27(5)
S(1)–Ni(1)–S(2)	102,85(5)
N(3)–Ni(1)–S(1)	81,54(5)
N(3)–Ni(1)–S(2)	103,94(5)
N(7)–Ni(1)–O(2)	80,58(6)
N(7)–Ni(1)–O(1)	87,60(7)
O(2)–Ni(1)–S(1)	90,97(5)
O(1)–Ni(1)–S(2)	91,31(5)

A estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações de hidrogênio intra e intermoleculares, onde os comprimentos de todas as interações, bem como os ângulos formados através destas, podem ser encontrados na Tabela 27.

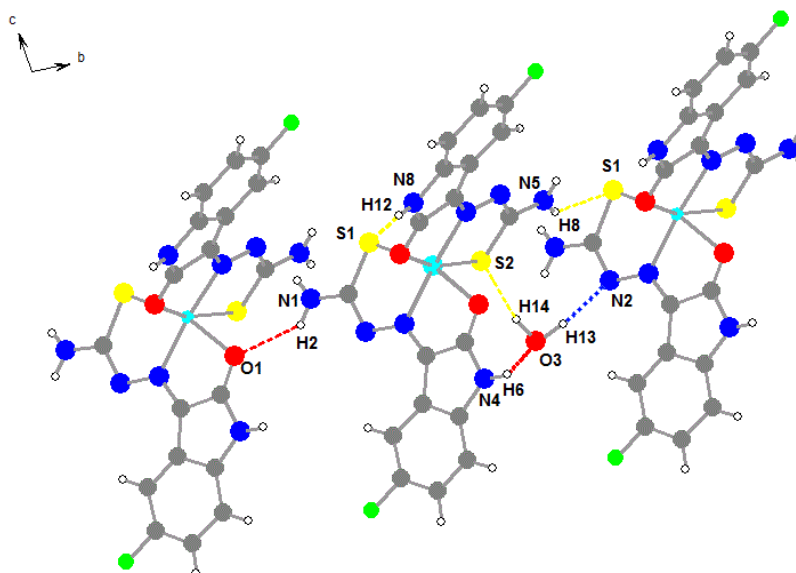
Tabela 27: Interações de hidrogênio (Å e °) para o complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

<i>D–H...A</i>	<i>D–H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D–H...A</i>
N(1)–H(2)···O(1) ⁱ	0,87	2,43	3,101(2)	134
N(4)–H(6)···O(3) ⁱⁱ	0,93	2,03	2,888(3)	152
N(8)–H(12)···S(1) ⁱⁱ	0,87	2,51	3,355(2)	165
N(5)–H(8)···S(1) ⁱⁱⁱ	0,91	2,73	3,471(2)	140
O(3)–H(13)···N(2) ⁱⁱⁱ	0,97	2,00	2,946(3)	164
O(3)–H(14)···S(2)	0,96	2,77	3,674(3)	157

Cód. de simetria: (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y+1, z$

A Figura 95 mostra as interações de hidrogênio formadas por N(1)–H(2)···O(1)ⁱ, com distância de 2,43 Å e ângulo de 134°; N(4)–H(6)···O(3)ⁱⁱ, com distância de 2,03 Å e ângulo de 152°; N(8)–H(12)···S(1)ⁱⁱ, com distância de 2,51 Å e ângulo de 165°; N(5)–H(8)···S(1)ⁱⁱⁱ, com distância de 2,73 Å e ângulo de 140°; O(3)–H(13)···N(2)ⁱⁱⁱ, com distância de 2,00 Å e ângulo de 164° e O(3)–H(14)···S(2), com distância de 2,77 Å e ângulo de 157°. Essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 3,05 Å [H···S], 2,6 Å [H···O] e 2,7 Å [H···N] (Batsanov, S. S., 2001).

Figura 95: Projeção das interações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina/molecular do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂].H₂O



Cód. de simetria: (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y+1, z$

A Figura 96 mostra uma projeção da rede cristalina do complexo [Ni(5-F-IsaTSC)₂].H₂O vista ao longo do eixo *c*. No entanto, a presença das interações de hidrogênio entre moléculas do complexo e entre moléculas do complexo e H₂O, leva a formação de uma rede supramolecular tridimensional, que pode ser observada na Figura 97.

Figura 96: Projeção das interações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, visto ao longo do eixo c

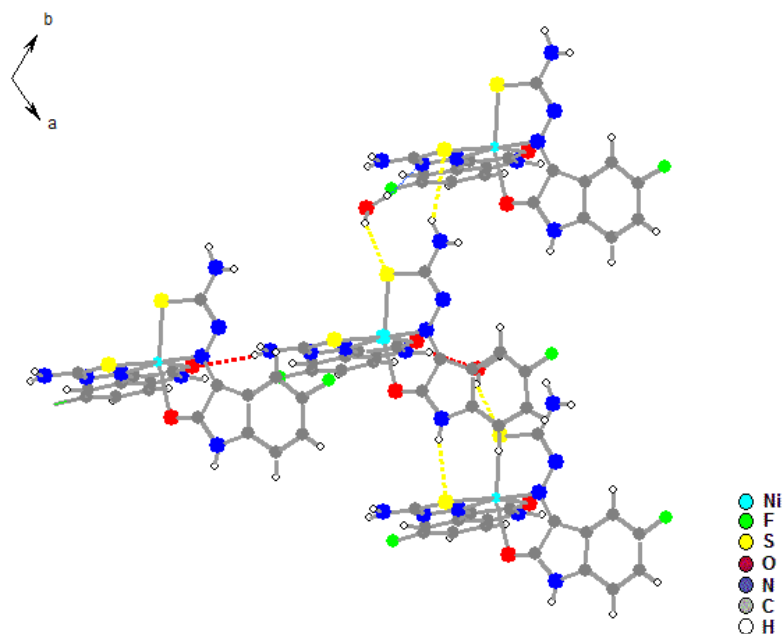
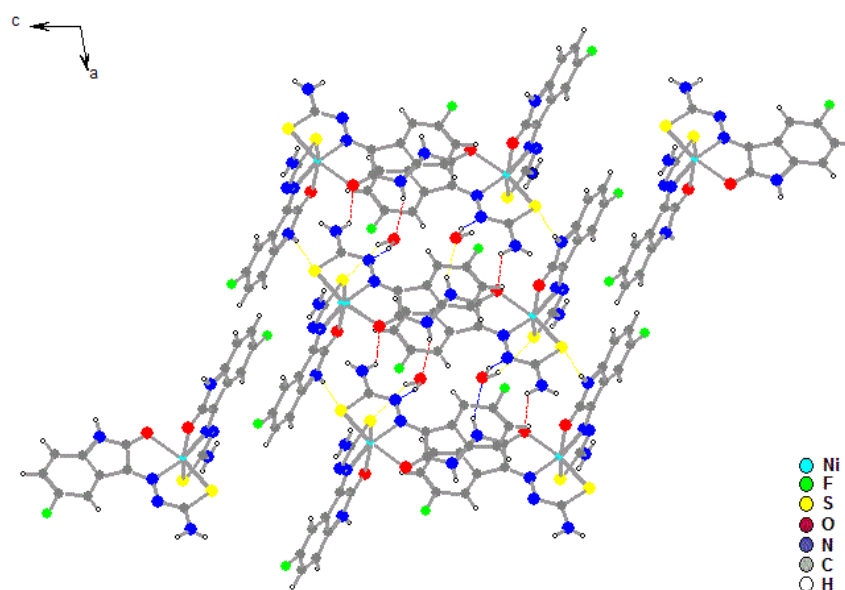


Figura 97: Projeção das interações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, visto ao longo do eixo b



Com a análise de difração de raios X em monocristal, pode-se confirmar os dados obtidos de forma preliminar, através das espectroscopias nas regiões do IV e UV-Vis para o complexo de $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Além disso, com essa técnica foi possível evidenciar a formação de uma rede supramolecular

formada a partir das interações de hidrogênio, que contribui para a estabilidade do empacotamento cristalino do complexo.

6.4.6. Análise de difração de raios X em monocristal para o complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂]-DMF

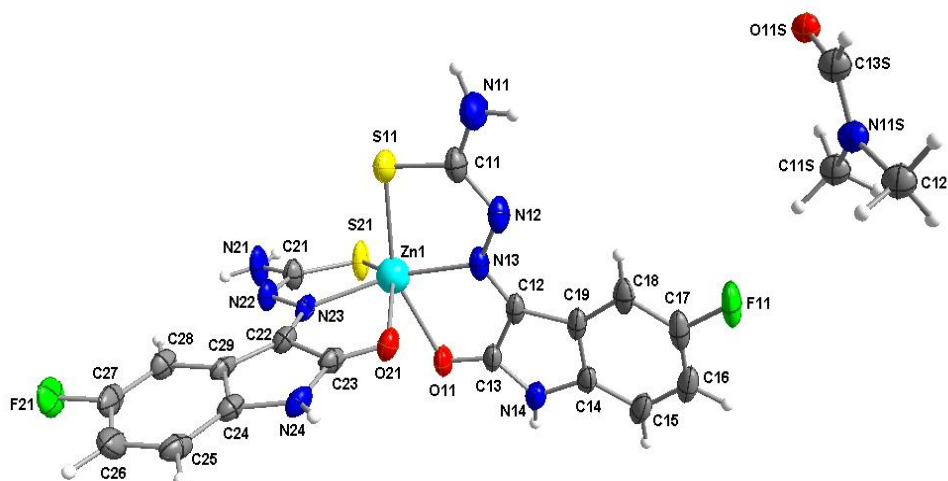
A análise de difração de raios X em monocristal para o complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂]-DMF mostra que o mesmo cristaliza no sistema cristalino tetragonal e pertence ao grupo espacial $I4_1/a$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0724$ e $wR_2 = 0,2098$, conforme dados da análise de 4542 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 7969 reflexões totais. Além disso, a cela elementar do complexo é formada pelo arranjo de dezesseis moléculas ($Z=16$). Os dados coletados através dessa análise para o complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂]-DMF estão descritos na Tabela 28 e todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no Anexo G (Pág. 172).

A Figura 98 mostra a estrutura cristalina/molecular do complexo [Zn(5-F-IsoTSC)₂]-DMF. Como se pode observar, o complexo é do tipo mononuclear, pois possui apenas um átomo de zinco, com número de coordenação igual a seis. Há a presença de duas moléculas do ligante 5-F-HIsoTSC desprotonadas (forma aniônica), coordenadas ao íon Zn(II), formando um complexo neutro. Cada molécula do ligante atua como N,O,S-doador, coordenando-se ao íon metálico de forma tridentada, possibilitando a formação de uma geometria octaédrica. Ademais, observa-se também, a presença de uma molécula de DMF como solvato de cristalização.

Tabela 28: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$

Fórmula empírica	$C_{21}H_{19}F_2N_9O_3S_2Zn$
Peso molecular	612,94 g/mol
Nome	<i>bis</i> (5-flúor-isatina-3-tiossemicarbazonato)zinco(II)-DMF
Temperatura	100 K
Comprimento de onda/radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	tetragonal
Grupo espacial	$I4_1/a$
Dimensões da cela unitária	$a = 26,495(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 26,495(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 14,684(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$10.307,95(341)$ Å ³
Z	16
Densidade calculada	$1.579,75$ g/cm ³
Coefficiente de absorção	$1,173$ mm ⁻¹
$F(000)$	4992,0
Região angular de varredura para coleta de dados	1,9 a $30,7^\circ$
Região de índices	$-37 \leq h \leq 37, -37 \leq k \leq 37, -21 \leq l \leq 21$
Reflexões coletadas	7969
Reflexões independentes	4542 [R(int) = 0,014]
“Completeness” para teta $30,7^\circ$	99,60%
Máximo e mínimo de transmissão	0,840 e 0,910
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa, incluindo F^2
S, índice de confiança incluindo F^2	1,039
Índices finais de discordância $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0724, wR_2 = 0,2098$

Figura 98: Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$, com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 50%



A coordenação ao íon metálico ocorre de forma meridional através dos átomos de enxofre, nitrogênio amino e oxigênio carbonílico. Como o ligante atua de forma tridentada quelante, há a formação de quatro anéis pentagonais,

que contribuem para a estabilidade do complexo. A análise de espectroscopia na região do IV identificou a coordenação do ligante via N,O,S-doador ao íon metálico quando mostrou os deslocamentos sofridos pelos $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{C}=\text{S}$ em relação ao ligante (de 1624 para 1616 cm^{-1} ; 1683 para 1691 cm^{-1} e 864 para 879 cm^{-1} , respectivamente), o que é aqui confirmado através de dados de difração de raios X em monocristal.

Os comprimentos de ligação atribuídos aos átomos doadores que coordenam-se ao íon metálico Zn(II) [S(11)–Zn(1) = 2,4401(15) Å e S(21)–Zn(1) = 2,3652(12) Å], [N(13)–Zn(1) = 2,108(4) Å e N(23)–Zn(1) = 2,116(4) Å] e [O(11)–Zn(1) = 2,352(3) Å e O(21)–Zn(1) = 2,5468(32) Å], quando comparados a soma dos seus respectivos raios covalentes, mostram que as ligações S–Zn e N–Zn são perfeitamente covalentes (2,33 e 2,09 Å, respectivamente), enquanto as ligações O–Zn são mais longas do que o esperado (2,04 Å) (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). Assim como para o complexo de Ni(II), esse alongamento é devido a característica ácido/base duro ou mole desses átomos, pois de acordo com a teoria de Pearson, ácidos moles interagem de forma mais efetiva com bases moles e ácidos duros interagem mais fortemente com bases duras (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008), onde nesse caso o oxigênio possui caráter de base dura, enquanto o íon Zn(II) possui caráter de ácido intermediário.

A forma desprotonada de cada ligante 5-F-IsaTSC no complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂].DMF é evidenciada pelo caráter de ligação simples do grupo tiona [C(11)=S(11) = 1,712(5) e C(21)=S(21) = 1,708(5)] quando comparado a soma dos raios covalentes para átomos de carbono e enxofre (1,79 Å) (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001) e o comprimento dessa ligação para o ligante livre é de 1,667(3) Å. Essa característica é também observada por Fonseca, A. S., 2009 no complexo semelhante [Zn(IsaPhTSC)₂].DMF.

A Figura 99 mostra a esfera de coordenação atribuída ao íon Zn(II) no complexo [Zn(5-F-IsaTSC)₂].DMF, sendo que o mesmo, adota uma geometria octaédrica distorcida. A melhor representação para o eixo axial é aquela formada pelo ângulo entre S(11)–Zn(1)–O(11) = 153,72(8)° uma vez que é o

ângulo que mais se aproxima a 180° , enquanto que para a base quadrada, a melhor representação é a formada pelos ângulos $S(21)-Zn(1)-N(23) = 80,2(8)^\circ$ e $O(21)-Zn(1)-N(13) = 76,798(116)^\circ$. A soma dos ângulos que delimitam a base quadrado do octaedro dotorcido é de $360,106^\circ$. A Tabela 29 traz os principais comprimentos e ângulos de ligação para o complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$.

Figura 99: Esfera de coordenação para o íon $Zn(II)$ $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$

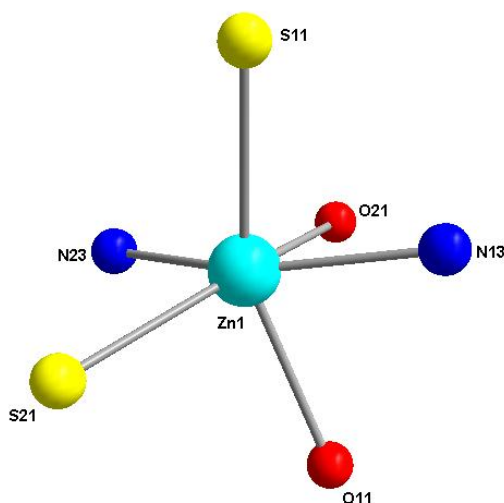


Tabela 29: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$

Comprimentos de ligação (Å)	
C(12)–N(13)	1,280(6)
C(22)–N(23)	1,313(6)
C(11)–S(11)	1,712(5)
C(21)–S(21)	1,708(5)
S(11)–Zn(1)	2,440(15)
S(21)–Zn(1)	2,3652(12)
N(13)–Zn(1)	2,108(4)
N(23)–Zn(1)	2,116(4)
O(11)–Zn(1)	2,352(3)
O(21)–Zn(1)	2,5468(32)
Ângulos de ligação ($^\circ$)	
S(11)–Zn(1)–O(11)	153,72(8)
S(11)–Zn(1)–O(21)	97,693(80)
S(11)–Zn(1)–N(13)	78,80(12)
S(11)–Zn(1)–S(21)	102,85(5)
S(21)–Zn(1)–N(23)	80,2(1)
S(21)–Zn(1)–N(13)	130,76(11)
O(21)–Zn(1)–N(13)	76,798(116)
O(21)–Zn(1)–N(23)	72,348(122)

A estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$ apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações de hidrogênio intermoleculares, sendo que os comprimentos para todas as interações de hidrogênio, bem como os ângulos formados através destas, estão dispostos na Tabela 30. Como a estrutura/cristalina do complexo apresenta múltiplas interações de hidrogênio, para uma melhor visualização, apenas algumas serão mostradas e discutidas.

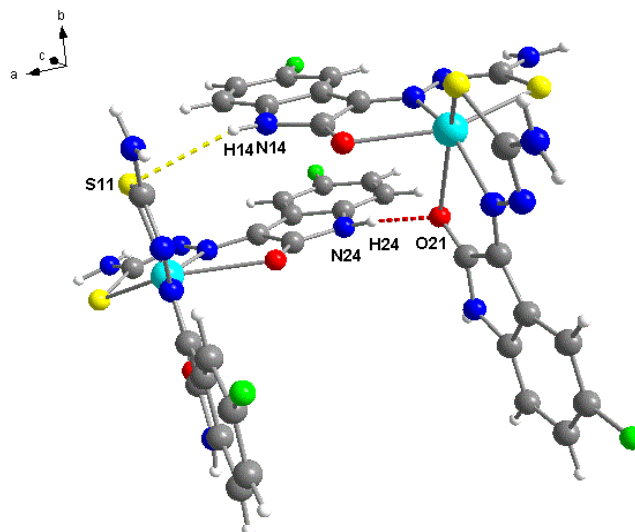
Tabela 30: Interações de hidrogênio (Å e °) para o complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N(11)–H(11A)···O(11S) ⁱ	0,89(2)	2,13(5)	2,923(12)	148(7)
N(11)–H(11A)···O(21S) ⁱ	0,89(2)	1,96(4)	2,84(3)	168(7)
N(11)–H(11B)···O(11S) ⁱⁱ	0,89(2)	1,90(3)	2,791(15)	178(8)
N(11)–H(11B)···O(21S) ⁱⁱ	0,89(2)	1,98(5)	2,82(4)	159(7)
N(14)–H(14)···S(11) ⁱⁱⁱ	0,874(19)	2,66(4)	3,382(4)	141(5)
N(21)–H(21A)···F(21) ^{iv}	0,88(2)	2,42(3)	3,262(5)	161(6)
N(21)–H(21B)···S(21) ^v	0,89(2)	2,51(3)	3,370(5)	164(6)
N(24)–H(24)···O(21) ^{vi}	0,845(19)	1,89(2)	2,733(4)	174(5)
C(25)–H(25)···O(11) ^{vii}	0,95	2,47	3,355(5)	151,1
C(28)–H(28)···F(21) ^{iv}	0,95	2,47	3,411(5)	168,5
C(11S)–H(11E)···F(11) ^{viii}	0,98	2,31	3,27(2)	165,3
C(21S)–H(21D)···S(21) ^v	0,98	2,71	3,36(4)	156,1
C(21S)–H(21E)···F(11) ^{viii}	0,98	2,67	3,35(4)	127,2
C(22S)–H(22B)···S(21)	0,98	2,94	3,87(4)	158,6

Cód. de simetria: (i) $1/4-x; 1/4+y; -3/4+z$; (ii) $1/2-x; -y; -1/2+z$; (iii) $3/4+x; 0,25+y; 3/4-z$; (iv) $3/4-x; 1/4+y; 7/5-z$; (v) $1/2-x; 1/2-y; 3/2-z$; (vi) $-1/4+x; 3/4-y; 3/4-z$; (vii) $1-x; 1/2-y; z$; (viii) $x; y; 1+z$

As moléculas do complexo são interligadas através de interações de hidrogênio intermoleculares clássicas e não-clássicas. A Figura 100 mostra as interações de hidrogênio clássicas formadas por N(14)–H(14)···S(11), com distância de 2,66(4) Å e ângulo de 141(5)°, e N(24)–H(24)···O(21), com distância de 1,89(2) Å e ângulo de 174(5)°. Essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 3,05 Å [H···S] e 2,6 Å [H···O] (Batsanov, S. S., 2001).

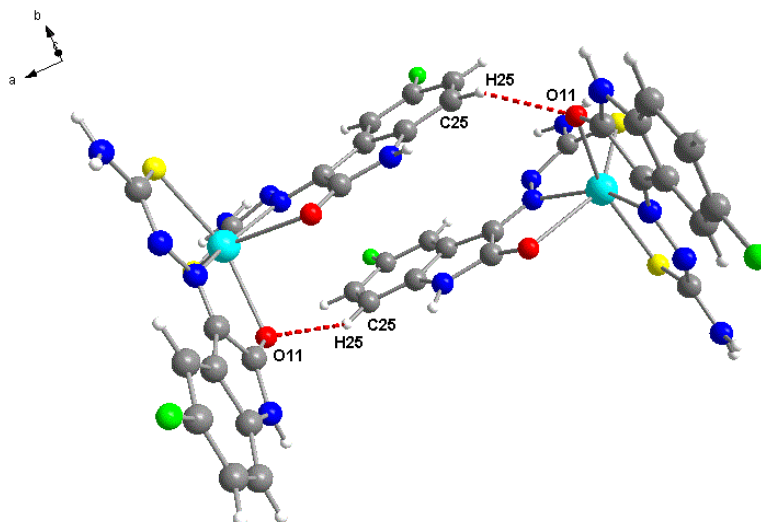
Figura 100: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(5\text{-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por $\text{N}(14)\text{-H}(14)\cdots\text{S}(11)^{\text{iii}}$ e $\text{N}(24)\text{-H}(24)\cdots\text{O}(21)^{\text{vi}}$



Cód. de simetria: (iii) $3/4+x; 1/4+y; 3/4-z$; (vi) $-1/4+x; 3/4-y; 3/4-z$

A Figura 101 mostra as interações de hidrogênio não-clássicas formadas por $\text{C}(25)\text{-H}(25)\cdots\text{O}(11)$, com distâncias de $2,47(4)$ Å e ângulos de $151,1^\circ$. Essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals $2,6$ Å $[\text{H}\cdots\text{O}]$ (Batsanov, S. S., 2001).

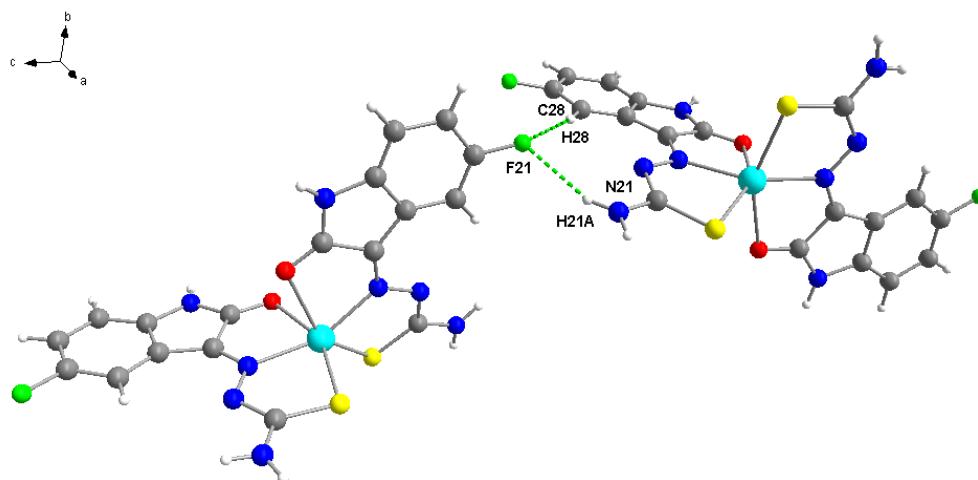
Figura 101: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(5\text{-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por $\text{C}(25)\text{-H}(25)\cdots\text{O}(11)^{\text{vii}}$



Cód. de simetria: (vi) $-1/4+x; 3/4-y; 3/4-z$

Ainda, há a presença de interações de hidrogênios formadas por C(28)–H(28)···F(21), com distância de 2,47 Å e ângulo de 168,5°, e N(21)–H(21)···F(21), com distância de 2,42(3) Å e ângulo de 161(6)°, que conectam duas moléculas do complexo, onde o átomo de flúor atua como acceptor bifurcado, como mostra a Figura 102. Essas interações são menores do que a soma dos raios de Van der Waals 2,55 Å [H···F] (Batsanov, S. S., 2001).

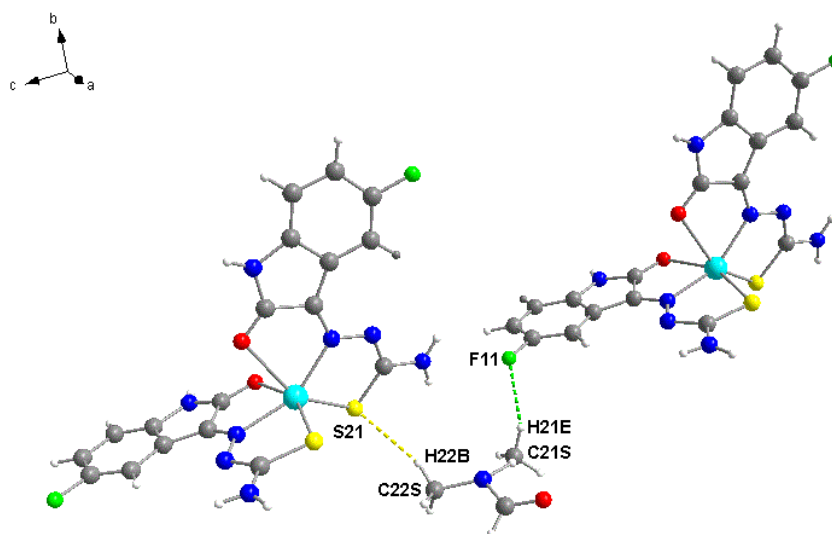
Figura 102: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, formadas por C(28)–H(28)···F(21)^{iv} e N(21)–H(21)···F(21)^{iv}



Cód. de simetria: (iv) $3/4-x; 1/4+y; 7/5-z$

As moléculas do complexo formam ainda, interações de hidrogênio com as moléculas de DMF presentes na estrutura cristalina/molecular do mesmo. A Figura 103 mostra as interações formadas por C(22S)–H(22B)···S(21), com distância de 2,94 Å e ângulo de 158,6°, e C(21S)–H(21E)···F(11), com distância de 2,67 Å e ângulo de 127,2°. A interação formada por C(22S)–H(22B)···S(21) é menor do que a soma dos raios de Van der Waals 3,05 Å [H···S]. Já a interação formada por C(21S)–H(21E)···F(11) é levemente maior 2,55 Å [H···F] (Batsanov, S. S., 2001).

Figura 103: Projeção das interações de hidrogênio intermoleculares da estrutura cristalina/molecular do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$, formadas por $C(22S)-H(22S) \cdots S(21)$ e $C(21S)-H(21E) \cdots F(11)^{viii}$



Cód. de simetria: (viii) $x, y, 1+z$

A presença das interações de hidrogênio intermoleculares clássicas e não-clássicas entre moléculas do complexo e moléculas do complexo e DMF, leva a formação de uma rede supramolecular, como mostra a Figura 104. Já a Figura 105 mostra uma projeção da rede cristalina vista ao longo do eixo c .

Figura 104: Projeção da rede supramolecular formada por interações de hidrogênio da estrutura cristalina/molecular do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$, visto ao longo do eixo c

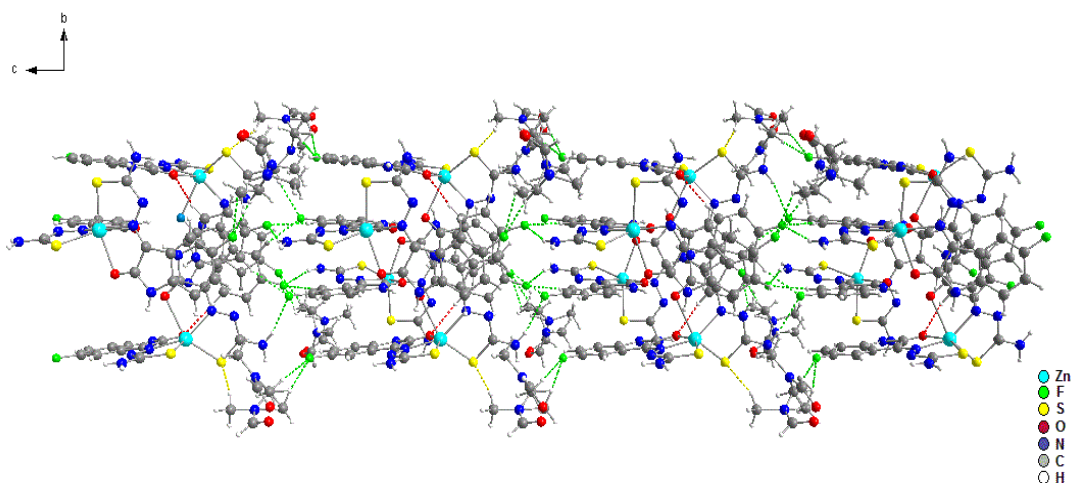
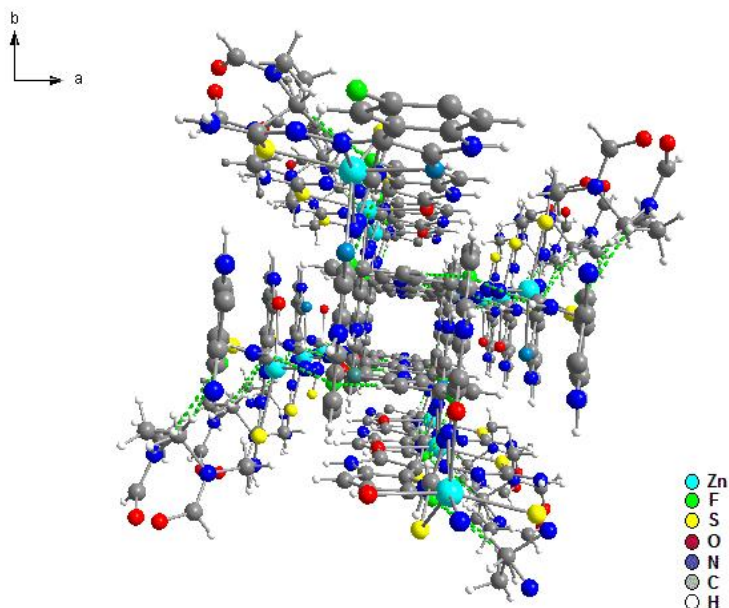


Figura 105: Projeção da rede cristalina, formada por interações de hidrogênio da estrutura cristalina/molecular do complexo $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$, visto ao longo do eixo c



Assim como para o complexo de Ni(II), com a análise de difração de raios X em monocristal, confirmou-se os dados obtidos através das espectroscopias nas regiões do IV e UV-Vis para o complexo de $[Zn(5-F-IsaTSC)_2] \cdot DMF$. Com essa técnica foi possível evidenciar a formação da rede supramolecular formada a partir das interações de hidrogênio, que contribui para a estabilidade do empacotamento cristalino do complexo. Além disso, essas interações são importantes para estudos acerca das propriedades farmacológicas do composto, uma vez que o zinco é considerado metal essencial para os seres vivos.

7. CONCLUSÕES

A partir dos objetivos propostos para a realização deste trabalho, pode-se concluir que:

I) Foram sintetizados três ligantes derivados de isatinas-mono-halogenadas-tiossemicarbazona, contendo substituintes cloro, flúor e iodo na quinta posição do anel aromático.

II) Foi sintetizado um ligante derivado de isatina-mono-halogenada-hidrazona, contendo substituinte cloro na quinta posição do anel aromático.

III) Os ligantes obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta-vísivel e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

- A presença do $\nu\text{C}=\text{N}$ nos espectros de infravermelho dos ligantes, devido ao ataque nucleofílico sofrido pelo oxigênio da carbonila na porção isatina através do nitrogênio da amina primária (tiossemicarbazida ou hidrazina) confirmaram a obtenção dos mesmos.

- A espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel para os ligantes mostrou que os derivados tiossemicarbazonas permanecem na forma tiona, bem como, para os quatro ligantes pode-se perceber a influência das insaturações presentes na molécula.

- Os dados da análise de RMN para os ligantes derivados tiossemicarbazonas mostram que os substituintes na quinta posição do anel aromático, cloro e iodo, não influenciam nos deslocamentos químicos, uma vez que os mesmos não podem acoplar com átomos de hidrogênios ou carbonos. No entanto, pode-se perceber que o substituinte flúor influencia nos deslocamentos químicos, pois, ao contrário dos outros substituintes, pode acoplar com átomos de hidrogênio e carbonos, gerando multipletos na região dos aromáticos.

IV) Foram sintetizados um complexo de níquel(II) e um complexo de zinco(II), ambos com o ligante 5-F-HIlsaTSC.

V) Os complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta-visível.

- Através da análise de infravermelho pode-se observar que os átomos doadores, ao coordenarem-se aos íons metálicos, sofreram deslocamentos acentuados de número de onda, sugerindo que o ligante, nos dois casos, atue de forma tridentada, via N,O,S-doador.

- A partir das análises de ultravioleta-visível, no espectro do complexo de Ni(II) observou-se um efeito batocrômico (para as bandas 254,6 e 274,0 nm do ligante), enquanto no espectro do complexo de Zn(II) foi observado um efeito hipsocrômico (para as bandas 254,6 e 274,0 nm do ligante).

VI) A elucidação das estruturas cristalinas/moleculares a partir da análise de difração de raios X em monocristal evidencia que os ligantes são moléculas planares, estabilizadas por interações de hidrogênio intra e intermoleculares.

- Os ligantes 5-Cl-HIlsaTSC, 5-F-HIlsaTSC e 5-I-HIlsaTSC apresentam sistema cristalino monoclinico. 5-Cl-HIlsaTSC e 5-F-HIlsaTSC apresentam grupo espacial $P2_1/n$, enquanto 5-I-HIlsaTSC apresenta grupo espacial $C2/c$. Já o ligante 5-Cl-HIlsaPhHDZ, apresenta sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P-1$.

- O complexo de Ni(II), apresenta sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P-1$. A cela unitária deste apresenta $Z=2$. Foi confirmado que o ligante coordena-se ao íon metálico de forma aniônica e tridentada, via N,O,S-doador. Assim, o complexo apresenta $NC=6$ e geometria octaédrica distorcida, pois seus ângulos internos diferem de um octaedro perfeito.

- O complexo de Zn(II), apresenta sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $I4_1/a$. A cela unitária deste, apresenta $Z=16$. Confirmou-se que o ligante coordena-se ao centro metálico de forma aniônica e tridentada, através dos sítios doadores N, O e S. Dessa forma, o complexo apresenta $NC=6$ e

geometria octaédrica distorcida, pois assim como para o complexo de Ni(II), seus ângulos internos diferem de um octaedro perfeito.

VII) Tanto os ligantes, como os complexos, apresentam interações de hidrogênio intermoleculares que propiciam a formação de estruturas supramoleculares. Os ligantes apresentam ainda, interações de hidrogênio intramoleculares do tipo N–H...N e/ou N–H...O formando anéis de cinco e/ou seis membros.

VIII) Foram publicados os artigos 2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide, **Acta Crystallographica Section E**, E70, o64-o65, 2014; 2-(5-Iodo-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide including an unknown solvate, **Acta Crystallographica Section E**, E70, o666-o667, 2014; (Z)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide **Acta Crystallographica Section E**, E71, o383-o384, 2015 e (3E)-5-Chloro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1*H*-indol-2(3*H*)-one **IUCrData**, 1, x160258, 2016, contribuindo assim, para a expansão do banco de dados de estruturas cristalinas.

7.1. Perspectivas futuras

Os ligantes apresentados nesse trabalho serão enviados para avaliação da atividade biológica a fim de se testar as potencialidades dos mesmos. Já as estruturas dos complexos de Ni(II) e Zn(II), elucidadas através da técnica de difração de raios X em monocristal, serão encaminhados para publicação. Além disso, o grupo de pesquisa LCSI continua sintetizando ligantes isatina-mono-halogenadas com derivados oximas, hidrazonas e tiossemicarbazonas, bem como reações de complexação para posterior elucidação estrutural dos mesmos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adegoke, O. A. Relative predominance of azo and hydrazone tautomers of 4-carboxyl-2,6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes in binary solvent Mixtures. **Spectrochimica Acta Part A**, 83, 504-510, 2011

Akinchan, N. T.; Drozdowski, P. M. and Holze, W. Syntheses and spectroscopic studies on zinc(II) and mercury(II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone. **Journal of Molecular Structure**, 641, 17-22, 2002

Alahar, A., *et al.* Thiacetazone, an antitubercular drug that inhibits cyclopropanation of cell wall mycolic acids in mycobacteria, **PLoS One**, 19, 2(12), e1343, 2007

Ali, A. Q., *et al.* (Z)-N-Ethyl-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E68, o2868-o2869, 2012

Ali, A. Q., *et al.* (Z)-2-(5-Fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E68, o285-o286, 2012

Ali, A. Q., *et al.* (Z)-2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E67, o3141-o3142, 2011

Ali, A. Q., *et al.* (Z)-2-(5-Methyl-2-oxoindolin-3-ylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E67, o3476-o3477, 2011

Ali, A. Q., *et al.* Synthesis of nickel(II) complexes of isatin thiosemicarbazone derivatives: in vitro anti-cancer, DNA binding, and cleavage activities. **Journal of Coordination Chemistry**, 67, 20, 2014

Ali, A. Q., *et al.* Bis[2-(2-oxoindolin-3-ylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamidato- $\kappa^3 O, N^2, S$]-nickel(II) dimethylformamide monosolvate. **Acta Crystallographica Section E**, E68, m538-m539, 2012

Ali, H. M., *et al.* Isatin 3-benzoylhydrazone: an orthorhombic form. **Acta Crystallographica Section E**, E61, o3287-o3288, 2005

Alomar, K., *et al.* Synthesis, structure and antifungal activity of thiophene-2,3-dicarboxaldehyde bis(thiosemicarbazone) and nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes: Unsymmetrical coordination mode of nickel complex. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 126, 76-83, 2013

Argüelles, M. C. R., *et al.* Antibacterial and antifungal activity of metal(II) complexes of acylhydrazones of 3-isatin and 3-(N-methyl)isatin. **Polyhedron**, 28, 2187-2195, 2009

Argüelles, M. C. R., *et al.* Complexes of 2-thiophenecarbonyl and isonicotinoyl hydrazones of 3-(*N*-methyl)isatin. A study of their antimicrobial activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 101, 138-147, 2007

Arkinchan, N. T.; P.M. Drozdowski, P. M. and Holzer, W. Syntheses and spectroscopic studies on zinc(II) and mercury(II) complexes of isatin-3-thiosemicarbazone. **Journal of Molecular Structure**, 641, 17-22, 2002

Arunan, E. *et al.* Definitions of the hydrogen Bond. **Pure and Applied Chemistry**, 83, 8, 1637-1641, 2011

Bajroliya, S., *et al.* Synthesis, characterization and antimicrobial activities of 1,2,4-triazole/isatin Schiff bases and their Mn(II), Co(II) complexes. **Oriental Journal of Chemistry**, 30, 4, 1601-1608, 2014

Bandeira, K. C. T., *et al.* 1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazone. **Acta Crystallographica Section E**, E69, o1251-o1252, 2013

Bandeira, K. C. T., *et al.* 1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-Phenylthiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E69, o1337-o1338, 2013

Bandeira, K. C. T., *et al.* 1-(5-Nitro-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E67, o2858, 2011

Bandeira, K. C. T., *et al.* Síntese e caracterização da 5-nitroisatina-3-tiossemicarbazona e do complexo *bis*(5-bromoisatina-3-tiossemicarbazonato) níquel(II). **Dissertação de mestrado**. Escola de Química e Alimentos-FURG, 2011

Barbosa, L. C. A., **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª reimpressão. Viçosa: UFV, 128p, 2008

Batsanov, S. S. Van der Waals Radii of Elements. **Inorganic Materials**, 37, 9, 871-885, 2001

Belskaya, N. P.; Dehaen, W. and Bakulev, V. A. Synthesis and properties of hydrazones bearing amide, thioamide and amidine functions. **ARKIVOC** (i) 275-332, 2010

Beraldo, H. Semicarbazonas e tiossemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, 27, 3, 461-471, 2004

Bikas, R. *et al.* Synthesis, structural characterization and electrochemical studies of an ionic cobalt complex derived from a tridentate hydrazone Schiff base and azide ligands. **Inorganic Chemistry Communications**, 15, 151-155, 2012

Bittencourt, V. C. D., *et al.* 2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E70, o64-o65, 2014

Bittencourt, V. C. D., *et al.* 2-(5-Iodo-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide including an unknown solvate. **Acta Crystallographica Section E**, E70, o666-o667, 2014

Bittencourt, V. C. D., *et al.* Crystal structure of (*Z*)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E71, o383-o384, 2015

Bittencourt, V. C. D., *et al.* (3*E*)-5-Chloro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1*H*-indol-2(3*H*)-one. **IUCrData**, 1, x160258, 2016

Bottari, R., *et al.* Nickel(II) 2,6-diacetylpyridine bis(isonicotinoylhydrazonate) and Bis(benzoylhydrazonate) complexes: structure and antimycobacterial evaluation. Part XI. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 9, 2203-2211, 2001

Brandenburg, K. **DIAMOND**. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006

Bruker. APEX2, SAINT and SADABS. **Bruker AXS Inc.**, Madison, Wisconsin, USA. Sheldrick, 2008

Casas, J. S.; García-Tasende, M. S. and Sordo, J. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. **Coordination Chemistry Reviews**, 209, 197-261, 2000

Chaudhary, D. K., *et al.* Isatin: diverse biological profile. **Der Pharmacia Lettre**, 5, 1, 285-295, 2013

Chen, G., *et al.* Simple isatin derivatives as free radical scavengers: Synthesis, biological evaluation and structure-activity relationship. **Chemistry Central Journal**, 5, 37, 2011

Chitrapriya, N., *et al.* Novel Ru(II) oximato complexes with silent oxygen atom: Synthesis, chemistry and biological activities. **Inorganica Chimica Acta**, 361, 2841-2850, 2008

Cunha, S. Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios x. **Química Nova**, 31, 4, 906-909, 2008

da Silva, B. N. M., *et al.* Síntese de 5-nitro-isatina e 5-cloro-isatina a partir da isonitrosoacetalinida. **Química Nova**, 33, 10, 2279-2282, 2010

da Silva, J. F. M.; Simon J. Garden, S. J. and Pinto, A. C. The chemistry of isatins: a Review from 1975 to 1999. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 12, 273-324, 2001

Davidovich, P., *et al.* First X-ray structural characterization of isatin Schiff base derivative. NMR and theoretical conformational studies. **Journal of Molecular Structure**, 1075, 450-455, 2014

Devipriya, S.; Arunadevi, N. and Vairam, S. Synthesis and Thermal Characterization of Lanthanide(III) Complexes with Mercaptosuccinic Acid and Hydrazine as Ligands. **Journal of Chemistry**, 2013, 497956, 2013

Ferrari, M. B., *et al.* Preparation, characterization and X-ray structures of 1-methylisatin 3-thiosemicarbazone copper, nickel and cobalt complexes. **Polyhedron**, 21, 2593-2599, 2002

Fonseca, A. S., *et al.* 4-Methyl-*N*-(2-oxoindolin-3-ylidene)-benzene-1-sulfonohydrazide. **Acta Crystallographica Section E**, E67, o3256, 2011

Fonseca, A. S., *et al.* Síntese e caracterização estrutural do ligante isatina-3-(N^4 -benziltiossemicarbazona) e do seu complexo de mercúrio(II). **Química Nova**, 33, 7, 1453-1456, 2010

Fonseca, A. S. Síntese e caracterização de ligantes nitrogenados derivados de isatina, 4-benziltiossemicarbazida e seus complexos com metais d^{10} . **Dissertação de mestrado**. Escola de Química e Alimentos-FURG, 2009

Govindasami, T.; Pandey, A.; Palanivelu, N. and Pandey, A. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biologically important vanillin related hydrazone derivatives. **International Journal of Organic Chemistry**, 1, 71-77, 2011

Jallapally, A., *et al.* 2-Butyl-4-chloroimidazole based substituted piperazine-thiosemicarbazone hybrids as potent inhibitor of *Mycobacterium tuberculosis*. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 24, 5520-5524, 2014

Jarrahpour, A., *et al.*, Synthesis, antibacterial, antifungal and antiviral activity evaluation of some new bis-Schiff Bases of isatin and their derivatives. **Molecules**, 12, 1720-1730, 2007

Kandemirli, F., *et al.* Synthesis and theoretical study of 5-methoxyisatin-3-(N-cyclohexyl)-thiosemicarbazone and its Ni(II) and Zn(II) complexes. **Journal of Molecular Structure**, 938, 89-96, 2009

Karali, N. Synthesis and primary cytotoxicity evaluation of new 5-nitroindole-2,3-dione derivatives. **European Journal of Medical Chemistry**, 37, 909-918, 2002

Karali, N., *et al.* Synthesis and structure-antituberculosis activity relationship of 1H-indole-2,3-dione derivatives. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 15, 5888-5904, 2007

Karthikeyan, C. *et al.* Design, synthesis and biological evaluation of some isatin-linked chalcones as novel anti-breast cancer agents: A molecular hybridization approach. **Biomedicine & Preventive Nutrition**, 3, 325-330, 2013

Kaynak, F. B.; Özbey, S. and Karali, N. Three novel compounds of 5-trifluoromethoxy-1H-indole-2,3-dione-3-thiosemicarbazone: synthesis, crystal structure and molecular interactions. **Journal of Molecular Structure**, 1049, 157-164, 2013

Kim, Y. H., *et al.* Chromogenic signalling of water content in organic solvents by hydrazone-acetate complexes. **Dyes and Pigments**, 92, 1199-1203, 2012

Konstantinovic', S. S.; Radovanovic', B. C. and Krklješ, A. Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pd(II) complexes with isatin- β -thiosemicarbazone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 90, 2, 525-531, 2007

Kovala-Demertzi, D., *et al.* Synthesis, structure, spectroscopic studies and cytotoxic effect of novel palladium(II) complexes with 2-formylpyridine-4-Nethylthiosemicarbazone: Potential antitumour agents. **Polyhedron**, 52, 1096-1102, 2013

Labisbal, E., *et al.* Spectral and structural studies of metal complexes of isatin 3-hexamethyleneiminythiosemicarbazone prepared electrochemically. **Polyhedron**, 19, 1255-1262, 2000

Lee, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Trad. Henrique E. Toma, Koiti Araki e Reginaldo C. Rocha. 5^a ed. São Paulo: Blucher, 527p., 1999.

Li, R., *et al.* 2,3-Dihydro-1*H*-indole-2,3-dione 3-isonicotinoylhydrazone. **Acta Crystallographica Section E**, E62, o3149-o3150, 2006

Lobana, T. S., *et al.* Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—An overview. **Coordination Chemistry Reviews**, 253, 977-1055, 2009

Lopez-Torres, E. *et al.* Versatile Chelating Behavior of Benzil Bis(thiosemicarbazone) in Zinc, Cadmium, and Nickel Complexes. **Inorganic Chemistry**, 43, 17, 5222-5230, 2004.

Mathur, G. and Nain, S. Recent Advancement in Synthesis of Isatin as Anticonvulsant Agents: A Review. **Journal of Medicinal Chemistry**, 4, 4, 417-127, 2014

Miranova, E. V., *et al.* X-ray- crystallographic study of diversely substituted isatin derivatives. **Journal of Molecular Structure**, 1079, 87-93, 2015

Mohareb, R. M.; Fleita, D. H. and Sakka, O. K. Novel synthesis of hydrazide-hydrazone derivatives and their utilization in the synthesis of coumarin, pyridine, thiazole and thiophene derivatives with antitumor activity. **Molecules**, 16, 16-27, 2011

Monfared, H. H., Pouralimardan, O. and Janiak, C. Synthesis and spectral characterization of hydrazone Schiff bases derived from 2,4-dinitrophenylhydrazine. crystal structure of salicylaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone. **Zeitschrift für Naturforschung**, 62b, 717-720, 2007

Murukan, B. and Mohanan, K. Synthesis, characterization and antibacterial properties of some trivalent metal complexes with [(2-hydroxy-1-naphthaldehyde)-3-isatin]-bishydrazone. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, 22(1), 65-70, 2007

Naskar, S., *et al.* Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in generating varied molecular architectures: Synthesis and structural

characterization of a binuclear double helical Zn(II) complex and a Mn(II) coordination polymer. **Dalton Transactions**, 1150-1159, 2007

Netto, A. V. G., *et al.* A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**, 31, 5, 1208-1217, 2008

Núñez-Montenegro, A., *et al.* Synthesis, characterization, reactivity and computational studies of new rhenium(I) complexes with thiosemicarbazone ligands derived from 4-(methylthio)benzaldehyde. **Polyhedron**, 30, 2146-2156, 2011

Oliveira, O. A. Fundamentos da Química de Coordenação. In: Robson Fernandes de Farias. **Química de coordenação: fundamentos e atualidades**. Campinas: Átomo, 20-86p., 2009

Pal, I., Basuli, F. and Bhattacharya, S. Thiosemicarbazone complexes of the platinum metals. A story of variable coordination modes. **Proceedings Indian Academy Science (Chem. Sci.)**, 114, 4, 255-268, 2002

Pandeya, S. N., *et al.* Biological activities of isatin and its derivatives. **Acta Pharmaceutica**, 55, 27-46, 2005

Patel, H. D.; Divatia, S. M. and Clercq, E. Synthesis of some novel thiosemicarbazone derivatives having anti-cancer, anti-HIV as well as anti-bacterial activity. **Indian Journal of Chemistry**, 52B, 535-545, 2013

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

Pederzolli, F. R. S. Estudo estrutural de um ligante tiossemicarbazona e de um complexo de Níquel(II). **Dissertação de mestrado**. Escola de Química e Alimentos-FURG, 2011

Pervez, H., *et al.* Synthesis and biological evaluation of some *N*⁴-aryl-substituted 5-fluoroisatin-3-thiosemicarbazones. **Medicinal Chemistry Research**, 22, 12, 5878-5889, 2013

Prabhakaran, R., *et al.* 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

Priyarega, S., *et al.* Nickel(II) complexes containing thiosemicarbazone and triphenylphosphine: synthesis, spectroscopy, crystallography and catalytic activity. **Journal of Molecular Structure**, 1002, 58-62, 2011

Raj, B. N. B., Kurup, M. R. P. and Suresh, E. Synthesis, spectral characterization and crystal structure of *N*-2-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde-*N*-4-nitrobenzoyl hydrazone and its square planar Cu(II) complex. **Spectrochimica Acta Part A**, 71, 1253-1260, 2008

Rosas, M. S. L., *et al.* Incidência do câncer no Brasil e o potencial uso dos derivados de isatinas na cancerologia experimental. **Revista Virtual de Química**, 5, 2, 243-265, 2013

Reddy, K. K.; Sayaji, R. and Biyyala, S. R. Synthesis and characterization and biological activities of hydrazones. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, 4, 1, 2015

Rollas, S and Küçükgülzel, Ş. G. Biological Activities of Hydrazone Derivatives. **Molecules**, 12, 1910-1939, 2007

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

Sathyadevi, P., *et al.* Synthesis, crystal structure, electrochemistry and studies on protein binding, antioxidant and biocidal activities of Ni(II) and Co(II) hydrazone complexes. **Polyhedron**, 31, 294-306, 2012

Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, A64, 112-122, 2008

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

Silverstein, R. M.; Webster, F. X. and Kiemle, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 490p, 2012

Singh, H. L.; Singh, J. B. and Sharma, K. P. Synthetic, structural, and antimicrobial studies of organotin(IV) complexes of semicarbazone, thiosemicarbazone derived from 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde. **Research on Chemical Intermediates**, 38, 53-65, 2012

Solomons T. W. e Fryhle, C. B. **Química Orgânica**. Trad. Edilson Clemente da Silva e colaboradores. Vol. 2. 10º ed. Rio de Janeiro: LTC, 613p., 2013

Souza, M. V. N. e Vasconcelos, T. R. A. Fármacos no combate a tuberculose: passado, presente e futuro. **Química Nova**, 28, 4, 678-682, 2005

Sridhar, S. K.; Saravanan, M. and Ramesh, A. Synthesis and antibacterial screening of hydrazones, Schiff and Mannich bases of isatin derivatives. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 36, 615-625, 2001

Stanojkovic, T. P., *et al.* Zinc(II) complexes of 2-acetyl pyridine 1-(4-fluorophenyl)-piperazinyl thiosemicarbazone: synthesis, spectroscopic study and crystal structures - Potential anticancer drugs. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 104, 467-476, 2010

Steiner. T. The hydrogen bond in the solid state. **Angewandte Chemie International Edition**, 41, 48-79, 2002

Suresh, C. H. and Koga, N. A. Consistent Approach toward Atomic Radii. **The Journal of Physical Chemistry A**, 105, 5940-5944, 2001

Tada, R., Chavda, N. e Shah, M. K. Synthesis and characterization of some new thiosemicarbazide derivatives and their transition metal complexes. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, 3(2), 290-297, 2011

Tenório, R. P., *et al.* Tiosemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. **Química Nova**, 28, 6, 1030-1037, 2005

Toma, H. E., Ferreira, A. M. C. e Serra, O. A. Desenvolvimento da Química Inorgânica no Brasil. **Química Nova**, 25, Supl. I, 66-73, 2002

Trondl, R., *et al.* Triapine and a More Potent Dimethyl Derivative Induce Endoplasmic Reticulum Stress in Cancer Cells. **Molecular Pharmacology**, 85, 451-459, 2014

Vrodoljak, V., *et al.*, Cobalt(III) complexes with tridentate hydrazone ligands: protonation state and hydrogen bond competition. **RSC Advances**, 5, 104870-104883, 2015

Wei, W. B., *et al.* 5-Fluoro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-indolin-2-one. **Acta Crystallographica Section E**, E67, o1294, 2011

Zaky, R. R., Yousef, T. A. and Ibrahim, K. M. Co(II), Cd(II), Hg(II) and U(VI)O₂ complexes of o-hydroxyacetophenone[N-(3-hydroxy-2-naphthoyl)]hydrazone: physicochemical study, thermal studies and antimicrobial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 97, 683-694, 2012

Zade, C. M., *et al.* (Z)-2-(2-Isopropyl-5-methylphenoxy)-N'-(2-oxoindolin-3-ylidene)acetohydrazide. **Acta Crystallographica Section E**, E66, o1614, 2010

Zhou, Y., *et al.* Design, synthesis and biological evaluation of 3-benzylidene-4-brom isatin derivatives. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, 5, 12, 1024-1028, 2013

9. ANEXOS

Anexo A: Procedimentos experimentais

→Ligantes 5-Cl-HIsaTSC, 5-Cl-HIsaTSC, 5-Cl-HIsaTSC e 5-Cl-HIsaPhHDZ

A síntese dos três ligantes tiossemicarbazonas se deu mediante uma proporção estequiométrica 1:1 entre a isatina halogenada e tiossemicarbazida, usando etanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. Os sistemas foram colocados sob refluxo por 4h e após resfriados, os precipitados correspondentes a cada um dos ligantes foram isolados por filtração a vácuo.

→Ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

A síntese do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ se deu mediante uma proporção estequiométrica 1:1 entre a Cl-isatina e fenil-hidrazina, usando metanol como solvente e ácido acético glacial como catalisador. O sistema foi colocado sob refluxo por 4h e após resfriado, o precipitado foi isolado por filtração a vácuo.

→Complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

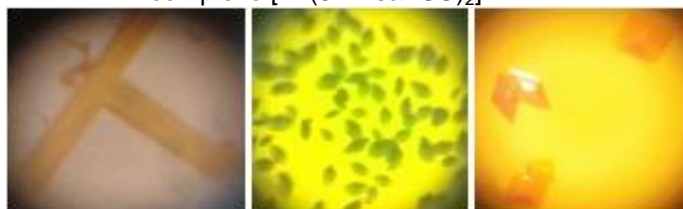
A síntese do complexo de Ni(II) se deu mediante reação 2:1 entre o ligante 5-F-HIsaTSC (0,05 g, $2,099 \times 10^{-1}$ mmol) solubilizado em 10 mL de etanol e previamente desprotonado com 5 gotas de solução aquosa 10% de KOH e cloreto de níquel(II) (0,0245 g, $1,47 \times 10^{-1}$ mmol) solubilizado em 5 mL de água destilada. Em seguida, o sistema foi colocado sob agitação por 3 h, com uma temperatura de 50 °C. Ao término de 3 h, o sistema foi filtrado e guardado. Depois de uma lenta evaporação do solvente, foram obtidos monocristais castanhos e em formato de pequenos blocos, aptos à difração de raios X em monocristal.

→Complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$

A síntese do complexo de Zn(II) se deu mediante reação 2:1 entre o ligante 5-F-HIsaTSC (0,05 g, $2,099 \times 10^{-1}$ mmol) solubilizado em 15 mL de THF e previamente desprotonado com 5 gotas de solução aquosa 10% de KOH e perclorato de zinco(II) (0,04 g, $1,078 \times 10^{-1}$ mmol). Em seguida, o sistema foi colocado sob agitação por 3 h, sendo que após 30 min. de agitação foi adicionado 1 mL de DMF com a finalidade de ajudar na complexação. Ao término de 3 h, o sistema foi filtrado e guardado. Depois de uma lenta evaporação do solvente, foram obtidos monocristais de cor laranja em forma de prismas aptos à difração de raios X em monocristal.

A Figura 106 traz as imagens dos cristais obtidos para o ligante 5-F-HIsaTSC, complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$, respectivamente.

Figura 106: Monocristais formados do ligante 5-F-HIsaTSC, complexo $[\text{Ni}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e complexo $[\text{Zn}(\text{5-F-IsaTSC})_2]\cdot\text{DMF}$



Anexo B: Tabelas cristalográficas do ligante 5-Cl-HIsaTSC

Tabela 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos (U_{eq}) ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$)

	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
Cl(1)	1,30216(7)	0,60089(2)	-0,07671(3)	0,02850(11)
S(1)	0,02044(6)	0,54702(2)	0,36977(3)	0,01934(10)
O(1)	0,5742(18)	0,80256(6)	0,24115(7)	0,0187(2)
N(1)	0,3377(3)	0,47463(8)	0,24996(11)	0,285(3)
N(2)	0,3459(2)	0,62260(7)	0,25988(8)	0,0162(2)
N(3)	0,5262(2)	0,62044(7)	0,19443(8)	0,0159(2)
N(4)	0,6662(2)	0,83859(7)	0,13477(8)	0,0166(2)
C(1)	0,2444(2)	0,54529(8)	0,28857(10)	0,0163(2)
C(2)	0,6101(2)	0,69327(8)	0,16351(9)	0,0148(2)
C(3)	0,8029(2)	0,70274(8)	0,9346(9)	0,0152(2)
C(4)	0,9460(2)	0,64250(8)	0,04630(10)	0,0173(2)
H(4)	0,9271	0,5819	0,0565	0,021*
C(5)	1,1187(2)	0,67488(9)	-0,01663(10)	0,0189(3)
C(6)	1,1518(2)	0,76349(9)	-0,03214(10)	0,0192(3)
H(6)	1,2728	0,7829	-0,0753	0,023*
C(8)	0,8326(2)	0,79228(8)	0,07785(9)	0,0152(2)
C(9)	0,5256(2)	0,78350(8)	0,18693(10)	0,0156(2)
C(7)	1,0070(3)	0,82389(9)	0,01575(10)	0,0180(3)
H(7)	1,0274	0,8845	0,0061	0,022*
H(21)	0,291(3)	0,6714(12)	0,2814(13)	0,017(4)*
H(41)	0,637(4)	0,8958(15)	0,1304(16)	0,035(5)*
H(11)	0,276(4)	0,4232(15)	0,2616(16)	0,033(5)*
H(12)	0,458(5)	0,4835(18)	0,210(2)	0,054(7)*

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å} \times 10^3$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cl(1)	0,02824(19)	0,0271(2)	0,0332(2)	0,00156(13)	0,01668(14)	-0,00782(13)
S(1)	0,02276(18)	0,01321(17)	0,02450(18)	-0,00194(11)	0,01337(13)	-0,00236(11)
O(1)	0,0228(5)	0,0133(4)	0,0215(5)	0,0022(3)	0,0088(4)	0,0002(3)
N(1)	0,0363(7)	0,0112(5)	0,0437(8)	-0,0024(5)	0,0288(6)	-0,0028(5)
N(2)	0,0209(5)	0,0099(5)	0,0195(5)	0,0005(4)	0,0093(4)	0,0002(4)
N(3)	0,0180(5)	0,0136(5)	0,0171(5)	0,0003(4)	0,0067(4)	0,0007(4)
N(4)	0,0199(5)	0,0094(5)	0,0216(5)	0,0005(4)	0,0066(4)	0,0016(4)
C(1)	0,0183(6)	0,0117(6)	0,0196(6)	-0,0004(4)	0,0051(5)	0,0006(4)
C(2)	0,0169(5)	0,0117(5)	0,0163(5)	0,0010(4)	0,0040(4)	0,0002(4)
C(3)	0,0168(5)	0,0127(6)	0,0165(5)	-0,0006(4)	0,0044(4)	0,0016(4)
C(4)	0,0191(6)	0,032(6)	0,0202(6)	0,0003(4)	0,0050(5)	-0,0010(4)
C(5)	0,0184(6)	0,0194(6)	0,198(6)	0,0011(5)	0,0061(5)	-0,0014(5)
C(6)	0,0179(6)	0,0216(7)	0,0191(6)	-0,0028(5)	0,0059(5)	0,0018(5)
C(8)	0,0164(6)	0,0132(6)	0,0162(6)	0,0006(4)	0,0024(4)	0,0007(4)
C(9)	0,0190(6)	0,0111(5)	0,0170(6)	0,0004(4)	0,0035(4)	0,0008(4)
C(7)	0,0199(6)	0,0157(6)	0,0187(6)	-0,0014(5)	0,0037(5)	0,0036(4)

Tabela 3: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$)

Cl(1)–C(5)	1,7417(16)	N(4)–H(41)	0,90(2)
S(1)–C(1)	1,6816(17)	C(2)–C(3)	1,4561(19)
O(1)–O(9)	1,2354(18)	C(2)–C(9)	1,5015(19)
N(1)–C(1)	1,3196(18)	C(3)–C(4)	1,3863(18)

N(1)–H(11)	0,88(2)	C(3)–C(8)	1,4052(19)
N(1)–H(12)	0,88(3)	C(4)–C(5)	1,3919(19)
N(1)–N(3)	1,3548(17)	C(4)–H(4)	0,9500
N(2)–C(1)	1,3753(17)	C(5)–C(6)	1,393(2)
N(2)–H(21)	0,865(18)	C(6)–C(7)	1,398(2)
N(3)–C(2)	1,2886(18)	C(6)–H(6)	0,9500
N(4)–C(9)	1,3629(17)	C(8)–C(7)	1,3869(19)
N(4)–C(8)	1,4108(17)	C(7)–H(7)	0,9500
C(1)–N(1)–H(11)	121,0(14)	C(3)–C(4)–C(5)	116,98(13)
C(1)–N(1)–H(12)	115,4(18)	C(3)–C(4)–H(4)	121,5
H(11)–N(1)–H(11)	124(2)	C(5)–C(4)–H(4)	121,5
N(3)–N(2)–C(1)	118,47(11)	C(4)–C(5)–C(6)	122,65(12)
N(3)–N(2)–H(21)	121,0(12)	C(4)–C(5)–Cl(11)	118,11(11)
C(1)–N(2)–H(21)	120,5(12)	C(6)–C(5)–Cl(11)	119,23(11)
C(2)–N(3)–N(2)	118,11(11)	C(5)–C(6)–C(7)	120,06(12)
C(9)–N(4)–C(8)	111,12(11)	C(5)–C(6)–H(6)	120,0
C(9)–N(4)–H(41)	123,0(14)	C(7)–C(6)–H(6)	120,0
C(8)–N(4)–H(41)	125,2(14)	C(7)–C(8)–C(3)	121,54(12)
N(1)–C(1)–N(2)	115,72(13)	C(7)–C(8)–N(4)	129,09(12)
N(1)–C(1)–S(1)	125,31(10)	C(3)–C(8)–N(4)	109,36(11)
N(2)–C(1)–S(1)	118,97(10)	O(1)–C(9)–N(4)	127,66(12)
N(3)–C(2)–C(3)	125,26(11)	O(1)–C(9)–C(2)	126,00(11)
N(3)–C(2)–C(9)	128,28(12)	N(4)–C(9)–C(2)	106,33(11)
C(3)–C(2)–C(9)	106,41(10)	C(8)–C(7)–C(6)	117,75(13)
C(4)–C(3)–C(8)	121,02(12)	C(8)–C(7)–H(7)	121,1
C(4)–C(3)–C(2)	132,21(12)	C(6)–C(7)–H(7)	121,1
C(8)–C(3)–C(2)	106,77(11)		
C(1)–N(2)–N(3)–C(2)	176,25(12)	C(4)–C(3)–C(8)–C(7)	-0,62(19)
N(3)–N(2)–C(1)–N(1)	1,08(19)	C(2)–C(3)–C(8)–C(7)	178,86(11)
N(3)–N(2)–C(1)–S(1)	180,00(9)	C(4)–C(3)–C(8)–N(4)	-179,71(11)
N(2)–N(3)–C(2)–C(3)	-179,99(11)	C(2)–C(3)–C(8)–N(4)	-0,23(14)
N(2)–N(3)–C(2)–C(9)	-3,0(2)	C(9)–N(4)–C(8)–C(7)	-179,50(12)
N(3)–C(2)–C(3)–C(4)	-2,3(2)	C(9)–N(4)–C(8)–C(3)	-0,49(15)
C(9)–C(2)–C(3)–C(4)	-179,81(13)	C(8)–N(4)–C(9)–O(1)	-177,55(12)
N(3)–C(2)–C(3)–C(8)	178,32(12)	C(8)–N(4)–C(9)–C(2)	0,97(14)
C(9)–C(2)–C(3)–C(8)	0,79(14)	N(3)–C(2)–C(9)–O(1)	0,0(2)
C(8)–C(3)–C(4)–C(5)	-0,01(19)	C(3)–C(2)–C(9)–O(1)	177,47(12)
C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-179,33(13)	N(3)–C(2)–C(9)–N(4)	-178,51(13)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	0,6(2)	C(3)–C(2)–C(9)–N(4)	-1,08(13)
C(3)–C(4)–C(5)–Cl(1)	179,81(9)	C(3)–C(8)–C(7)–C(6)	0,66(19)
C(4)–C(5)–C(5)–C(7)	-0,5(2)	N(4)–C(8)–C(7)–C(6)	179,56(12)
Cl(1)–C(5)–C(6)–C(7)	-179,75(10)	C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	-0,11(19)

Tabela 4: Ligações de hidrogênio (Å, °)

<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>
N(2)–H(21)...O(1)	0,865(18)	2,127(18)	2,783(2)	132,2(15)
N(4)–H(41)...S(1) ⁱ	0,90(2)	2,47(2)	3,354(2)	169,5(19)
N(1)–H(11)...O(1) ⁱⁱ	0,88(2)	1,98(2)	2,848(2)	169(2)
N(1)–H(12)...N(3)	0,88(3)	2,15(3)	2,594(2)	110(2)
N(1)–H(12)...Cl(1) ⁱⁱⁱ	0,88(3)	2,62(3)	3,342(2)	139(2)

Cód. de simetria: (i) $-x+1/2$; $y+1/2$; $-z+1/2$; (ii) $-x+1/2$; $y-1/2$; $-z+1/2$; (iii) $-x+2$; $-y+1$; $-z$.

Anexo C: Tabelas cristalográficas do ligante 5-F-HIaTSC

Tabela 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos (U_{eq}) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
S(1)	0,02917(16)	0,03364(5)	0,86791(6)	0,0558(3)
O(1)	0,3669(4)	0,28879(12)	0,73620(14)	0,0506(5)
F(1)	1,2874(4)	0,11434(14)	0,40106(15)	0,0840(7)
N(3)	0,3467(4)	0,10914(14)	0,74614(16)	0,0452(6)
H(3)	0,2958	0,1572	0,7708	0,054*
N(1)	0,6921(4)	0,32661(14)	0,62633(16)	0,0472(6)
H(1)	0,6864	0,3820	0,6319	0,057*
N(2)	0,5310(4)	0,10861	0,67623(16)	0,0433(5)
N(4)	0,3217(5)	-0,03703(14)	0,73181(19)	0,0587(7)
H(4A)	0,4327	-0,0322	0,6857	0,070*
H(4B)	0,2628	-0,0872	0,7481	0,070*
C(1)	0,8212(5)	0,19327(16)	0,57361(19)	0,0411(6)
C(8)	0,6233(5)	0,18194(16)	0,64722(19)	0,0402(6)
C(7)	0,5406(5)	0,27122(16)	0,67762(19)	0,0413(6)
C(6)	0,8603(5)	0,28250(17)	0,56272(19)	0,0412(6)
C(5)	1,0436(6)	0,31552(19)	0,4996(2)	0,502(7)
H(5)	1,0706	0,3748	0,4936	0,060*
C(3)	1,1423(6)	0,1702(2)	0,4555(2)	0,0549(8)
C(2)	0,9634(5)	0,13570(19)	0,5189(2)	0,0507(7)
H(2)	0,9393	0,0762	0,5246	0,061*
C(9)	0,2420(5)	0,03249(16)	0,7774(2)	0,0431(6)
C(4)	1,1869(6)	0,2569(2)	0,4450(2)	0,0553(8)
H(4)	1,3129	0,2766	0,4053	0,066*

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S(1)	0,0683(5)	0,0365(4)	0,0666(5)	-0,0055(3)	0,0331(4)	-0,0047(3)
O(1)	0,0629(11)	0,0349(10)	0,0560(12)	0,0082(9)	0,0181(10)	-0,0011(9)
F(1)	0,0816(12)	0,0853(15)	0,0906(15)	0,0084(11)	0,0470(11)	-0,0180(2)
N(3)	0,0534(12)	0,0273(11)	0,0571(15)	0,0001(9)	0,0209(11)	-0,0011(10)
N(1)	0,0558(13)	0,0259(11)	0,0614(15)	-0,0024(9)	0,0153(12)	0,0024(10)
N(2)	0,0457(11)	0,0331(12)	0,0526(14)	0,0004(9)	0,0150(10)	-0,0001(10)
N(4)	0,0721(15)	0,0292(12)	0,0798(18)	-0,0060(11)	0,0412(14)	-0,0022(12)
C(1)	0,0408(13)	0,0347(14)	0,0484(16)	0,0003(11)	0,0082(12)	-0,0001(11)
C(8)	0,0407(13)	0,0317(14)	0,0486(16)	0,0020(11)	0,0064(12)	0,0014(11)
C(7)	0,0489(14)	0,0289(13)	0,0466(15)	0,0025(11)	0,0062(12)	0,0000(11)
C(6)	0,0422(13)	0,339(14)	0,0478(16)	-0,0016(11)	0,0037(12)	0,0036(11)
C(5)	0,0495(15)	0,0470(17)	0,0544(18)	-0,0081(13)	0,0065(13)	0,0096(14)
C(3)	0,0513(16)	0,060(2)	0,0551(19)	0,0032(14)	0,0170(14)	-0,0062(15)
C(2)	0,0497(14)	0,0437(16)	0,0604(19)	0,0022(13)	0,0157(13)	-0,0020(14)
C(9)	0,0452(14)	0,0314(13)	0,0537(17)	-0,0003(11)	0,0106(12)	0,0004(12)
C(4)	0,0484(15)	0,068(2)	0,0514(18)	-0,0079(14)	0,0127(14)	0,0075(15)

Tabela 3: Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$)

S(1)–C(9)	1,667(3)	C(1)–C(2)	1,377(4)
O(1)–C(7)	1,227(3)	C(1)–C(6)	1,401(4)
F(1)–C(3)	1,365(3)	C(1)–C(8)	1,446(3)
N(3)–N(2)	1,351(3)	C(8)–C(7)	1,503(3)
N(3)–C(9)	1,366(3)	C(7)–O(1)	1,227(3)

N(3)–H(3)	0,8600	C(6)–C(5)	1,374(3)
N(1)–C(7)	1,351(3)	C(5)–C(4)	1,388(4)
N(1)–C(6)	1,407(3)	C(5)–H(5)	0,9300
N(1)–H(1)	0,8600	C(3)–C(4)	1,365(4)
N(2)–C(8)	1,289(3)	C(3)–C(2)	1,371(4)
N(4)–C(9)	1,316(3)	C(2)–H(2)	0,9300
N(4)–H(4A)	0,8600	C(4)–H(4)	0,9300
N(4)–H(4B)	0,8600		
N(2)–N(3)–C(9)	119,3(2)	C(5)–C(6)–C(1)	121,9(2)
N(2)–N(3)–H(3)	120,3	C(5)–C(6)–N(1)	129,2(3)
C(9)–N(3)–H(3)	120,3	C(1)–C(6)–N(1)	108,9(2)
C(7)–N(1)–C(6)	111,7(2)	C(6)–C(5)–C(4)	117,4(3)
C(7)–N(1)–H(1)	124,2	C(6)–C(5)–H(5)	121,3
C(6)–N(1)–H(1)	124,2	C(4)–C(5)–H(5)	121,3
C(8)–N(2)–N(3)	118,0(2)	F(1)–C(3)–C(4)	118,3(3)
C(9)–N(4)–H(4A)	120,0	F(1)–C(3)–C(2)	117,9(3)
C(9)–N(4)–H(4B)	120,0	C(4)–C(3)–C(2)	123,8(3)
H(4A)–N(4)–H(4B)	120,0	C(3)–C(2)–C(1)	116,8(3)
C(2)–C(1)–C(6)	120,2(2)	C(3)–C(2)–H(2)	121,6
C(2)–C(1)–C(8)	132,8(2)	C(1)–C(2)–H(2)	121,6
C(6)–C(1)–C(8)	107,0(2)	N(4)–C(9)–N(3)	115,6(2)
N(2)–C(8)–C(1)	125,3(2)	N(4)–C(9)–S(1)	125,6(2)
N(2)–C(8)–C(7)	128,2(2)	N(3)–C(9)–S(1)	118,83(19)
C(1)–C(8)–C(7)	106,4(2)	C(3)–C(4)–C(5)	119,8(3)
O(1)–C(7)–N(1)	127,9(2)	C(3)–C(4)–H(4)	120,1
O(1)–C(7)–C(8)	126,1(2)	C(5)–C(4)–H(4)	120,1
N(1)–C(7)–C(8)	106,0(2)		
C(9)–N(3)–N(2)–C(8)	179,0(2)	C(2)–C(1)–C(6)–N(1)	179,9(2)
N(3)–N(2)–C(8)–C(1)	179,8(2)	C(8)–C(1)–C(6)–N(1)	-0,5(3)
N(3)–N(2)–C(8)–C(7)	-3,6(4)	C(7)–N(1)–C(6)–C(5)	-179,5(3)
C(2)–C(1)–C(8)–N(2)	-1,7(5)	C(7)–N(1)–C(6)–C(1)	-1,0(3)
C(6)–C(1)–C(8)–N(2)	178,8(3)	C(1)–C(6)–C(5)–C(4)	1,1(4)
C(2)–C(1)–C(8)–C(7)	-178,9(3)	N(1)–C(6)–C(5)–C(4)	179,5(3)
C(6)–C(1)–C(8)–C(7)	1,5(3)	F(1)–C(3)–C(2)–C(1)	179,4(3)
C(6)–N(1)–C(7)–O(1)	-177,1(3)	C(4)–C(3)–C(2)–C(1)	0,6(5)
C(6)–N(1)–C(7)–C(8)	1,9(3)	C(6)–C(1)–C(2)–C(3)	0,5(4)
N(2)–C(8)–C(7)–O(1)	-0,2(5)	C(8)–C(1)–C(2)–C(3)	-178,9(3)
C(1)–C(8)–C(7)–O(1)	176,9(3)	N(2)–N(3)–C(9)–N(4)	-3,3(4)
N(2)–C(8)–C(7)–N(1)	-179,2(3)	N(2)–N(3)–C(9)–S(1)	176,57(19)
C(1)–C(8)–C(7)–N(1)	-2,1(3)	F(1)–C(3)–C(4)–C(5)	-179,8(3)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	-1,4(4)	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-0,9(5)
C(8)–C(1)–C(6)–C(5)	178,2(2)	C(6)–C(5)–C(4)–C(3)	0,0(4)

Tabela 4: Ligações de hidrogênio (Å, °)

<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>
N(3)–H(3)...O(1)	0,86	2,12	2,781 (3)	133
N(1)–H(1)...S(1) ⁱ	0,86	2,55	3,367(2)	158
N(4)–H(4A)...F(1) ⁱⁱ	0,86	2,24	2,956(3)	140
N(4)–H(4B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,86	2,03	2,879(3)	171

Cód. de simetria: (i) $-x+1/2; y+1/2; -z+3/2$; (ii) $-x+1/2; -y; -z+1$; (iii) $-x+1/2; y-1/2; -z+3/2$

Anexo D: Tabelas cristalográficas do ligante 5-I-HIsaTSC

Tabela 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos (U_{eq}) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
C(6)	0,20209(11)	0,5198(5)	0,48073(18)	0,0190(6)
H(6)	0,2160	0,3772	0,4658	0,023*
C(7)	0,22592(10)	0,6149(6)	0,55978(17)	0,0168(5)
H(7)	0,2555	0,5382	0,5981	0,020*
C(5)	0,15782(10)	0,6347(6)	0,42365(16)	0,0170(6)
H(41)	0,2442(12)	0,924	0,693(2)	0,016(8)*
H(21)	0,1270(13)	1,502(7)	0,631(2)	0,023(9)*
H(11)	0,0129(12)	1,770(7)	0,4600(19)	0,019(8)*
H(12)	0,0403(15)	1,560(9)	0,449(3)	0,043(12)*
I(1)	0,125098(8)	0,47387(4)	0,306159(11)	0,02521(7)
S(1)	0,06378(3)	1,88628(14)	0,62093(4)	0,01889(15)
O(1)	0,19376(7)	1,3146(4)	0,70372(11)	0,0168(4)
N(4)	0,22091(9)	0,9605(5)	0,65344(15)	0,0145(5)
N(3)	0,11031(8)	1,3194(4)	0,53273(13)	0,0130(4)
C(9)	0,18938(9)	1,1590(5)	0,64912(16)	0,01374(5)
C(1)	0,06744(9)	1,6773(5)	0,55453(16)	0,0140(5)
N(1)	0,03597(10)	1,6699(6)	0,47747(15)	0,0209(5)
C(3)	0,15944(9)	0,9428(5)	0,52186(16)	0,0127(5)
N(2)	0,10679(9)	1,5041(4)	0,58282(15)	0,0145(5)
C(8)	0,20411(9)	0,8269(5)	0,57920(15)	0,0133(5)
C(2)	0,14815(9)	1,1580(5)	0,56399(15)	0,0127(5)
C(4)	0,13579(10)	0,8471(5)	0,44356(16)	0,0143(5)
H(4)	0,1061	0,9222	0,4053	0,017*

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C(6)	0,0251(17)	0,0160(11)	0,0226(17)	0,0021(10)	0,0173(14)	0,0005(9)
C(7)	0,0115(15)	0,0176(11)	0,0198(15)	0,0015(9)	0,0076(12)	0,0034(9)
C(5)	0,0212(16)	0,0181(11)	0,0129(15)	-0,0041(10)	0,0101(13)	-0,0011(9)
I(1)	0,04097(15)	0,02153(9)	0,01480(12)	-0,00098(7)	0,01630(11)	-0,00167(6)
S(1)	0,0206(4)	0,0199(3)	0,0160(4)	0,0050(2)	0,0099(3)	0,0011(2)
O(1)	0,0125(10)	0,0216(9)	0,0106(10)	-0,0011(7)	0,0026(8)	-0,0027(7)
N(4)	0,0091(13)	0,0177(10)	0,0095(13)	0,0006(8)	0,0005(11)	0,0010(8)
N(3)	0,0119(12)	0,0143(9)	0,0125(12)	-0,0011(8)	0,0065(10)	-0,0002(7)
C(9)	0,0106(14)	0,0153(11)	0,0124(14)	-0,0029(9)	0,0044(12)	0,0013(9)
C(1)	0,0101(14)	0,0154(11)	0,0160(15)	-0,0001(9)	0,0068(12)	0,0019(9)
N(1)	0,0137(14)	0,0276(12)	0,0147(14)	0,0078(10)	0,0034(11)	-0,0008(9)
C(3)	0,0110(14)	0,0139(10)	0,0123(14)	-0,0017(9)	0,0057(12)	0,0019(8)
N(2)	0,0130(13)	0,0168(10)	0,0091(13)	0,0007(8)	0,0030(10)	-0,0001(8)
C(8)	0,0117(14)	0,0144(10)	0,0111(14)	-0,0011(9)	0,0044(11)	0,0020(9)
C(2)	0,0131(14)	0,0135(10)	0,0090(13)	-0,0025(9)	0,0043(11)	0,0008(8)
C(4)	0,0119(14)	0,0159(11)	0,0110(14)	-0,0025(9)	0,0036(11)	0,0010(9)

Tabela 3: Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$)

C(6)–C(7)	1,390(4)	N(3)–C(2)	1,292(3)
C(6)–C(5)	1,391(4)	N(3)–N(2)	1,350(3)
C(6)–H(6)	0,9300	C(9)–C(2)	1,498(4)
C(7)–C(8)	1,378(4)	C(1)–N(1)	1,309(4)
C(7)–H(7)	0,9300	C(1)–N(2)	1,364(3)

C(5)–C(4)	1,389(4)	N(1)–H(11)	0,79(3)
C(5)–I(1)	2,100(3)	N(1)–H(12)	0,82(4)
S(1)–C(1)	1,680(3)	C(3)–C(4)	1,379(4)
O(1)–C(9)	1,232(3)	C(3)–C(8)	1,402(4)
N(4)–C(9)	1,350(3)	C(3)–C(2)	1,457(3)
N(4)–C(8)	1,399(3)	N(2)–H(21)	0,83(4)
N(4)–H(41)	0,77(3)	C(4)–H(4)	0,9300
C(7)–C(6)–C(5)	121,0(2)	C(1)–N(1)–H(11)	118(2)
C(7)–C(6)–H(6)	119,5	C(1)–N(1)–H(12)	119(3)
C(5)–C(6)–H(6)	119,5	H(11)–N(1)–H(12)	122(4)
C(6)–C(7)–C(8)	117,5(3)	C(4)–C(3)–C(8)	120,7(2)
C(6)–C(7)–H(7)	121,2	C(4)–C(5)–Cl(11)	133,3(3)
C(8)–C(7)–H(7)	121,2	C(8)–C(3)–C(2)	105,9(2)
C(6)–C(5)–C(4)	121,3(2)	N(3)–N(2)–C(1)	119,9(2)
C(6)–C(5)–I(1)	117,67(19)	N(3)–N(2)–H(21)	121(2)
C(4)–C(5)–I(1)	121,0(2)	C(1)–N(2)–H(21)	119(2)
C(9)–N(4)–C(8)	111,2(2)	C(7)–C(8)–N(4)	128,4(3)
C(9)–N(4)–H(41)	122(2)	C(7)–C(8)–C(3)	121,6(2)
C(8)–N(4)–H(41)	127(2)	N(4)–C(8)–C(3)	110,0(2)
C(2)–N(3)–N(2)	116,5(3)	N(3)–C(2)–C(3)	126,1(2)
O(1)–C(9)–N(4)	127,1(3)	N(3)–C(2)–C(9)	127,4(2)
O(1)–C(9)–C(2)	126,5(2)	C(3)–C(2)–C(9)	106,5(2)
N(4)–C(9)–C(2)	106,4(2)	C(3)–C(4)–C(5)	117,8(2)
N(1)–C(1)–N(2)	117,0(2)	C(3)–C(4)–H(4)	121,1
N(1)–C(1)–S(1)	125,4(2)	C(5)–C(4)–H(4)	121,1
N(2)–C(1)–S(1)	117,5(2)		
C(1)–C(6)–C(7)–C(8)	-0,1(4)	C(2)–C(3)–C(8)–N(4)	0,6(3)
C(7)–C(6)–C(5)–C(4)	-0,3(4)	N(2)–N(3)–C(2)–C(3)	179,7(2)
C(7)–C(6)–C(5)–I(1)	-179,88(19)	N(2)–N(3)–C(2)–C(9)	-2,1(4)
C(8)–N(4)–C(9)–O(1)	-179,3(2)	C(4)–C(3)–C(2)–N(3)	-1,1(5)
C(8)–N(4)–C(9)–C(2)	-0,5(3)	C(8)–C(3)–C(2)–N(3)	178,9(2)
C(2)–N(3)–N(2)–C(1)	-178,7(2)	C(4)–C(3)–C(2)–C(9)	-179,7(3)
N(1)–C(1)–N(2)–N(3)	-4,7(3)	C(8)–C(3)–C(2)–C(9)	0,3(3)
S(1)–C(1)–N(2)–N(3)	176,33(18)	O(1)–C(9)–C(2)–N(3)	0,4(4)
C(6)–C(7)–C(8)–N(4)	-178,9(2)	N(4)–C(9)–C(2)–N(3)	-178,4(2)
C(6)–C(7)–C(8)–C(3)	0,3(4)	O(1)–C(9)–C(2)–C(3)	179,0(2)
C(9)–N(4)–C(8)–C(7)	-180,0(2)	N(4)–C(9)–C(2)–C(3)	0,1(3)
C(9)–N(4)–C(8)–C(3)	0,7(3)	C(8)–C(3)–C(4)–C(5)	-0,4(4)
C(4)–C(3)–C(8)–C(7)	0,0(4)	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	179,5(3)
C(2)–C(3)–C(8)–C(7)	-180,0(2)	C(6)–C(5)–C(4)–C(3)	0,5(4)
C(4)–C(3)–C(8)–N(4)	179,4(2)	I(1)–C(5)–C(4)–C(3)	-179,85(18)

Tabela 4: Ligações de hidrogênio (Å, °)

<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> – <i>H</i> ... <i>A</i>
N(1)–H(12)···N(3)	0,85(4)	2,28(4)	2,633(3)	105(3)
N(2)–H(21)···O(1)	0,83(3)	2,07(4)	2,725(3)	135(3)
N(4)–H(41)···O(1) ⁱ	0,77(3)	2,04(4)	2,809(3)	178(3)
N(1)–H(11)···S(1) ⁱⁱ	0,79(3)	2,66(4)	3,448(3)	170(3)

Cód. de simetria: (i) -x + 1/2; y - 1/2; -z + 3/2; (ii) -x + 1/2; -y + 4; -z + 1

Anexo E: Tabelas cristalográficas do ligante 5-Cl-HIsaPhHDZ

Tabela 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos (U_{eq}) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

	x	y	z	U_{iso}/U_{eq}
C(1)	0,58736(15)	0,89630(14)	0,28628(10)	0,0247(2)
C(2)	0,55505(17)	0,93700(15)	0,18143(11)	0,0296(2)
H(1)	0,6619	0,9890	0,1627	0,036*
C(3)	0,36025(18)	0,89929(16)	0,10383(11)	0,0322(3)
H(2)	0,3329	0,9255	0,0308	0,039*
C(4)	0,20611(17)	0,82329(16)	0,13323(11)	0,0305(2)
C(5)	0,23752(16)	0,78126(15)	0,23827(10)	0,0277(2)
H(3)	0,1304	0,7292	0,2567	0,033*
C(6)	0,43115(15)	0,81814(13)	0,31527(10)	0,0239(2)
C(7)	0,51991(15)	0,79309(13)	0,42956(10)	0,0238(2)
C(8)	0,73649(15)	0,86214(14)	0,46652(10)	0,0254(2)
C(9)	0,43396(16)	0,65136(14)	0,66321(10)	0,0250(2)
C(10)	0,22536(17)	0,61127(16)	0,63139(11)	0,0319(3)
H(4)	0,1434	0,6236	0,5595	0,038*
C(11)	0,1392(2)	0,55320(18)	0,70614(13)	0,0402(3)
H(5)	-0,0029	0,5250	0,6847	0,048*
C(12)	0,2568(2)	0,53545(18)	0,81179(12)	0,0392(3)
H(6)	0,1959	0,4954	0,8623	0,047*
C(13)	0,4635(2)	0,57654(17)	0,84283(11)	0,0366(3)
H(7)	0,5447	0,5653	0,9153	0,044*
C(14)	0,55336(18)	0,63397(15)	0,76915(11)	0,0305(2)
H(8)	0,6956	0,6613	0,7907	0,037*
Cl(1)	-0,03571(5)	0,77931(5)	0,03465(3)	0,04731(2)
N(3)	0,53041(13)	0,71228(12)	0,59226(8)	0,0268(2)
H(1)N(3)	0,6698	0,7526	0,6194	0,040*
N(1)	0,76714(13)	0,92054(13)	0,37801(9)	0,0279(2)
H(1)N(1)	0,8812	0,9812	0,3846	0,042*
N(2)	0,42461(13)	0,72598(11)	0,48848(8)	0,0249(2)
O(1)	0,86352(11)	0,86715(11)	0,56087(8)	0,0320(2)

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C(1)	0,0212(5)	0,0253(5)	0,0263(5)	0,0014(4)	0,0054(4)	0,0079(4)
C(2)	0,0292(5)	0,0334(6)	0,0288(5)	0,0011(4)	0,0098(4)	0,0126(5)
C(3)	0,0340(6)	0,0381(6)	0,0260(5)	0,0045(5)	0,0065(5)	0,0140(5)
C(4)	0,0249(5)	0,0373(6)	0,0271(5)	0,0040(4)	0,0024(4)	0,0115(5)
C(5)	0,0221(5)	0,0320(6)	0,0278(5)	0,0002(4)	0,00374(4)	0,0108(4)
C(6)	0,0218(5)	0,0242(5)	0,0252(5)	0,0015(4)	0,0055(4)	0,0087(4)
C(7)	0,0200(4)	0,0245(5)	0,0254(5)	0,0006(4)	0,0035(4)	0,0085(4)
C(8)	0,0207(5)	0,0256(5)	0,0286(5)	0,0006(4)	0,0042(4)	0,0096(4)
C(9)	0,0264(5)	0,0221(5)	0,0250(5)	0,0004(4)	0,0051(4)	0,0074(4)
C(10)	0,0269(5)	0,0373(6)	0,0318(6)	-0,0005(5)	0,0035(4)	0,0157(5)
C(11)	0,0317(6)	0,0489(8)	0,0420(7)	-0,0041(5)	0,0112(5)	0,0179(6)
C(12)	0,0457(7)	0,0412(7)	0,0348(6)	-0,0031(6)	0,0150(6)	0,0159(5)
C(13)	0,0455(7)	0,0378(7)	0,0564(6)	0,0021(5)	0,0054(5)	0,0142(5)
C(14)	0,0290(5)	0,0330(6)	0,0275(5)	0,0010(4)	0,0026(4)	0,0114(5)
Cl(1)	0,02844(16)	0,0736(3)	0,03773(19)	0,00142(15)	-0,00409(12)	0,02592(17)
N(3)	0,0215(4)	0,0317(5)	0,0263(5)	-0,0017(3)	0,0014(3)	0,0128(4)
N(1)	0,0200(4)	0,0341(5)	0,0293(5)	-0,0020(4)	0,0042(3)	0,0126(4)
N(2)	0,0233(4)	0,0258(5)	0,0244(4)	0,0004(3)	0,0032(3)	0,0096(4)

O(1) 0,0216(4) 0,0400(5) 0,0331(4) -0,0018(3) -0,0001(3) 0,0165(4)

Tabela 3: Ligações de hidrogênio (Å, °)

<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>
N(3)-H(1)...O(1)	0,95	2,00	2,7581(12)	136
N(1)-H(1)...O(1) ⁱ	0,89	1,97	2,8431(12)	167
C(14)-H(8)...Cl(1) ⁱⁱ	0,95	2,90	3,5476(12)	127

Cód. de simetria: (i) -x+2; y+2; -z+1; (ii) x+1; y; z+1

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°)

C(1)-C(2)	1,3794(16)	C(9)-C(10)	1,3929(15)
C(1)-N(1)	1,4038(13)	C(9)-C(14)	1,3935(15)
C(1)-C(6)	1,4089(14)	C(9)-N(3)	1,4004(14)
C(2)-C(3)	1,3953(16)	C(10)-C(11)	1,3844(17)
C(2)-H(1)	0,9500	C(10)-H(4)	0,9500
C(3)-C(4)	1,3910(17)	C(11)-C(12)	1,3874(18)
C(3)-H(2)	0,9500	C(11)-H(5)	0,9500
C(4)-C(5)	1,3880(16)	C(12)-C(13)	1,3819(19)
C(4)-Cl(1)	1,7429(11)	C(12)-H(6)	0,9500
C(5)-C(6)	1,3864(14)	C(13)-C(14)	1,3853(17)
C(5)-H(3)	0,9500	C(13)-H(7)	0,9500
C(6)-C(7)	1,4479(15)	C(14)-H(8)	0,9500
C(7)-N(2)	1,3051(13)	N(3)-N(2)	1,3271(12)
C(7)-C(8)	1,4866(14)	N(3)-H(1)N(3)	0,9470
C(8)-O(1)	1,2422(13)	N(3)-H(1)N(1)	0,8924
C(8)-N(1)	1,3613(14)		
C(2)-C(1)-N(1)	128,82(10)	C(10)-C(9)-N(3)	121,88(10)
C(2)-C(1)-C(6)	121,93(10)	C(14)-C(9)-N(3)	117,84(10)
N(1)-C(1)-C(6)	109,24(9)	H(11)-N(1)-H(12)	119,00(11)
C(1)-C(2)-C(3)	117,80(10)	C(4)-C(3)-C(8)	120,5
C(1)-C(2)-H(1)	121,1	C(9)-C(10)-H(4)	120,5
C(3)-C(2)-H(1)	121,1	C(10)-C(11)-C(12)	121,15(12)
C(4)-C(3)-C(2)	120,09(10)	C(10)-C(11)-H(5)	119,4
C(4)-C(3)-H(2)	120,0	C(12)-C(11)-H(5)	119,4
C(2)-C(3)-H(2)	120,0	C(13)-C(12)-C(11)	119,36(12)
C(5)-C(4)-C(3)	122,47(10)	C(13)-C(12)-H(6)	120,3
C(5)-C(4)-Cl(1)	118,70(9)	C(11)-C(12)-H(6)	120,3
C(3)-C(4)-Cl(1)	118,83(9)	C(12)-C(13)-C(14)	120,57(11)
C(6)-C(5)-C(4)	117,51(10)	C(12)-C(13)-H(7)	119,7
C(6)-C(5)-H(3)	121,2	C(14)-C(13)-H(7)	119,7
C(4)-C(5)-H(3)	121,2	C(13)-C(14)-C(9)	119,65(11)
C(5)-C(6)-C(1)	120,19(10)	C(13)-C(14)-H(8)	120,2
C(5)-C(6)-C(7)	133,19(10)	C(9)-C(14)-H(8)	120,2
C(1)-C(6)-C(7)	106,62(9)	N(2)-N(3)-C(9)	120,29(9)
N(2)-C(7)-C(6)	125,89(9)	N(2)-N(3)-H(1)N(3)	118,1
N(2)-C(7)-C(8)	127,52(10)	C(9)-N(3)-H(1)N(3)	121,4
C(6)-C(7)-C(8)	106,58(9)	C(8)-N(1)-C(1)	110,82(9)
O(1)-C(8)-N(1)	126,93(10)	C(8)-N(1)-H(1)N(1)	123,5
O(1)-C(8)-C(7)	126,34(10)	C(1)-N(1)-H(1)N(1)	124,9
N(1)-C(8)-C(7)	106,73(9)	C(7)-N(2)-N(3)	117,79(9)
C(10)-C(9)-C(14)	120,27(10)		
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179,90(11)	N(2)-C(7)-C(8)-N(1)	-179,18(11)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0,42(17)	C(6)-C(7)-C(8)-N(1)	-0,52(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0,07(18)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0,35(185)

C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	-0,35(19)	N(3)–C(9)–C(10)–C(11)	-179,38(11)
C(2)–C(3)–C(4)–Cl(1)	179,58(9)	C(9)–C(10)–C(11)–C(12)	0,4(2)
C(3)–C(4)–C(5)–C(6)	0,14(17)	C(10)–C(11)–C(12)–C(13)	0,0(2)
Cl(1)–C(4)–C(5)–C(6)	-179,80(9)	C(11)–C(12)–C(13)–C(14)	-0,4(2)
C(4)–C(5)–C(6)–C(1)	0,34(16)	C(12)–C(13)–C(14)–C(9)	0,38(19)
C(4)–C(5)–C(6)–C(7)	-179,66(11)	C(10)–C(9)–C(14)–C(13)	-0,01(18)
C(2)–C(1)–C(6)–C(5)	-0,64(17)	N(3)–C(9)–C(14)–C(13)	179,05(11)
N(1)–C(1)–C(6)–C(5)	179,79(10)	C(10)–C(9)–N(3)–N(2)	-3,13(16)
C(2)–C(1)–C(6)–C(7)	179,36(10)	C(14)–C(9)–N(3)–N(2)	177,82(10)
N(1)–C(1)–C(6)–C(7)	-0,21(12)	O(1)–C(8)–N(1)–C(1)	-178,77(11)
C(5)–C(6)–C(7)–N(2)	-0,9(2)	C(7)–C(8)–N(1)–C(1)	0,40(12)
C(1)–C(6)–C(7)–N(2)	179,13(10)	C(2)–C(1)–N(1)–C(8)	-179,66(11)
C(5)–C(6)–C(7)–C(8)	-179,56(11)	C(6)–C(1)–N(1)–C(8)	-0,13(13)
C(1)–C(6)–C(7)–C(8)	0,44(12)	C(6)–C(7)–N(2)–N(3)	179,80(10)
N(2)–C(7)–C(8)–O(1)	0,00(19)	C(8)–C(7)–N(2)–N(3)	-1,79(17)
C(6)–C(7)–C(8)–O(1)	178,66(11)	C(9)–N(3)–N(2)–C(7)	175,99(10)

Anexo F: Tabelas cristalográficas do complexo [Ni(5-F-HIsaTSC)₂·H₂O

Tabela 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos (U_{eq}) ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
C1	0,0990(3)	-0,0422(3)	0,72909(13)	0,0198(5)
C2	0,3701(3)	0,1737(3)	0,59824(12)	0,0184(4)
C3	0,3293(3)	0,1009(3)	0,52037(13)	0,0209(5)
C4	0,1898(3)	-0,0539(3)	0,47874(13)	0,0246(5)
H3	0,0903	-0,1390	0,5001	0,029*
C5	0,2038(4)	-0,0774(3)	0,40458(14)	0,0280(6)
C6	0,3418(4)	0,0429(4)	0,37064(14)	0,0293(6)
H4	0,3434	0,0196	0,3193	0,035*
C7	0,4795(4)	0,1994(3)	0,41193(13)	0,0283(6)
H5	0,5749	0,2856	0,3894	0,034*
C8	0,4733(3)	0,2254(3)	0,48671(13)	0,0222(5)
C9	0,5448(3)	0,3448(3)	0,60703(13)	0,0205(5)
C10	0,4712(3)	0,6748(3)	0,80188(13)	0,0218(5)
C11	0,7942(3)	0,4900(3)	0,85286(12)	0,0184(4)
C12	0,9760(3)	0,5905(3)	0,90316(13)	0,0222(5)
C13	1,0531(4)	0,7536(3)	0,94594(14)	0,0292(6)
H9	0,9855	0,8272	0,9449	0,035*
C14	1,2344(4)	0,8021(3)	0,99007(14)	0,0358(7)
C15	1,3393(4)	0,7012(4)	0,99286(15)	0,0396(7)
H10	1,4638	0,7427	1,0242	0,048*
C16	1,2620(4)	0,5381(4)	0,94961(15)	0,0332(6)
H11	1,3320	0,4666	0,9505	0,040*
C17	1,0796(3)	0,4839(3)	0,90538(14)	0,0242(5)
C18	0,7971(3)	0,3226(3)	0,82488(13)	0,0202(5)
F1	0,0705(2)	-0,2297(2)	0,36314(9)	0,0411(4)
F2	1,3123(3)	0,9601(2)	1,03418(10)	0,0534(5)
N1	-0,0553(3)	-0,1889(3)	0,73481(12)	0,0295(5)
H1	-0,1119	-0,2194	0,7691	0,035*
H2	-0,1074	-0,2652	0,6951	0,035*
N2	0,1493(3)	-0,0251(2)	0,66060(10)	0,0192(4)
N3	0,3016(3)	0,1303(2)	0,65919(10)	0,0176(4)
N4	0,5990(3)	0,3703(3)	0,53953(11)	0,0239(4)
H6	0,7205	0,4625	0,5390	0,029*
N5	0,4587(3)	0,8266(3)	0,81620(13)	0,0357(5)
H7	0,5477	0,8977	0,8452	0,043*
H8	0,3614	0,8533	0,7939	0,043*
N6	0,6340(3)	0,6682(2)	0,84111(11)	0,0208(4)
N7	0,6404(3)	0,5137(2)	0,82470(10)	0,0176(4)
N8	0,9680(3)	0,3249(3)	0,85920(11)	0,0240(4)
H12	1,0113	0,2503	0,8443	0,029*
Ni1	0,44775(4)	0,31635(4)	0,747795(16)	0,01735(9)
O1	0,6245(2)	0,4428(2)	0,66647(9)	0,0251(4)
O2	0,6673(2)	0,2083(2)	0,77923(9)	0,0228(4)
O3	0,0046(3)	0,6151(3)	0,58405(13)	0,0492(5)
H13	0,0706	0,7391	0,6036	0,17(2)*
H14	0,0406	0,5661	0,6273	0,23(3)*
S1	0,22092(8)	0,10342(7)	0,80889(3)	0,01981(13)
S2	0,29165(9)	0,51155(8)	0,73885(3)	0,02378(14)

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0,0163(11)	0,0168(11)	0,0259(12)	0,0069(9)	0,0025(9)	0,0038(9)
C2	0,0176(11)	0,0174(11)	0,0186(11)	0,0068(9)	0,0004(9)	-0,0004(9)
C3	0,0229(12)	0,0244(12)	0,0185(11)	0,0132(10)	0,0030(9)	0,0028(9)
C4	0,0221(12)	0,0252(12)	0,0253(13)	0,0103(10)	0,0005(10)	-0,0006(10)
C5	0,0270(13)	0,0304(13)	0,0258(13)	0,0166(11)	-0,0080(10)	-0,0087(11)
C6	0,0372(15)	0,0426(15)	0,0156(12)	0,0257(13)	0,0014(10)	0,0006(11)
C7	0,0329(14)	0,0374(14)	0,0212(12)	0,0193(12)	0,0098(11)	0,0095(11)
C8	0,0245(12)	0,0252(12)	0,0202(12)	0,0137(10)	0,0033(10)	0,0031(10)
C9	0,0194(11)	0,0202(11)	0,0231(12)	0,0088(9)	0,0060(9)	0,0041(9)
C10	0,0270(12)	0,0168(11)	0,0219(12)	0,0083(10)	0,0077(10)	0,0036(9)
C11	0,0176(11)	0,0177(10)	0,0184(11)	0,0054(9)	0,0053(9)	0,0014(9)
C12	0,0202(11)	0,0233(12)	0,0174(11)	0,0036(9)	0,0029(9)	0,0029(9)
C13	0,0309(13)	0,0234(12)	0,0229(13)	0,0018(11)	0,0036(10)	-0,0002(10)
C14	0,0320(15)	0,0283(14)	0,0231(13)	-0,0090(12)	-0,0009(11)	-0,0002(11)
C15	0,0203(13)	0,0477(17)	0,0313(15)	-0,0026(13)	-0,0054(11)	0,0100(13)
C16	0,0219(13)	0,0412(16)	0,0323(15)	0,0090(12)	0,0029(11)	0,0112(12)
C17	0,0215(12)	0,0249(12)	0,0238(12)	0,0060(10)	0,0072(10)	0,0050(10)
C18	0,0198(11)	0,0221(11)	0,0215(12)	0,0095(10)	0,0088(9)	0,0069(9)
F1	0,0416(9)	0,0394(9)	0,0316(9)	0,0135(8)	-0,0091(7)	-0,0161(7)
F2	0,0497(11)	0,0375(9)	0,0388(10)	-0,0087(8)	-0,0081(8)	-0,0126(8)
N1	0,0274(11)	0,0223(10)	0,0282(12)	-0,0018(9)	0,0101(9)	0,0031(9)
N2	0,0173(9)	0,0146(9)	0,0207(10)	0,0021(8)	0,0028(8)	0,0011(8)
N3	0,0160(9)	0,0157(9)	0,0193(10)	0,0055(7)	0,0015(7)	0,0010(7)
N4	0,0254(10)	0,0221(10)	0,0211(10)	0,0062(8)	0,0066(8)	0,0018(8)
N5	0,0394(13)	0,0218(11)	0,0465(15)	0,0175(10)	-0,0027(11)	-0,0022(10)
N6	0,0235(10)	0,0130(9)	0,0240(10)	0,0063(8)	0,0040(8)	-0,0023(8)
N7	0,0202(10)	0,0143(9)	0,0171(9)	0,0053(8)	0,0060(7)	0,0011(7)
N8	0,0216(10)	0,0262(11)	0,0271(11)	0,0129(9)	0,0051(8)	0,0020(9)
Ni1	0,01733(15)	0,01349(14)	0,01830(16)	0,00414(11)	0,00235(11)	-0,00097(11)
O1	0,0254(9)	0,0186(8)	0,0238(9)	0,0025(7)	0,0039(7)	-0,0025(7)
O2	0,0239(8)	0,0167(8)	0,0261(9)	0,0082(7)	0,0028(7)	-0,0043(7)
O3	0,0439(12)	0,0370(12)	0,0500(14)	0,0009(10)	0,0085(10)	-0,0009(10)
S1	0,0208(3)	0,0185(3)	0,0200(3)	0,0075(2)	0,0054(2)	0,0025(2)
S2	0,0242(3)	0,0207(3)	0,0258(3)	0,0099(2)	0,0012(2)	0,0026(2)

Tabela 3: Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$)

C1—N1	1,329(3)	C13—C14	1,382(4)
C1—N2	1,356(3)	C13—H9	0,9500
C1—S1	1,728(2)	C14—F2	1,368(3)
C2—N3	1,300(3)	C14—C15	1,377(4)
C2—C3	1,457(3)	C15—C16	1,393(4)
C2—C9	1,485(3)	C15—H10	0,9500
C3—C4	1,391(3)	C16—C17	1,383(3)
C3—C8	1,408(3)	C16—H11	0,9500
C4—C5	1,383(3)	C17—N8	1,403(3)
C4—H3	0,9500	C18—O2	1,225(3)
C5—F1	1,363(3)	C18—N8	1,352(3)
C5—C6	1,371(4)	N1—H1	0,8035
C6—C7	1,393(4)	N1—H2	0,8694
C6—H4	0,9500	N2—N3	1,347(2)
C7—C8	1,382(3)	N3—Ni1	2,0260(18)
C7—H5	0,9500	N4—H6	0,9332
C8—N4	1,411(3)	N5—H7	0,7942
C9—O1	1,240(3)	N5—H8	0,9056
C9—N4	1,353(3)	N6—N7	1,335(2)

C10—N5	1,328(3)	N7—Ni1	2,0142(18)
C10—N6	1,362(3)	N8—H12	0,8663
C10—S2	1,712(2)	Ni1—O1	2,1652(17)
C11—N7	1,304(3)	Ni1—O2	2,2242(16)
C11—C12	1,441(3)	Ni1—S1	2,3711(6)
C11—C18	1,478(3)	Ni1—S2	2,3795(6)
C12—C13	1,390(3)	O3—H13	0,9708
C12—C17	1,409(3)	O3—H14	0,9615
N1—C1—N2	115,8(2)	C15—C16—H11	121,2
N1—C1—S1	117,87(18)	C16—C17—N8	128,8(2)
N2—C1—S1	126,26(17)	C16—C17—C12	121,4(2)
N3—C2—C3	138,6(2)	N8—C17—C12	109,8(2)
N3—C2—C9	114,63(19)	O2—C18—N8	128,7(2)
C3—C2—C9	106,70(19)	O2—C18—C11	125,0(2)
C4—C3—C8	120,3(2)	N8—C18—C11	106,33(19)
C4—C3—C2	134,1(2)	C1—N1—H1	130,6
C8—C3—C2	105,6(2)	C1—N1—H2	116,4
C5—C4—C3	116,4(2)	H1—N1—H2	113,0
C5—C4—H3	121,8	N3—N2—C1	111,76(18)
C3—C4—H3	121,8	C2—N3—N2	121,36(18)
F1—C5—C6	118,5(2)	C2—N3—Ni1	113,24(14)
F1—C5—C4	117,3(2)	N2—N3—Ni1	125,40(14)
C6—C5—C4	124,1(2)	C9—N4—C8	109,88(19)
C5—C6—C7	119,5(2)	C9—N4—H6	116,1
C5—C6—H4	120,2	C8—N4—H6	132,6
C7—C6—H4	120,2	C10—N5—H7	114,9
C8—C7—C6	118,0(2)	C10—N5—H8	124,7
C8—C7—H5	121,0	H7—N5—H8	120,3
C6—C7—H5	121,0	N7—N6—C10	111,43(18)
C7—C8—C3	121,6(2)	C11—N7—N6	119,50(19)
C7—C8—N4	128,1(2)	C11—N7—Ni1	113,99(14)
C3—C8—N4	110,3(2)	N6—N7—Ni1	125,97(15)
O1—C9—N4	127,6(2)	C18—N8—C17	110,71(19)
O1—C9—C2	124,9(2)	C18—N8—H12	121,7
N4—C9—C2	107,54(19)	C17—N8—H12	125,6
N5—C10—N6	113,6(2)	N7—Ni1—N3	168,08(7)
N5—C10—S2	119,74(19)	N7—Ni1—O1	87,60(7)
N6—C10—S2	126,63(17)	N3—Ni1—O1	81,61(7)
N7—C11—C12	136,7(2)	N7—Ni1—O2	80,58(6)
N7—C11—C18	115,41(19)	N3—Ni1—O2	93,46(6)
C12—C11—C18	107,79(19)	O1—Ni1—O2	85,56(6)
C13—C12—C17	121,1(2)	N7—Ni1—S1	108,72(5)
C13—C12—C11	133,6(2)	N3—Ni1—S1	81,54(5)
C17—C12—C11	105,4(2)	O1—Ni1—S1	162,56(4)
C14—C13—C12	115,8(3)	O2—Ni1—S1	90,97(5)
C14—C13—H9	122,1	N7—Ni1—S2	81,27(5)
C12—C13—H9	122,1	N3—Ni1—S2	103,94(5)
F2—C14—C15	118,4(2)	O1—Ni1—S2	91,31(5)
F2—C14—C13	117,2(3)	O2—Ni1—S2	161,69(4)
C15—C14—C13	124,3(3)	S1—Ni1—S2	97,11(2)
C14—C15—C16	119,7(2)	C9—O1—Ni1	105,48(14)
C14—C15—H10	120,1	C18—O2—Ni1	104,97(14)
C16—C15—H10	120,1	H13—O3—H14	98,7
C17—C16—C15	117,7(3)	C1—S1—Ni1	94,82(8)
C17—C16—H11	121,2	C10—S2—Ni1	94,54(8)

Tabela 4: Ligações de hidrogênio (Å, °)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N(1)–H(2)···O(1) ⁱ	0,87	2,43	3,101(2)	134
N(4)–H(6)···O(3) ⁱⁱ	0,93	2,03	2,888(3)	152
N(8)–H(12)···S(1) ⁱⁱ	0,87	2,51	3,355(2)	165
N(5)–H(8)···S(1) ⁱⁱⁱ	0,91	2,73	3,471(2)	140
O(3)–H(13)···N(2) ⁱⁱⁱ	0,97	2,00	2,946(3)	164
O(3)–H(14)···S(2)	0,96	2,77	3,674(3)	157

Cód. de simetria: (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x, y+1, z$

Anexo G: Tabelas cristalográficas do complexo [Zn(5-F-HIsaTSC)₂].DMF

Tabela 1: Coordenadas atômicas (x10⁴)

	x	y	z
Zn(1)	0,33565(2)	0,20059(2)	0,50437(3)
S(11)	0,31394(5)	0,11116(5)	0,49792(8)
F(11)	0,29705(12)	0,21390(14)	-0,01367(18)
O(11)	0,33712(13)	0,28347(13)	0,4471(2)
N(11)	0,2990(2)	0,0657(2)	0,3428(3)
H(11A)	0,293(3)	0,067(3)	0,2826(14)
H(11A)	0,30782(16)	0,0350(14)	0,365(5)
N(12)	0,31619(14)	0,14932(16)	0,3248(3)
N(13)	0,31619(14)	0,19247(15)	0,3660(2)
N(14)	0,32359(15)	0,31736(16)	0,3029(3)
H(14)	0,323(2)	0,3498(8)	0,314(4)
C(11)	0,3062(2)	0,1091(2)	0,3822(3)
C(12)	0,31651(16)	0,23271(18)	0,3177(3)
C(13)	0,32694(16)	0,29674(18)	0,3652(3)
C(14)	0,31492(16)	0,29674(18)	0,2153(3)
C(15)	0,31122(18)	0,3218(2)	0,1331(3)
H(15)	0,31270	0,35760	0,12960
C(16)	0,30528(19)	0,2927(2)	0,0568(3)
H(16)	0,30340	0,30810	-0,00140
C(17)	0,30202(18)	0,2418(2)	0,0644(3)
C(18)	0,30338(16)	0,2152(2)	0,1451(3)
H(18)	0,29990	0,17960	0,14750
C(19)	0,31015(16)	0,24429(19)	0,2221(3)
S(21)	0,28784(5)	0,22987(6)	0,62973(7)
F(21)	0,56119(11)	0,17180(12)	0,83611(17)
O(21)	0,42101(12)	0,19487(12)	0,4253(2)
N(21)	0,32298(18)	0,2229(2)	0,7965(3)
H(21A)	0,3472(19)	0,220(3)	0,837(4)
H(21B)	0,2914(11)	0,233(2)	0,805(5)
N(22)	0,38114(14)	0,20230(15)	0,6938(2)
N(23)	0,39194(14)	0,19952(13)	0,6066(2)
N(24)	0,50227(14)	0,18604(14)	0,4822(2)
C(21)	0,33350(18)	0,21741(19)	0,7087(3)
C(22)	0,43931(16)	0,19124(15)	0,5850(3)
C(23)	0,45170(17)	0,19124(16)	0,4872(3)
C(24)	0,52428(16)	0,18261(15)	0,5691(3)
H(24)	0,5187(16)	0,1791(18)	0,435(2)
C(25)	0,57400(18)	0,17720(17)	0,5913(3)
H(25)	0,59940	0,17560	0,54580
C(26)	0,58593(19)	0,17416(19)	0,6835(3)
H(26)	0,62000	0,17070	0,70250
C(27)	0,5475(2)	0,17626(18)	0,7470(3)
C(28)	0,49770(18)	0,18203(16)	0,7267(3)
H(28)	0,47260	0,18350	0,77280
C(29)	0,48548(17)	0,18573(15)	0,6345(3)
C(11S)	0,2395(8)	0,1286(6)	0,8640(17)
H(11C)	0,20910	0,11660	0,89530
H(11D)	0,22980	0,14910	0,81130
H(11E)	0,25980	0,14900	0,90600
C(12S)	0,3135(7)	0,0858(6)	0,7635(14)
H(12A)	0,34560	0,08970	0,79580
H(12B)	0,30790	0,11520	0,72420

H(12C)	0,31450	0,05520	0,72610
N(11S)	0,2716(6)	0,0819(4)	0,8308(11)
C(13S)	0,2572(6)	0,0389(4)	0,8589(8)
H(13S)	0,37620	0,01040	0,83950
O(11S)	0,2216(4)	0,0310(5)	0,9083(8)
C(21S)	0,2070(17)	0,1352(14)	0,912(3)
H(21C)	0,18270	0,12010	0,95420
H(21D)	0,19720	0,17020	0,89920
H(21E)	0,24070	0,13470	0,93920
C(22S)	0,2057(16)	0,1200(17)	0,720(2)
H(22A)	0,20850	0,09010	0,68080
H(22B)	0,23380	0,14300	0,70730
H(22C)	0,17370	0,13710	0,70770
N(21S)	0,2075	0,1038(10)	0,819(2)
C(23S)	0,1884(14)	0,0602(9)	0,833(2)
H(23S)	0,16840	0,04610	0,78600
O(21S)	0,1939(16)	0,0354(12)	0,902(2)

Tabela 2: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn(1)	0,0402(3)	0,0455(3)	0,0148(2)	0,0077(2)	-0,0021(3)	0,0008(2)
S(11)	0,0538(8)	0,0480(7)	0,0270(5)	-0,0038(6)	-0,0040(5)	0,0036(5)
F(11)	0,0555(19)	0,091(3)	0,0179(13)	0,0072(17)	-0,0061(12)	-0,0045(14)
O(11)	0,0433(19)	0,050(2)	0,0210(14)	0,0016(15)	-0,0056(13)	0,0015(13)
N(11)	0,088(4)	0,048(3)	0,033(2)	-0,003(3)	-0,009(2)	-0,003(2)
N(12)	0,046(2)	0,049(3)	0,0232(18)	0,0086(19)	-0,0029(16)	-0,0029(17)
N(13)	0,033(2)	0,044(2)	0,0210(16)	0,0075(16)	-0,0028(14)	-0,0021(5)
N(14)	0,035(2)	0,043(2)	0,0255(18)	0,0021(18)	-0,0011(15)	0,0042(16)
C(11)	0,046(3)	0,050(3)	0,025(2)	0,001(2)	-0,0049(19)	-0,001(2)
C(12)	0,026(2)	0,048(3)	0,0190(18)	0,0050(19)	-0,0003(15)	0,0041(18)
C(13)	0,027(2)	0,045(3)	0,0220(19)	0,0013(19)	-0,0035(16)	0,0060(18)
C(14)	0,023(2)	0,046(3)	0,0237(19)	0,0008(18)	-0,0029(16)	0,0056(18)
C(15)	0,032(2)	0,059(3)	0,031(2)	0,002(2)	-0,0028(19)	0,018(2)
C(16)	0,036(3)	0,072(4)	0,024(2)	0,007(2)	-0,0015(19)	0,011(2)
C(17)	0,031(2)	0,078(4)	0,020(2)	0,007(2)	-0,0016(17)	-0,003(2)
C(18)	0,023(2)	0,054(3)	0,025(2)	0,0087(19)	-0,0026(16)	0,0011(19)
C(19)	0,024(2)	0,053(3)	0,0187(17)	0,0059(19)	-0,0004(15)	0,0054(18)
S(21)	0,0405(7)	0,0766(9)	0,0165(5)	0,0232(6)	0,0001(4)	-0,0007(5)
F(21)	0,0543(18)	0,066(2)	0,0188(12)	-0,0025(15)	-0,0088(12)	-0,0001(12)
O(21)	0,0390(18)	0,0392(18)	0,0219(14)	0,0049(14)	0,0013(13)	0,0075(12)
N(21)	0,041(3)	0,088(4)	0,0182(18)	0,018(2)	-0,0005(16)	-0,001(2)
N(22)	0,036(2)	0,043(2)	0,0169(15)	0,0059(16)	0,0012(14)	0,0015(15)
N(23)	0,037(2)	0,0292(18)	0,0164(14)	0,0019(15)	0,0012(14)	0,0035(13)
N(24)	0,037(2)	0,0305(19)	0,0201(16)	0,0044(15)	0,0097(14)	0,0039(14)
C(21)	0,035(2)	0,047(3)	0,024(2)	0,006(2)	0,0001(18)	0,0010(19)
C(22)	0,035(2)	0,024(2)	0,0230(18)	0,0030(17)	0,0030(16)	0,0042(15)
C(23)	0,036(2)	0,029(2)	0,0190(18)	-0,0037(12)	0,0062(16)	-0,0001(15)
C(24)	0,035(2)	0,0201(19)	0,0230(18)	-0,0004(16)	0,0048(16)	0,0002(15)
C(25)	0,043(3)	0,031(2)	0,026(2)	-0,0075(19)	0,0068(18)	0,0014(17)
C(26)	0,038(3)	0,041(3)	0,037(2)	-0,009(2)	-0,007(2)	0,000(2)
C(27)	0,056(3)	0,037(2)	0,0177(18)	-0,007(2)	-0,0075(19)	0,0022(17)
C(28)	0,042(3)	0,030(2)	0,0205(18)	0,0011(19)	0,0040(17)	-0,0011(16)
C(29)	0,041(2)	0,0203(19)	0,0162(16)	-0,0030(16)	0,0065(16)	0,0013(14)
C(11S)	0,157(17)	0,071(10)	0,29(3)	0,01(1)	0,037(17)	-0,035(13)
C(12S)	0,181(14)	0,128(14)	0,24(2)	-0,037(12)	0,152(17)	0,002(14)
N(11S)	0,054(6)	0,054(6)	0,207(13)	-0,041(7)	0,130(11)	-0,024(7)
C(13S)	0,174(12)	0,063(7)	0,096(8)	-0,034(7)	0,078(9)	-0,019(4)

O(11S)	0,107(7)	0,074(5)	0,054(5)	-0,013(5)	0,039(5)	-0,005(4)
C(21S)	0,13(3)	0,11(3)	0,17(4)	0,00(2)	0,07(3)	-0,04(3)
C(22S)	0,22(4)	0,22(4)	0,20(4)	0,15(3)	0,19(3)	0,11(3)
N(21S)	0,18(2)	0,092(17)	0,20(2)	0,000(17)	0,128(19)	-0,054(17)
C(23S)	0,17(2)	0,043(14)	0,17(2)	-0,017(16)	0,11(2)	-0,021(16)
O(21S)	0,19(3)	0,056(15)	0,062(14)	-0,05(2)	0,03(2)	-0,007(11)

Tabela 3: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°)

Zn(1)–N(13)	2,108(4)	C(26)–H(26)	0,9500
Zn(1)–N(23)	2,116(4)	C(27)–C(28)	1,361(7)
Zn(1)–O(11)	2,352(3)	C(28)–C(29)	1,395(6)
Zn(1)–S(21)	2,3652(12)	C(28)–H(28)	0,9500
Zn(1)–S(11)	2,4401(15)	C(11S)–N(11S)	1,578(19)
S(11)–C(11)	1,712(5)	C(11S)–H(11C)	0,9800
F(11)–C(17)	1,370(6)	C(11S)–H(11D)	0,9800
O(11)–C(13)	1,236(5)	C(11S)–H(11E)	0,9800
N(11)–C(11)	1,301(7)	C(12S)–N(11S)	1,489(16)
N(11)–H(11A)	0,89(2)	C(12S)–H(12A)	1,489(16)
N(11)–H(11B)	0,89(2)	C(12S)–H(12B)	0,9800
N(12)–N(13)	1,312(6)	C(12S)–H(12C)	0,9800
N(12)–C(11)	1,359(6)	N(11S)–C(13S)	1,270(13)
N(13)–C(12)	1,280(6)	C(13S)–O(11S)	1,209(13)
N(14)–C(13)	1,349(6)	C(13S)–H(13S)	0,9500
N(14)–C(14)	1,415(6)	C(21S)–N(21S)	1,59(2)
N(14)–H(14)	0,874(19)	C(21S)–H(21C)	0,9800
C(12)–C(19)	1,447(5)	C(21S)–H(21D)	0,9800
C(12)–C(13)	1,462(7)	C(21S)–H(21E)	0,9800
C(14)–C(15)	1,382(6)	C(22S)–N(21S)	1,52(2)
C(14)–C(19)	1,399(7)	C(22S)–H(22A)	0,9800
C(15)–C(16)	1,382(6)	C(22S)–H(22B)	0,9800
C(15)–H(15)	1,399(7)	C(22S)–H(22C)	0,9800
C(16)–C(17)	1,369(7)	N(21S)–C(23S)	1,28(2)
C(16)–H(16)	0,9500	C(23S)–O(21S)	1,21(2)
C(17)–C(18)	1,379(7)	C(23S)–H(23S)	0,9500
C(18)–C(19)	1,380(6)	S(11)–H(11B)	2,8617(586)
C(18)–H(18)	0,9500	O(11)–H(14)	2,6549(462)
S(21)–C(21)	1,708(5)	O(21)–H(24)	2,6257(426)
F(21)–C(27)	1,363(5)	O(21)–H(24) ⁱ	1,8976(336)
O(21)–O(23)	1,224(5)	O(11)–H(11B) ⁱ	4,8864(768)
N(21)–C(21)	1,327(6)	O(11)–H(11A) ⁱ	4,5068(794)
N(21)–H(21A)	0,88(2)	S(11)–H(24) ⁱ	5,1630(414)
N(21)–H(21B)	0,89(2)	S(11)–H(14) ⁱ	2,6594(504)
N(22)–N(23)	1,314(5)	F(21)–C(28) ⁱⁱ	4,4737(53)
N(22)–C(21)	1,342(6)	O(11)–H(21B)	5,5565(708)
N(23)–C(22)	1,313(6)	O(21)–H(21A) ⁱⁱ	8,4632(602)
N(24)–C(23)	1,349(6)	O(21)–H(21B) ⁱⁱ	8,5289(664)
N(24)–C(24)	1,406(5)	S(11)–H(21B)	5,5776(620)
N(24)–H(24)	0,845(19)	S(21)–H(21B)	2,5767(734)
C(22)–C(29)	1,431(6)	O(11)–H(25) ⁱ	5,5327(33)
C(22)–C(23)	1,472(5)	H(11A)–O(21)	5,1469(731)
C(24)–C(25)	1,364(6)	F(21)–H(28)	2,5436(29)
C(24)–C(29)	1,409(6)	O(11)–H(25) ⁱⁱ	7,4361(34)
C(25)–C(26)	1,392(6)	H(11B)–S(21) ⁱⁱⁱ	7,0095(779)
C(25)–H(25)	0,9500	H(18)–F(21) ⁱⁱ	8,8483(31)
C(25)–C(27)	1,382(7)	N(12)–H(18)	2,7324(44)
N(13)–Zn(1)–N(23)	148,76(14)	N(22)–C(21)–S(21)	127,8(3)

N(13)–Zn(1)–O(11)	75,79(13)	N(23)–C(22)–C(29)	135,3(4)
N(23)–Zn(1)–O(11)	104,75(12)	N(23)–C(22)–C(23)	116,7(4)
N(13)–Zn(1)–S(21)	130,76(11)	C(29)–C(22)–C(23)	107,8(4)
N(23)–Zn(1)–S(21)	80,2(1)	O(21)–C(23)–N(24)	128,9(4)
O(11)–Zn(1)–S(21)	88,98(9)	O(21)–C(23)–C(22)	125,2(4)
N(13)–Zn(1)–S(11)	78,80(12)	N(24)–C(23)–C(22)	105,9(4)
N(23)–Zn(1)–S(11)	100,41(10)	C(25)–C(24)–N(24)	128,6(4)
O(11)–Zn(1)–S(11)	153,72(8)	C(25)–C(24)–C(29)	123,2(4)
S(21)–Zn(1)–S(11)	102,85(5)	N(24)–C(24)–C(29)	108,2(4)
C(11)–S(11)–Zn(1)	95,60(19)	C(24)–C(25)–C(26)	117,2(4)
C(13)–O(11)–Zn(1)	106,0(3)	C(24)–C(25)–H(25)	121,400
C(11)–N(11)–H(11A)	115(5)	C(26)–C(25)–H(25)	121,400
C(11)–N(11)–H(11B)	132(5)	C(27)–C(26)–C(25)	119,1(4)
H(11A)–N(11)–H(11B)	112(7)	C(27)–C(26)–H(26)	120,500
N(13)–N(12)–C(11)	113,7(4)	C(25)–C(26)–H(26)	120,500
C(12)–N(13)–N(12)	118,1(4)	C(28)–C(27)–F(21)	118,6(4)
C(12)–N(13)–Zn(1)	116,6(3)	C(28)–C(27)–C(26)	124,8(4)
N(12)–N(13)–Zn(1)	125,1(3)	F(21)–C(27)–C(26)	116,6(4)
C(13)–N(14)–C(14)	110,1(4)	C(27)–C(28)–C(29)	116,4(4)
C(13)–N(14)–H(14)	126(4)	C(27)–C(28)–H(28)	121,800
C(14)–N(14)–H(14)	123(4)	C(29)–C(28)–H(28)	121,800
N(11)–C(11)–N(12)	114,9(4)	C(28)–C(29)–C(24)	119,2(4)
N(11)–C(11)–S(11)	119,2(4)	C(28)–C(29)–C(22)	134,3(4)
N(12)–C(11)–S(11)	125,9(4)	C(24)–C(29)–C(22)	106,5(3)
N(13)–C(12)–C(19)	135,5(4)	N(11S)–C(11S)–H(11C)	109,500
N(13)–C(12)–C(13)	116,9(4)	N(11S)–C(11S)–H(11D)	109,500
C(19)–C(12)–C(13)	107,6(4)	H(11C)–C(11S)–H(11D)	109,500
O(11)–C(13)–N(14)	128,4(5)	N(11S)–C(11S)–H(11E)	109,500
O(11)–C(13)–C(12)	124,6(4)	H(11C)–C(11S)–H(11E)	109,500
N(14)–C(13)–C(12)	107,0(4)	H(11D)–C(11S)–H(11E)	109,500
C(15)–C(14)–C(19)	122,2(4)	N(11S)–C(12S)–H(12A)	109,500
C(15)–C(14)–N(14)	128,3(5)	N(11S)–C(12S)–H(12B)	109,500
C(19)–C(14)–N(14)	109,5(4)	H(12A)–C(12S)–H(12B)	109,500
C(16)–C(15)–C(14)	116,9(5)	N(11S)–C(12S)–H(12C)	109,500
C(16)–C(15)–H(15)	121,600	H(12A)–C(12S)–H(12C)	109,500
C(14)–C(15)–H(15)	121,600	H(12B)–C(12S)–H(12C)	109,500
C(17)–C(16)–C(15)	120,1(5)	C(13S)–N(11S)–C(12S)	120,2(12)
C(17)–C(16)–H(16)	119,900	C(13S)–N(11S)–C(11S)	116,1(12)
C(15)–C(16)–H(16)	119,900	C(12S)–N(11S)–C(11S)	123,4(12)
C(16)–C(17)–F(11)	118,3(4)	O(11S)–C(13S)–N(11S)	125,8(13)
C(16)–C(17)–C(18)	125,2(5)	O(11S)–C(13S)–H(13S)	117,100
F(11)–C(17)–C(18)	116,5(5)	N(11S)–C(13S)–H(13S)	117,100
C(17)–C(18)–C(19)	115,0(5)	N(21S)–C(21S)–H(21C)	109,500
C(17)–C(18)–H(18)	122,500	N(21S)–C(21S)–H(21D)	109,500
C(19)–C(18)–H(18)	122,500	H(21C)–C(21S)–H(21D)	109,500
C(18)–C(19)–C(14)	120,5(4)	N(21S)–C(21S)–H(21E)	109,500
C(18)–C(19)–C(12)	133,8(5)	H(21C)–C(21S)–H(21E)	109,500
C(14)–C(19)–C(12)	105,6(4)	H(21D)–C(21S)–H(21E)	109,500
C(21)–S(21)–Zn(1)	94,93(16)	N(21S)–C(22S)–H(22A)	109,500
C(21)–N(21)–H(21A)	119(5)	N(21S)–C(22S)–H(22B)	109,500
C(21)–N(21)–H(21B)	112(5)	H(22A)–C(22S)–H(22B)	109,500
H(21A)–N(21)–H(21B)	129(6)	N(21S)–C(22S)–H(22C)	109,500
N(23)–N(22)–C(21)	112,4(4)	H(22A)–C(22S)–H(22C)	190,500
C(22)–N(23)–N(22)	116,9(4)	H(22B)–C(22S)–H(22C)	109,500
C(22)–N(23)–Zn(1)	120,3(3)	C(23S)–N(21S)–C(22S)	113(3)
N(22)–N(23)–Zn(1)	122,5(3)	C(23S)–N(21S)–C(21S)	109(2)
C(23)–N(24)–C(24)	117,7(3)	C(22S)–N(21S)–C(21S)	132(2)
C(23)–N(24)–H(24)	125(3)	O(21S)–C(23S)–N(21S)	125(3)
C(24)–N(24)–H(24)	122(3)	O(21S)–C(23S)–H(23S)	117,400

N(21)–C(21)–N(22)	112,9(4)	N(21S)–C(23S)–H(23S)	117,400
N(21)–C(21)–S(21)	119,3(4)		
C(11)–N(12)–N(13)–C(12)	-177,5(4)	C(21)–N(22)–N(23)–Zn(1)	-14,5(5)
C(11)–N(12)–N(13)–Zn(1)	8,,2(6)	N(13)–Zn(1)–N(23)–C(22)	1,9(5)
N(23)–Zn(1)–N(13)–C(12)	-92,1(4)	O(11)–Zn(1)–N(23)–C(22)	-84,9(3)
O(11)–Zn(1)–N(13)–C(12)	3,0(3)	S(21)–Zn(1)–N(23)–C(22)	-171,1(3)
S(21)–Zn(1)–N(13)–C(12)	78,9(4)	S(11)–Zn(1)–N(23)–C(22)	87,5(3)
S(11)–Zn(1)–N(13)–C(12)	176,3(3)	N(13)–Zn(1)–N(23)–N(22)	-171,6(3)
N(23)–Zn(1)–N(13)–N(12)	82,3(5)	O(11)–Zn(1)–N(23)–C(22)	101,5(3)
O(11)–Zn(1)–N(13)–N(12)	177,4(4)	S(21)–Zn(1)–N(23)–N(22)	15,3(3)
S(21)–Zn(1)–N(13)–N(12)	-106,8(3)	S(11)–Zn(1)–N(23)–N(22)	-86,1(3)
S(11)–Zn(1)–N(13)–N(12)	-9,4(3)	N(23)–N(22)–C(21)–N(21)	-176,6(4)
N(13)–N(12)–C(11)–N(11)	-178,7(5)	N(23)–N(22)–C(21)–S(21)	2,9(6)
N(13)–N(12)–C(11)–S(11)	0,1(7)	Zn(1)–S(21)–C(21)–N(21)	-173,2(4)
Zn(1)–S(11)–C(11)–N(11)	172,8(5)	Zn(1)–S(21)–C(21)–N(22)	7,2(5)
Zn(1)–S(11)–C(11)–N(12)	-5,9(5)	N(22)–N(23)–C(22)–C(29)	-2,7(7)
N(12)–N(13)–C(12)–C(19)	-0,9(8)	Zn(1)–N(23)–C(22)–C(29)	-176,6(4)
Zn(1)–N(13)–C(12)–C(19)	173,9(4)	N(22)–N(23)–C(22)–C(23)	-176,4(4)
N(12)–N(13)–C(12)–C(13)	-178,8(4)	Zn(1)–N(23)–C(22)–C(23)	9,7(5)
Zn(1)–N(13)–C(12)–C(13)	-4,0(5)	C(24)–N(24)–C(23)–O(21)	-179,4(4)
Zn(1)–O(11)–C(13)–N(14)	-179,5(4)	C(24)–N(24)–C(23)–C(22)	0,0(5)
Zn(1)–O(11)–C(13)–C(12)	0,0(5)	N(23)–C(22)–C(23)–O(21)	-5,3(7)
C(14)–N(14)–C(13)–O(11)	175,5(5)	C(29)–C(22)–C(23)–O(21)	179,4(4)
C(14)–N(14)–C(13)–C(12)	-4,0(5)	N(23)–C(22)–C(23)–N(24)	175,3(4)
N(13)–C(12)–C(13)–O(11)	2,7(7)	C(29)–C(22)–C(23)–N(24)	-0,1(5)
C(19)–C(12)–C(13)–O(11)	-175,7(4)	C(23)–N(24)–C(24)–C(25)	-179,9(4)
N(13)–C(12)–C(13)–N(14)	-177,8(4)	C(23)–N(24)–C(24)–C(29)	0,1(5)
C(19)–C(12)–C(13)–N(14)	3,8(5)	N(24)–C(24)–C(25)–C(26)	-179,3(4)
C(13)–N(14)–C(14)–C(15)	-177,2(4)	C(29)–C(24)–C(25)–C(26)	0,7(6)
C(13)–N(14)–C(14)–C(19)	2,8(5)	C(24)–C(25)–C(26)–C(27)	0,6(7)
C(19)–C(14)–C(15)–C(16)	-3,4(7)	C(25)–C(26)–C(27)–C(28)	-1,2(8)
N(14)–C(14)–C(15)–C(16)	176,6(4)	C(25)–C(26)–C(27)–F(21)	178,3(4)
C(14)–C(15)–C(16)–C(17)	1,6(7)	F(21)–C(27)–C(28)–C(29)	-179,1(4)
C(15)–C(16)–C(17)–F(11)	-178,8(4)	C(26)–C(27)–C(28)–C(29)	0,4(7)
C(15)–C(16)–C(17)–C(18)	1,1(8)	C(27)–C(28)–C(29)–C(24)	0,9(6)
C(16)–C(17)–C(18)–C(19)	-2,0(7)	C(27)–C(28)–C(29)–C(22)	179,0(4)
F(11)–C(17)–C(18)–C(19)	177,9(4)	C(25)–C(24)–C(29)–C(28)	-1,5(6)
C(17)–C(18)–C(19)–C(14)	0,2(6)	N(24)–C(24)–C(29)–C(28)	178,5(4)
C(17)–C(18)–C(19)–C(12)	-176,0(5)	C(25)–C(24)–C(29)–C(22)	179,9(4)
C(15)–C(14)–C(19)–C(18)	2,5(7)	N(24)–C(24)–C(29)–C(22)	-0,1(4)
N(14)–C(14)–C(19)–C(18)	-177,5(4)	N(23)–C(22)–C(29)–C(28)	7,7(9)
C(15)–C(14)–C(19)–C(12)	179,7(4)	C(23)–C(22)–C(29)–C(28)	-178,2(5)
N(14)–C(14)–C(19)–C(12)	-0,3(5)	N(23)–C(22)–C(29)–C(24)	-174,0(5)
N(13)–C(12)–C(19)–C(18)	-3,4(9)	C(23)–C(22)–C(29)–C(24)	0,1(4)
C(13)–C(12)–C(19)–C(18)	174,6(5)	C(12S)–N(11S)–C(13S)–O(11S)	-174,5(19)
N(13)–C(12)–C(19)–C(14)	179,9(5)	C(11S)–N(11S)–C(13S)–O(11S)	0(3)
C(13)–C(12)–C(19)–C(14)	-2,0(5)	C(22S)–N(21S)–C(23S)–O(21S)	165(4)
C(21)–N(22)–N(23)–C(22)	171,7(4)	C(21S)–N(21S)–C(23S)–O(21S)	-37(5)

(i) $3/4-x$; $1/4+y$; $-3/4-z$; (ii) $-1/4+x$; $3/4-y$; $3/4-z$; (iii) $1-x$; $1/2+y$; z

Tabela 4: Ligações de hidrogênio (Å, °)

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
N(11)–H(11A)···O(11S) ⁱ	0,89(2)	2,13(5)	2,923(12)	148(7)
N(11)–H(11A)···O(21S) ⁱ	0,89(2)	1,96(4)	2,84(3)	168(7)
N(11)–H(11B)···O(11S) ⁱⁱ	0,89(2)	1,90(3)	2,791(15)	178(8)
N(11)–H(11B)···O(21S) ⁱⁱ	0,89(2)	1,98(5)	2,82(4)	159(7)
N(14)–H(14)···S(11) ⁱⁱⁱ	0,874(19)	2,66(4)	3,382(4)	141(5)
N(21)–H(21A)···F(21) ^{iv}	0,88(2)	2,42(3)	3,262(5)	161(6)
N(21)–H(21B)···S(21) ^v	0,89(2)	2,51(3)	3,370(5)	164(6)
N(24)–H(24)···O(21) ^{vi}	0,845(19)	1,89(2)	2,733(4)	174(5)
C(25)–H(25)···O(11) ^{vii}	0,95	2,47	3,355(5)	151,1
C(28)–H(28)···F(21) ^{iv}	0,95	2,47	3,411(5)	168,5
C(11S)–H(11E)···F(11) ^{viii}	0,98	2,31	3,27(2)	165,3
C(21S)–H(21D)···S(21) ^v	0,98	2,71	3,36(4)	156,1
C(21S)–H(21E)···F(11) ^{viii}	0,98	2,67	3,35(4)	127,2
C(22S)–H(22B)···S(21)	0,98	2,94	3,87(4)	158,6

Cód. de simetria: (i) 1/4-x; 1/4+y; -3/4+z; (ii) 1/2-x; -y; -1/2+z; (iii) 3/4+x; 1/4+y; 3/4-z; (iv) 3/4 -x; 1/4+y; 7/5-z; (v) 1/2-x; 1/2-y; 3/2-z; (vi) -1/4+x; 3/4-y; 3/4-z; (vii) 1-x; 1/2-y; z; (viii) x; y; 1+z

Anexo H: Artigo 2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-
hydrazinecarbothioamide, publicado na revista Acta
Crystallographica (2014)

Organic compounds

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-
hydrazinecarbothioamide

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt,^a
Juliano Rosa de Menezes Vicenti,^a Jecika Maciel
Velasques,^a Priscilla Jussiane Zambiasi^b and
Vanessa Carratu Gervini^{a*}

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 08, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, and ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, Campus, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil
Correspondence e-mail: vanessa.gervini@gmail.com

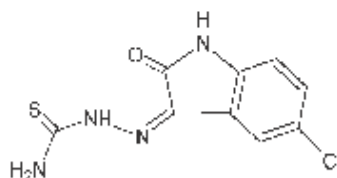
Received 11 November 2013; accepted 9 December 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 173$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$ Å; R factor = 0.029; wR factor = 0.084; data-to-parameter ratio = 15.8.

The title molecule, $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_4\text{OS}$, is almost planar, with an r.m.s. deviation of 0.034 (2) Å for the mean plane through all the non-H atoms. Intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds form $S(6)$ and $S(5)$ ring motifs, respectively. In the crystal, molecules are assembled into inversion dimers through pairs of co-operative $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ interactions. These dimers are connected along the b axis by $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ hydrogen bonds, generating layers parallel to (103). The layers are further connected along the a axis into a three-dimensional network, through weak $\pi-\pi$ stacking interactions [centroid-centroid distance = 3.849 (2) Å].

Related literature

For the synthesis of the title compound, see: Qasem Ali *et al.* (2011). For similar hydrazinecarbothioamide crystal structures, see: Bandeira *et al.* (2013); Ali *et al.* (2012); de Oliveira *et al.* (2012). For the biological activity of satin and derivatives, see: Cerchiaro & Ferreira (2006).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClN}_4\text{OS}$
 $M_r = 254.70$
Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 5.260$ (5) Å
 $b = 15.396$ (10) Å
 $c = 13.215$ (9) Å
 $\beta = 96.53$ (2)°
 $V = 1063.4$ (14) Å³
 $Z = 4$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.54$ mm⁻¹
 $T = 173$ K
1.27 × 0.38 × 0.35 mm

Data collection

Bruker APEXII CCD
diffractometer
Absorption correction: multi-scan
(SADABS; Bruker, 2009)
 $T_{\text{min}} = 0.639$, $T_{\text{max}} = 0.746$
6939 measured reflections
2540 independent reflections
2374 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.014$

Refinement

$R[\sigma^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$
 $wR(F^2) = 0.084$
 $S = 0.81$
2540 reflections
161 parameters
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.52$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.30$ e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N2—H21...O1	0.865 (18)	2.127 (18)	2.783 (2)	132.2 (15)
N4—H41...S1 ⁱ	0.90 (2)	2.47 (2)	3.354 (2)	169.5 (19)
N1—H11...O1 ⁱⁱ	0.88 (2)	1.98 (2)	2.848 (2)	169 (2)
N1—H12...N3	0.88 (3)	2.15 (3)	2.994 (2)	110 (2)
N1—H12...Cl1 ⁱⁱ	0.88 (3)	2.62 (3)	3.342 (2)	139 (2)

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

Data collection: APEX2 (Bruker, 2009); cell refinement: SAINT (Bruker, 2009); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: DIAMOND (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: publCIF (Westrip, 2010).

We gratefully acknowledge Professor Dr. Manfredo Hörner (Federal University of Santa Maria, Brazil) for his help and support with the X-ray measurements. We also acknowledge financial support through the DECIT/SCTIE-MS-CNPq-FAPERGS-Pronem-# 11/2029-1 and PRONEX-CNPq-FAPERGS projects.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: LR2119).

References

- Ali, A. Q., Eltayeb, N. E., Teoh, S. G., Salhin, A. & Fan, H.-K. (2012). *Acta Cryst. E68*, o2868–o2869.
Bandeira, K. C. T., Bresolin, L., Näther, C., Jess, I. & Oliveira, A. B. (2013). *Acta Cryst. E69*, o1251–o1252.
Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Bruker (2009). *APEX2*, *SAINTE* and *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Cerchiaro, G. & Ferreira, A. M. C. (2006). *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 1473–1485.

Anexo I: Artigo 2-(5-Iodo-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide including na unknown solvate, publicado na revista Acta Crystallographica (2014)

organic compounds



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

2-(5-Iodo-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide including an unknown solvate

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt,^a Vanessa Carratu Gervini,^{a*} Juliano Rosa de Menezes Vicenti,^a Jecika Maciel Velasques^a and Priscilla Jussiane Zambiasi^b

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 08, Campus Carminos, 96203-900, Rio Grande, RS, Brazil, and ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, Campus, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

Correspondence e-mail: vanessa.gervini@gmail.com

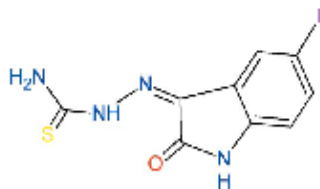
Received 2 May 2014; accepted 11 May 2014

Key indicators: single-crystal X-ray study; T = 100 K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004 \text{ \AA}$; R factor = 0.028; wR factor = 0.062; data-to-parameter ratio = 18.0.

The molecule of the title compound, $\text{C}_9\text{H}_7\text{IN}_4\text{OS}$, is almost planar (r.m.s. deviation = 0.0373 Å). In the molecule, N—H...N and N—H...O hydrogen bonds generate, respectively, *S*(5) and *S*(6) ring motifs. In the crystal, molecules are linked via N—H...O hydrogen bonds, forming chains propagating along [010]. These chains are linked via S...I contacts [3.4915 (16) Å], forming sheets lying parallel to (100). A region of disordered electron density, probably a disordered tetrahydrofuran solvent molecule, was treated using the SQUEEZE routine in PLATON [Spek (2009). *Acta Cryst. D* 65, 148–155]. The formula mass and unit-cell characteristics were not taken into account during refinement.

Related literature

For the synthesis, see: Chiyanzu *et al.* (2003). For applications, see: Silva *et al.* (2001); Chiyanzu *et al.* (2003). For similar structures, see: de Bittencourt *et al.* (2014); Bandeira *et al.* (2013); de Oliveira *et al.* (2012). For S...I interactions, see: Auffinger *et al.* (2004).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_9\text{H}_7\text{IN}_4\text{OS}$	$V = 2518.4 (6) \text{ \AA}^3$
$M_r = 346.15$	$Z = 8$
Monoclinic, $C2/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 33.765 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 2.69 \text{ mm}^{-1}$
$b = 4.4569 (5) \text{ \AA}$	$T = 100 \text{ K}$
$c = 19.977 (3) \text{ \AA}$	$1.15 \times 0.10 \times 0.09 \text{ mm}$
$\beta = 123.100 (4)^\circ$	

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer	18679 measured reflections
Absorption correction: numerical (SADABS; Bruker, 2009)	2892 independent reflections
$T_{\text{min}} = 0.701$, $T_{\text{max}} = 0.777$	2577 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.036$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$	Atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.062$	
$S = 1.05$	
2892 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.50 \text{ e \AA}^{-3}$
161 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.52 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H12...N3	0.85 (4)	2.28 (4)	2.633 (3)	105 (3)
N2—H21...O1	0.83 (4)	2.07 (4)	2.725 (3)	135 (3)
N4—H41...O1 ⁱ	0.77 (3)	2.04 (4)	2.809 (3)	178 (3)
N1—H11...S1 ⁱⁱ	0.79 (3)	2.66 (4)	3.448 (3)	170 (3)

Symmetry codes: (i) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x, -y + 4, -z + 1$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2009); cell refinement: SAINT (Bruker, 2009); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: DIAMOND (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: publCIF (Westrip, 2010) and PLATON (Spek, 2009).

We gratefully acknowledge Professor Dr Manfred Höfner (Federal University of Santa Maria, Brazil) for his help and support with the X-ray measurements. We also acknowledge financial support through the DECIT/SCITE-MS-CNPq-FAPERGS-Pronem-# 11/2029-1 and PRONEX-CNPq-FAPERGS projects.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: BG2528).

References

- Auffinger, P., Hays, F. A., Westhof, E. & Ho, P. S. (2004). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **101**, 16789–16794.
- Bandeira, K. C. T., Bresolin, L., Nitter, C., Jess, I. & Oliveira, A. B. (2013). *Acta Cryst. E* **69**, o1251–o1252.
- Bittencourt, V. C. D. de, Vicenti, J. R. de M., Velasques, J. M., Zambiasi, P. J. & Gervini, V. C. (2014). *Acta Cryst. E* **70**, o64–o65.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2009). *APEX2*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

Anexo J: Artigo Crystal structure of (Z)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide, publicado na revista Acta Crystallographica (2015)



data reports

CRYSTALLOGRAPHIC
COMMUNICATIONS

OPEN ACCESS

ISSN 2056-9890

Crystal structure of (Z)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide

Viviane C. D. Bittencourt,^a Vitor Y. G. Almeida,^a Davi F. Back,^b Vanessa C. Gervini^{a*} and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carriões, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Rosaire s/n, Campus Universitário, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil, and ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon s/n, Campus Universitário, 49100-000 São Cristóvão-SE, Brazil. *Correspondence e-mail: vanessa.gervini@gmail.com

Received 22 April 2015; accepted 3 May 2015

Edited by M. Lopez-Rodríguez, Universidad de La Laguna, Tenerife

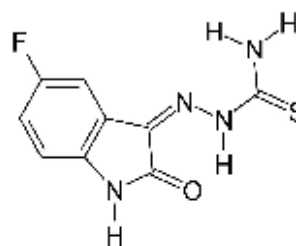
In the title compound, C₇H₇FN₂OS, the molecules are almost planar, with an r.m.s. deviation of 0.047 (3) Å from the mean plane defined by the non-H atoms and a maximum deviation of 0.123 (2) Å for the amine N atom. The torsion angle for the N—N—C—S unit is 176.57 (19)°. In the crystal, molecules are linked into inversion dimers via pairs of N—H...F hydrogen bonds and, additionally, through N—H...O and N—H...S hydrogen bonds, building a two-dimensional hydrogen-bond network parallel to the (10 $\bar{1}$) plane. An intramolecular N—H...O interaction is also observed.

Keywords: crystal structure; thiosemicarbazone derivative; isatin; two-dimensional hydrogen-bonding network; natural product.

CCDC reference: 1062930

1. Related literature

For one of the first reports of the synthesis of thiosemicarbazone derivatives, see Freund & Schander (1902). For the synthesis and crystal structure of a similar compound, namely (Z)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)-N-phenylhydrazinecarbothioamide, see: Ali *et al.* (2012). For a review on hydrogen bonding, see: Steiner (2002).



2. Experimental

2.1. Crystal data

C₇H₇FN₂OS
M_r = 238.25
Monoclinic, P2₁/n
a = 4.7151 (1) Å
b = 15.4517 (4) Å
c = 13.9645 (4) Å
β = 93.921 (2)°
V = 1015.02 (4) Å³
Z = 4
Mo Kα radiation
μ = 0.32 mm⁻¹
T = 293 K
0.44 × 0.16 × 0.11 mm

2.2. Data collection

Bruker X8 Kappa APEXII diffractometer
Absorption correction: numerical (SADABS; Bruker 2009)
T_{min} = 0.954, T_{max} = 0.966
12531 measured reflections
2239 independent reflections
1390 reflections with I > 2σ(I)
R_{int} = 0.064

2.3. Refinement

R[F² > 2σ(F²)] = 0.049
wR(F²) = 0.140
S = 1.01
2239 reflections
145 parameters
H-atom parameters constrained
Δρ_{max} = 0.20 e Å⁻³
Δρ_{min} = -0.29 e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N3—H3...O1	0.86	2.12	2.781 (3)	133
N1—H1...S1 ⁱ	0.86	2.55	3.367 (2)	158
N4—H4A...F1 ⁱⁱ	0.86	2.24	2.936 (3)	140
N4—H4B...O1 ⁱⁱ	0.86	2.03	2.879 (3)	171

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

Data collection: APEX2 (Bruker, 2009); cell refinement: SAINT (Bruker, 2009); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: DIAMOND (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: publCIF (Westrip, 2010).

Acknowledgements

We gratefully thank Professor Dr Manfred Höner (Federal University of Santa Maria, Brazil) for his help and support with the X-ray measurements.

Anexo K: Artigo (3E)-5-Chloro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1H-indol-2(3H)-one, publicado na revista IUCrData (2016)



data reports



IUCrData

EISN 2414-3146

(3E)-5-Chloro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1H-indol-2(3H)-one

Viviane C. D. Bittencourt,^a Roberta M. F. C. Almeida,^a Adailton J. Bortoluzzi,^b Vanessa C. Gervini^{a*} and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carriões, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, 88040-900 Florianópolis-SC, Brazil, and ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon s/n, Campus, 49100-000 São Cristóvão-SE, Brazil. *Correspondence e-mail: vanessa.gervini@gmail.com

Received 5 February 2016

Accepted 12 February 2016

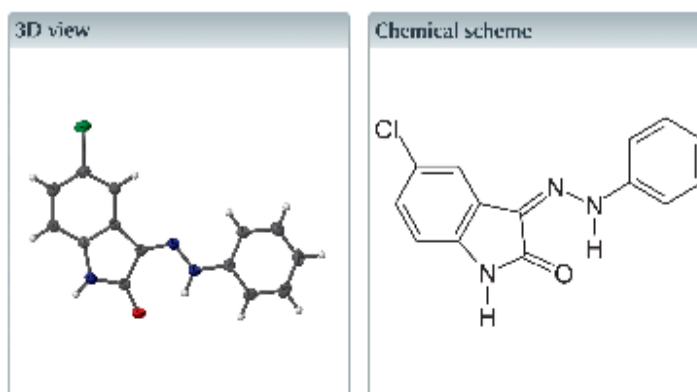
Edited by H. Ishida, Okayama University, Japan

Keywords: crystal structure; chloroisatin derivative; phenylhydrazone derivative; two-dimensional hydrogen-bonded network; *in silico* evaluation.

CCDC reference: 1453122

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

The reaction between 5-chloroisatin and phenylhydrazine yields the title compound, C₁₄H₁₀ClN₃O. The molecular structure deviates slightly from the ideal planarity, with an r.m.s. deviation of 0.1372 (12) Å for the non-H atoms. An N–H···O intramolecular interaction is observed, which supports an *E* conformation with respect to the C=N bond. In the crystal, molecules are linked by a pair of N–H···O interactions into an inversion dimer. The dimers are linked by weak C–H···Cl interactions, forming a tape structure along [101]. The tapes are also linked through a weak π – π interaction [centroid–centroid distance = 3.5773 (8) Å] into a layer parallel to (111). An *in silico* evaluation of the title compound with a topoisomerase enzyme was performed and the global free energy of –26.59 kJ mol^{–1} was found.



Structure description

The chemistry of isatin derivatives covers a wide range of scientific disciplines with special attention to medicinal chemistry (Vine *et al.*, 2013). As part of our ongoing research into isatin derivatives, we report herein the crystal structure of the title compound (common name: 5-chloroisatine-3-phenylhydrazone).

The title molecule is nearly planar, with the r.m.s. deviation for the non-H atoms being 0.1372 (12) Å for atom Cl1 (Fig. 1). In the crystal, molecules are linked by N–H···O and weak C–H···Cl interactions (Table 1) into a hydrogen-bonded tape structure along [101] (Fig. 2). In addition, a weak π – π interaction between the pyrrole and phenyl rings [centroid–centroid distance = 3.5773 (8) Å] connects the tapes, forming a layer parallel to

OPEN ACCESS

Anexo L: Produção durante o período de doutorado

→ Apresentação de trabalho e/ou participação nos seguintes eventos:

- **11ª Mostra da Produção Universitária** - XIV Encontro de Pós-Graduação (Rio Grande, RS) – 2012 = “*Síntese e estudo estrutural do composto aloxan-5-tiossemicarbazona*”;

- **XIX Encontro de Química da Região Sul** (Tubarão, SC) – 2012 = “*Síntese e caracterização espectroscópica do ligante aloxan-5-feniltiossemicarbazona e seu complexo de níquel(II)*”;

- **2º Simpósio Temático do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMG** (Belo Horizonte, MG) – 2013;

- **13ª Mostra da Produção Universitária** - XV Encontro de Pós-Graduação (Rio Grande, RS) – 2013 = “*Aloxan-5-feniltiossemicarbazona e seu complexo de níquel(II): síntese e caracterização espectroscópica*”;

- **XX Encontro de Química da Região Sul** (Lajeado, RS) – 2013 = “*Síntese e caracterização espectroscópica do aloxan-5-feniltiossemicarbazona e seu complexo de cobalto(II)*”;

- **14ª Mostra da Produção Universitária** - XV Encontro de Pós-Graduação (Rio Grande, RS) – 2014 = “*Síntese e caracterização espectroscópica do ligante 5-flúor-isatina-3-tiossemicarbazona e seu complexo de Cu(II)*”;

- **XXI Encontro de Química da Região Sul** (Maringá, PR) – 2014 = “*Síntese e cristalquímica do pré-ligante 5-iodo-isatina-3-tiossemicarbazona*”;

- **XXII Encontro de Química da Região Sul** (Joinville, SC) – 2015 = “*Síntese e cristalquímica do pré-ligante 5-flúor-isatina-3-tiossemicarbazona*”.

→ Participação em banca de defesa de monografia:

“A química forense no ensino médio: desenvolvimento das habilidades de argumentação, e pensamento crítico dos alunos”, de autoria de Bruna Cordeiro da Silva e orientação da Prof. Dra. Vanessa Carratú Gervini - Química Licenciatura, 2013.

→ Co-orientação de trabalho de conclusão de curso:

“Síntese e caracterização espectroscópica de ligantes derivados de isatinas halogenadas-tiossemicarbazonas e seus complexos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II)”, de autoria de Jecika Maciel Velasques e orientação da Prof. Dra. Vanessa Carratú Gervini - Química Bacharelado, 2014.

→ Publicação em revistas científicas:

- Bittencourt, V. C. D., *et al.* 2-(5-Chloro-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E70, o64-o65, 2014;
- Bittencourt, V. C. D., *et al.* 2-(5-Iodo-2-oxoindolin-3-ylidene)-hydrazinecarbothioamide including an unknown solvate. **Acta Crystallographica Section E**, E70, o666-o667, 2014;
- Bittencourt, V. C. D., *et al.* Crystal structure of (*Z*)-2-(5-fluoro-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinecarbothioamide. **Acta Crystallographica Section E**, E71, o383-o384, 2015;
- Bittencourt, V. C. D., *et al.* (3*E*)-5-Chloro-3-(2-phenylhydrazinylidene)-1*H*-indol-2(3*H*)-one. **IUCrData**, 1, x160258, 2016.