

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
AMBIENTAL – PPGQTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO
ALOXAN-5-TIOSSEMICARBAZONA E SEUS COMPLEXOS
DE NÍQUEL(II) E COBALTO(II)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Rio Grande, RS, Brasil

2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ALOXAN-5-TIOSSEMICARBAZONA E SEUS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) E COBALTO(II)

Por

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

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

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

Rio Grande, RS, Brasil

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
AMBIENTAL – PPGQTA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ALOXAN-5-
TIOSSEMICARBAZONA E SEUS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) E COBALTO(II)

Elaborada por

Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Leandro Bresolin – FURG (Presidente)

Prof^a. Dr^a. Sabrina Madruga Nobre – FURG

Prof^a. Dr^a. Mariana Boneberger Behm – UFFS

Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti – FURG

Rio Grande, 09 julho de 2012

*“Dedico à razão da minha vida: minha amada filha **Maria Clara**, por tornar os meus dias mais lindos e perfeitos”.*

*“Dedico ainda, aos meus amados pais, **Wilson** e **Vilma**, por viverem os meus sonhos com todo amor, carinho e dedicação”.*

*“Dedico também, ao meu querido e amado esposo, **Diego**, por toda a amizade, paciência, incentivo e principalmente, por todo o amor que me é dedicado sempre”.*

“À Prof^a. Dr^a. Vanessa Carratú Gervini, por me mostrar o que é ser um MESTRE de verdade”.

AGRADECIMENTOS

À **Deus**, por iluminar e guiar meus passos em todos os momentos de minha vida e por me fazer querer ser sempre, uma pessoa melhor;

Aos meus pais, **Wilson** e **Vilma**, que são a minha base, o meu porto seguro. Pessoas que em determinados momentos abriram mãos dos seus sonhos em virtude dos meus e que sempre sofreram e sorriram juntos comigo. Amo vocês incondicionalmente!

Ao meu amado **Diego**, que sempre me deu força e incentivo para que tudo desse certo, que eu nunca desistisse e que eu fosse sempre em busca dos meus objetivos. Por ter toda a paciência e carinho do mundo e por entender os meus motivos de ausência. Muito obrigada por fazeres parte da minha vida... Te amo muito!!

À minha querida orientadora, **Profª. Drª. Vanessa Carratú Gervini**, por toda ajuda que me foi dada, os muitos ensinamentos e por acreditar que eu conseguiria. Muito obrigada por tudo!

Ao **Prof. Dr. Leandro Bresolin**, pela ajuda e pelas muitas dúvidas sanadas ao longo desse processo;

Ao **Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira** pelas essenciais contribuições acerca deste trabalho;

Ao **Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky** e à **Profª. Drª. Sabrina Madruga Nobre**, pelo apoio ao longo do trabalho;

Ao **Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti**, pela paciência e ajuda ao longo desse trabalho. Minhas estruturas cristalinas agradecem!

À **Profª. Drª. Mariana Boneberger Behm**, por ter aceitado participar da minha banca e pelas suas contribuições acerca do trabalho;

À minha mais que amiga **Carol Ruas**, que graças à FURG, eu tive a sorte e o privilégio de conhecer. Obrigada amiga, por compartilhar todos os momentos mais importantes da minha vida, por teres feito parte de muitos deles e por ter me ensinado o real sentido da palavra AMIZADE;

Aos grandes amigos, **Thiago D'Ávila** e **Rafael Giennes Ramos**, pelo companheirismo, amizade e claro, às muitas “terapias em grupo”;

Aos queridos IC's que me acompanharam diretamente nesse processo: **Bruna Cordeiro**, **Jecika Velasques**, **Cândido Marzo Acosta** e **Mona Bastos**, por terem abraçado a causa comigo e por terem sido “os meus braços direitos”. Obrigada por tudo pessoal, vocês foram simplesmente demais!

Aos queridos amigos e colegas do LCSl, **Daniel da Costa**, **Valéria Cavalheiro**, **Bruna Lisboa**, **Mônika Heinemann**, **Jean Lucas Arias**, **Maurício Hilgeman** e principalmente **Katlen Crhistian Bandeira**, pelas risadas, as conversas no sol, as confraternizações, as dúvidas esclarecidas, as ajudas compartilhadas. Obrigada por terem feito parte desse momento tão importante em minha vida. Adorei conhecer cada um de vocês!

Aos **professores** do PPGQTA, pelos ensinamentos compartilhados;

Ao secretário do PPGQTA, **Diego Goulart**, pelas ajudas que me foram dadas ao longo desse período;

À **UFSM**, pela análise de raios-X em monocristal;

À **UFRGS**, pela análise elementar;

À **CAPES** e ao **REUNI** pelo auxílio financeiro;

Por fim e mais importante, à minha amada filha **Maria Clara**, que foi a razão pela qual busquei chegar até aqui. Obrigada meu amor, simplesmente pelo fato de existires e fazer cada um dos meus dias serem únicos e mágicos. Obrigada por cada sorriso, por cada gesto e por ter me feito uma pessoa mais feliz, completa e realizada. Te amo mais do que tudo nessa vida princesa!

À todos, o meu sincero **MUITO OBRIGADA!!!**

*"Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis."*

Bertolt Brecht

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO ALOXAN-5-TIOSSEMICARBAZONA E SEUS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) E COBALTO(II)

Autora: Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

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

Rio Grande, 09 de julho de 2012

O presente trabalho apresenta a determinação da estrutura cristalina do composto aloxan-5-tiossemicarbazona, sendo que o mesmo foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de ^1H e difração de raios X em monocristal. O composto aloxan-5-tiossemicarbazona cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,0556$ e $wR_2=0,1157$ e para todos os dados $R_1=0,1436$ e $wR_2=0,1512$. A cela elementar da estrutura cristalina do composto aloxan-5-tiossemicarbazona é formada pelo arranjo de quatro moléculas do composto ($Z=4$), com a presença de extensas ligações de hidrogênio intermoleculares que se dão via $\text{N-H}\cdots\text{O}$ e $\text{N-H}\cdots\text{S}$, havendo a formação de uma rede tridimensional, bem como uma ligação intramolecular via $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Além disso, apresenta-se a síntese dos complexos bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II) e bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II), onde ambos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia na região do ultravioleta-visível. De acordo com os dados espectroscópicos, para o complexo de níquel(II) o composto aloxan-5-tiossemicarbazona atua de forma bidentada, coordenando-se ao centro metálico através dos sítios doadores N e O, onde sugere-se que o complexo apresente uma geometria quadrado-planar. Já para o complexo de cobalto(II), o composto aloxan-5-tiossemicarbazona atua como um quelante tridentado N,O,S-doador, sugerindo assim, que o complexo apresente uma geometria octaédrica.

Palavras chaves: tiossemicarbazona; ligações de hidrogênio; complexos.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE ALLOXAN-5-THIOSEMICARBAZONE AND ITS COMPLEXES OF NICKEL(II) AND COBALT(II)

Author: Viviane Conceição Duarte de Bittencourt

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

Rio Grande, July 09, 2012.

The present work shows the determination of crystal structure of the alloxan-5-thiosemicarbazone complex, which was characterized by spectroscopy in the infrared region, spectroscopy in the visible ultraviolet region, nuclear magnetic resonance of ^1H and diffraction of X-rays in monocrystal. Alloxan-5-thiosemicarbazone crystallizes in the monoclinic system belongs to the space group $P2_1/n$, with final rates of disagreement of the data $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0.0556$ and $wR_2 = 0.1157$ and for all data $R_1 = 0.1436$ and $wR_2 = 0.1512$. The unit cell of the crystal structure of the compound alloxan-5-thiosemicarbazone is formed by arranging four molecules of the compound ($Z=4$), with the presence of extensive intermolecular hydrogen bonds that take place through $\text{N-H}\cdots\text{O}$ and $\text{N-H}\cdots\text{S}$, with the formation of a three-dimensional network, as well as an intramolecular bond via $\text{N-H}\cdots\text{O}$. In addition, the synthesis of the alloxan-5-bis-thiosemicarbazone complexes of nickel(II) and cobalt(II) are presented, where both were characterized by infrared spectroscopy and the ultraviolet-visible spectroscopy. According to the spectroscopic data, the compound alloxan-5-thiosemicarbazone operates in a bidentate form for the nickel(II) complex, coordinating itself to the metal center through of the N and O donor sites, where it is suggested that the complex present a square-planar geometry. As for the cobalt(II) complex, the alloxan-5-thiosemicarbazone acts as a tridentate chelator N,O,S-donor, thus suggesting that the complex present an octahedral geometry.

Keywords: thiosemicarbazone; hydrogen bonds; complexes.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$a b c$ – eixos cristalográficos

$\alpha \beta \gamma$ – ângulos cristalográficos

DMSO- d^6 – dimetilsulfóxido deuterado

ppm – partes por milhão

Py – piridina

R_1 – índice de discordância

wR – índice de discordância ponderado

rms – desvio médio quadrático

TCML – transferência de carga metal ligante

Z – número de fórmulas elementares por cela

Å – ângstrom

° – graus

ϵ – coeficiente de absorvidade molar

δ – deformação angular

ν – estiramento

λ – comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação genérica de uma tiossemicarbazona.....	22
Figura 2: Modos de coordenação das tiossemicarbazonas (a) forma protonada (b) forma desprotonada.....	24
Figura 3: Fórmula estrutural genérica das tiossemicarbazonas.	26
Figura 4: Arranjos estruturais das tiossemicarbazonas.	27
Figura 5: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas.	28
Figura 6: Complexação de uma tiossemicarbazona através da dissociação do próton ácido.	28
Figura 7: Fórmula estrutural do aloxan (2,4,5,6-tetraoxipirimidina ou 5,6-dioxiuracil).	29
Figura 8: Estrutura cristalina do aloxan (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).	30
Figura 9: Representação das (a) ligações de hidrogênio bifurcadas e (b) interações C=O...C=O (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).....	31
Figura 10: Estrutura cristalina do composto pirimidina-2,4,5,6(1H,3H)-tetrona-5-oxima (Nichol, G. S e Clegg, W., 2005).	32
Figura 11: Ligações de hidrogênio bifurcadas entre a molécula de metanol e pirimidina-2,4,5,6(1H,3H)-tetrona-5-oxima (Nichol, G. S e Clegg, W., 2005).	32
Figura 12: Estrutura cristalina da isatina-3-(N ⁴ -benziltiossemicarbazona) formada por ligações de hidrogênio intermoleculares, código de simetria: (i) = 4-x, 1-y, 1-z (Fonseca, A. S., et al., 2010).	33
Figura 13: Representação das ligações de hidrogênio formadas na estrutura cristalina do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, códigos de simetria: (i) = x-1/2, -y-1/2, z-1/2 (ii) = x+1/2, -y-1/2, z+1/2 (Pederzolli, F.R. S. et al., 2011).	34
Figura 14: Representação da estrutura cristalina do composto 5-nitroisatina-3-tiossemicarbazona formada por ligações de hidrogênio, códigos de simetria: (i) = -x-1, y-1/2, -z+1/2 (ii) = -x+1, -y, -z+1 (iii) -x-1, y+1/2, -z+1/2 (Bandeira, K. C. T. et al., 2011).	35
Figura 15: Estrutura cristalina (a) 3-formilpiridina-tiossemicarbazona e (b) 4-formilpiridina-tiossemicarbazona (Mendes, I.C., et al., 2001).	36
Figura 16: Estrutura cristalina (a) 3-acetilpiridina-tiossemicarbazona e (b) 4-acetilpiridina-tiossemicarbazona (Mendes, I.C., et al., 2001).	36
Figura 17: Estrutura do composto derivado de 4-(metiltio)benzaldeído-tiossemicarbazona, que apresenta um substituinte fenila na fração tiossemicarbazona (HL ³) (Núñez-Montenegro, A. et al., 2011).	37

Figura 18: Estrutura cristalina do composto 1-(1H-benzoimidazol-2-il)-etanona-tiossemicarbazona (Poyraz, M, et al., 2008).	38
Figura 19: Estrutura cristalina de 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona (West, D. X. e Bain, G. A., 1996).	39
Figura 20: Estrutura cristalina de 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona (West, D. X. e Bain, G. A., 1996).	39
Figura 21: Estrutura cristalina de 2-acetilpiridina-N4-1-(4-fluorofenil)piperazinil-tiossemicarbazona (Stanojkovic, T. P., et al., 2010).	40
Figura 22: Empacotamento cristalino de 2-acetilpiridina-N4-1-(4-fluorofenil)piperazinil-tiossemicarbazona formado pela presença de ligações de hidrogênios (Stanojkovic, T. P., et al., 2010).	41
Figura 23: Estrutura cristalina de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona (Hao, Y. M., 2010).	41
Figura 24: Representação da estrutura cristalina do composto 4-hidroxi-4-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona formada por ligações de hidrogênio intermoleculares, códigos de simetria: (i) = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ (ii) = $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ (iii) = $-x+2, -y, -z$ (Hao, Y. M., 2010).	42
Figura 25: Estrutura cristalina de 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído-tiossemicarbazona, códigos de simetria: (i) = $x+1/2, -y+5/2, z+1/2$ (ii) = $-x+1, -y+3, -z+1$ (iii) = $-x+3/2, y+3/2, -z+1/2$ (iv) = $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ (Alhadi, A. A., et al. 2008).	43
Figura 26: Estrutura cristalina de (Z)-4-hexil-1-(5-nitro-2-oxo-2,3-dihidro-1H-indol-3-ilideno)tiossemicarbazida, (Pervez, H. et al., 2009).	44
Figura 27: Dímeros formados pelas ligações de hidrogênio na estrutura cristalina de (Z)-4-hexil-1-5-nitro-2-oxo-2,3-dihidro-1H-indol-3-ilideno)tiossemicarbazida, códigos de simetria: (i) = $-x+2, -y-1, -z$ (ii) = $-x+1, -y+1, -z$. (Pervez, H. et al., 2009).	44
Figura 28: Tipos de ligações de hidrogênio (a) linear; (b) doador bifurcado com dois receptores (c) receptor bifurcado com dois doadores e (d) doador trifurcado com três receptores.	45
Figura 29: Espectro de infravermelho obtido para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.	54
Figura 30: Esquema de numeração para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.	55
Figura 31: Espectro de infravermelho do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II).	57
Figura 32: Estrutura sugerida para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II).	59
Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).	60

Figura 34: Estrutura sugerida para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).....	62
Figura 35: Espectro na região do ultravioleta-visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	63
Figura 36: Espectro na região do ultravioleta-visível do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de cobalto(II).	65
Figura 37: Espectro de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de níquel(II).....	66
Figura 38: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	68
Figura 39: Esquema de numeração para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	69
Figura 40: Representação estrutural da unidade assimétrica do composto aloxan-5-tiossemicarbazona com elipsóides térmicas com um nível de probabilidade de 40%.	72
Figura 41: Desvio médio quadrático (rms) para o fragmento referente ao aloxan.	74
Figura 42: Desvio médio quadrático (rms) para o fragmento referente à fração tiossemicarbazona.....	74
Figura 43: Estrutura cristalina/molecular do aloxan-5-tiossemicarbazona, evidenciando a formação de uma rede tridimensional.....	75
Figura 44: Representação das interações intra e intermoleculares formadas no composto aloxan-5-tiossemicarbazona vista na direção cristalográfica [010]......	76
Figura 45: Representação das interações intermoleculares $\text{N}(5)\text{-H}(5\text{A})\cdots\text{O}(2)$, códigos de simetria: $x+1/2,-y+1/2,z+1/2$ e $\text{N}(2)\text{-H}(2)\cdots\text{O}(3)$, códigos de simetria: $-x+1,-y,-z+2$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	77
Figura 46: Representação das interações intermoleculares $\text{N}(5)\text{-H}(5\text{B})\cdots\text{O}(1)$, códigos de simetria: $x+1/2,-y+3/2,z+1/2$ e $\text{N}(1)\text{-H}(1)\cdots\text{O}(3)$, códigos de simetria: $x-1/2,-y+1/2,z-1/2$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	78
Figura 47: Representação das interações intermoleculares $\text{N}(1)\text{-H}(1)\cdots\text{S}(1)$, códigos de simetria: $-x,-y+1,-z+2$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	79
Figura 48: Representação da interação intramolecular $\text{N}(4)\text{-H}(4)\cdots\text{O}(1)$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.	80

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Mecanismo de formação de tiossemicarbazonas.	22
Esquema 2: Síntese do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.	49
Esquema 3: Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II).	50
Esquema 4: Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona	56
Tabela 2: Comparação das bandas do espectro de infravermelho do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de níquel(II)	58
Tabela 3: Comparação das bandas do espectro de infravermelho do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de cobalto(II)	61
Tabela 4: Comparação de dados do espectro de ultravioleta visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e dados da literatura.....	64
Tabela 5: Comparação de dados do espectro de ultravioleta visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e o complexo de cobalto(II)	66
Tabela 6: Comparação dos dados de RMN obtidos para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona deste trabalho e dados da literatura	70
Tabela 7: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto aloxan-5-tiossemicarbazona	71
Tabela 8: Comprimentos de ligação (Å) selecionados para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	73
Tabela 9: Ângulos de ligação (°) selecionados para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona	73
Tabela 10: Ligações de hidrogênio (Å e °) para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Desvios padrão entre parênteses.	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	25
3. REFERENCIAL TEÓRICO	26
3.1. Tiossemicarbazonas.....	26
3.2. Aloxan e compostos derivados.....	29
3.3. Tiossemicarbazonas e compostos derivados	33
3.4. Ligações de Hidrogênio.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. Reagentes.....	46
4.2. Solventes	46
4.3. Ponto de Fusão.....	46
4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho	47
4.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível	47
4.6. Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H	47
4.6. Análise Elementar (CHN)	47
4.7. Difração de Raios X em Monocristais.....	47
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	49
5.1. Síntese do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	49
5.2. Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)	50
5.3. Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).....	51
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.1. Espectroscopia na região do infravermelho.....	53
6.1.1. Análise de espectroscopia na região do infravermelho para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	53
6.1.2. Análise de espectroscopia na região do infravermelho do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)	57
6.1.3. Análise de espectroscopia na região do infravermelho para o complexo aloxan-5-tiossemicarbazona de cobalto(II)	59

6.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível	62
6.2.1. Análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	62
6.2.2. Análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo bisaloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).....	64
6.2.3. Análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo bisaloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)	66
6.3. Ressonância magnética nuclear de ^1H	67
6.3.1. Análise de ressonância magnética nuclear de ^1H para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	67
6.4. Difração de raios-X em monocristal.....	70
6.4.1. Análise de difração de raios X em monocristal para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	70
7. CONCLUSÕES	82
7.1. Perspectivas futuras.....	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
ANEXOS	89
Anexo 1: Tabelas cristalográficas do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.....	90
Anexo 2: 1-(2,4,6-trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)-thiosemicarbazide	98

1. INTRODUÇÃO

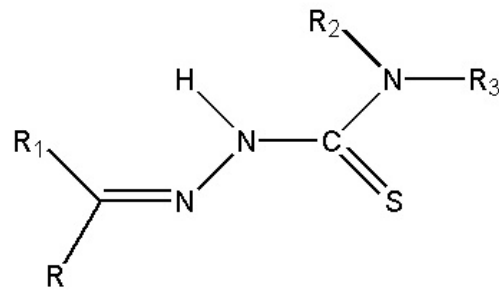
A Química Inorgânica, ao contrário das outras áreas na história da Química, somente ganhou definição como tal há pouco mais de um século, como sendo a química voltada para a crescente classe de compostos não-orgânicos. Alfred Werner (1816-1919) foi o primeiro a questionar a validade das teorias e modelos aceitos na Química Orgânica, estruturando a nova Química Inorgânica em termos dos conceitos de coordenação e de estereoquímica (Toma, H. E., et al., 2002).

A química de coordenação se aplica a todos os compostos que encerram núcleos metálicos em seu interior. Portanto, qualquer composto que contenha elementos metálicos em sua estrutura se enquadra na química de coordenação, mesmo que tenha função em catálise, conotações biológicas ou interesse na área de materiais (Toma, H. E., et al., 2002).

No contexto da química de coordenação dos metais, o termo complexo significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes. Um ligante é um íon ou molécula que pode ter existência independente. Por sua vez, o termo composto de coordenação designa um complexo neutro ou um composto iônico no qual pelo menos um dos íons é um complexo (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

Sendo assim, um complexo é a combinação de um ácido de Lewis (átomo metálico central) com várias bases de Lewis (ligantes). O átomo da base de Lewis que forma a ligação com o átomo central é chamado de átomo doador, porque é ele que doa os elétrons usados para formar a ligação. Já o átomo ou íon metálico, o ácido de Lewis do complexo, é o átomo receptor (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

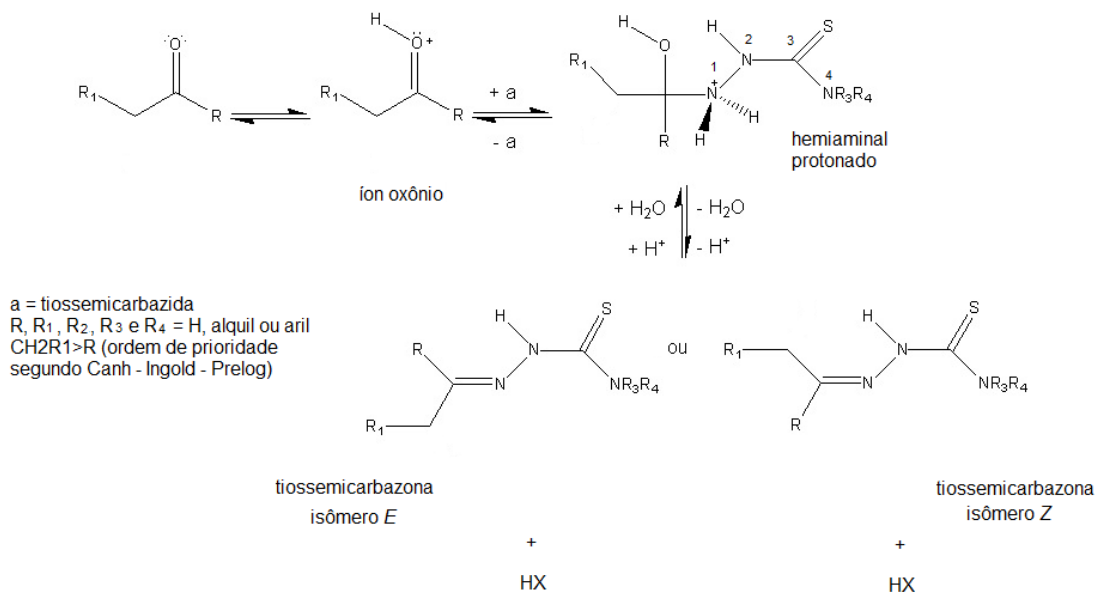
Com base na química de coordenação, este trabalho está focado na síntese e estudo de um ligante derivado de tiossemicarbazona (**Figura 1**), uma vez que as tiossemicarbazonas são estabelecidas como uma importante classe de ligantes com enxofre como doadores de elétrons, em particular, para íons metálicos de transição, devido à sua capacidade de complexação e extensa atividade biológica (Priyarega, S. et al., 2011).



R, R₁, R₂, R₃ = H, grupos alquila ou arila

Figura 1: Representação genérica de uma tiossemicarbazona (adaptado de Beraldo, H., 2004).

As tiossemicarbazonas podem ser formadas através da obtenção direta, pela reação quimiosseletiva de aldeídos e/ou cetonas com as tiossemicarbazidas como mostra o **Esquema 1**. O mecanismo reacional é semelhante ao de formação de iminas. Inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila para formar o intermediário íon oxônio, seguida de ataque nucleofílico do nitrogênio N-1 da tiossemicarbazida para formar o intermediário hemiaminal protonado. Este perde uma molécula de água e, após neutralização, forma-se a tiossemicarbazona (Tenório, R. P. et al., 2005).



Esquema 1: Mecanismo de formação de tiossemicarbazonas (adaptado de Tenório, R. P. et al., 2005).

As tiossemicarbazonas constantemente atraem o interesse de químicos e farmacêuticos por causa das conhecidas e notáveis propriedades biológicas e farmacológicas e é por isso, que há um aumento sensível no número de estudos de atividade antibacteriana, antifúngica, antiviral (Núñez-Montenegro, A., et al., 2011), anticancerígena e há um número de avaliações de ensaios clínicos contra tumores malignos, incluindo leucemia (Hall, M. D., et al., 2011).

Essas atividades biológicas, frequentemente mostram uma forte dependência dos substituintes estruturais das tiossemicarbazonas. Pequenas modificações nas frações tiossemicarbazonas podem levar a mudanças significativas na ação biológica. Além disso, complexos metálicos de tiossemicarbazonas podem exibir atividades biológicas que diferem do pró-ligante livre (Li, M. X., et al., 2010).

O mecanismo de ação das tiossemicarbazonas é devido à sua capacidade de inibir a biossíntese de 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).

Algumas modificações estruturais das tiossemicarbazonas têm sido estudadas a fim de se encontrar novos compostos, sendo que as relações entre atividade biológica e formação de quelatos são evidentes em muitos casos. Esses ligantes são muito versáteis, pois possuem diferentes modos de coordenação, podendo então, se coordenarem ao íon metálico central de forma neutra ou até mesmo aniônica (Núñez-Montenegro, A., et al., 2011).

Os derivados de tiossemicarbazonas são ótimos ligantes frente a metais de transição devido ao comportamento ácido do grupo NH imínico, que uma vez desprotonado provoca a deslocalização de carga ao longo da cadeia originando um ligante aniônico (Fonseca, A. S., et al., 2010). Na forma neutra, as tiossemicarbazonas se ligam a um metal na conformação *E*, geralmente via um átomo doador S [**Figura 2(a)**] e após a desprotonação do hidrogênio hidrazínico do átomo N2, as tiossemicarbazonas mudam para a forma *Z* e se ligam ao metal de modo quelante em N3,S [**Figura 2(b)**] (Lobana, T. S., et al., 2006).

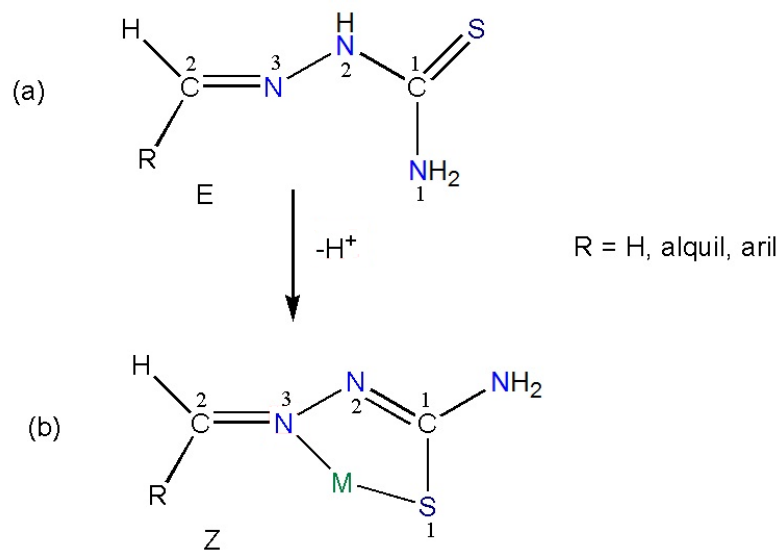


Figura 2: Modos de coordenação das tiossemicarbazonas (a) forma protonada (b) forma desprotonada (adaptado de Lobana, T. S., et al., 2006).

Compostos do tipo tiossemicarbazona são conhecidos como NS doadores, podendo, no entanto, atuar de forma monodentada ou até mesmo tridentada. A coordenação através do nitrogênio imínico e do átomo de enxofre, forma anéis quelatos de cinco membros. Já a coordenação através do enxofre e nitrogênio azometínico forma anéis quelatos de quatro membros (Prabhakaran, R. et al., 2008).

Ligantes tiossemicarbazonas têm possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio formando assim, estruturas supramoleculares. Os fatores que influenciam a formação de cadeias de moléculas ainda não são bem compreendidos. No entanto, a proporção do metal é importante na construção de novos arranjos, bem como a natureza dos íons metálicos podem também, influenciar na formação dessas estruturas supramoleculares (Lopez-Torres, E. et al., 2004).

Tendo em vista as diversas potencialidades das tiossemicarbazonas, sendo estas químicas, biológicas e estruturais, o presente trabalho apresenta uma discussão da química estrutural de um composto derivado de tiossemicarbazona. Essa discussão está baseada na caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e difração de raios X em monocristal. Além disso, apresenta-se a discussão espectroscópica de complexos envolvendo o composto discutido e os metais de níquel(II) e cobalto(II).

2. OBJETIVOS

Diante da importância do estudo das tiossemicarbazonas, este trabalho está focado na síntese e caracterização do composto aloxan-5-tiossemicarbazona, tendo como objetivo geral a elucidação estrutural do mesmo, por difração de raios X, bem como a obtenção e caracterização espectroscópica de dois complexos, de níquel(II) e de cobalto(II).

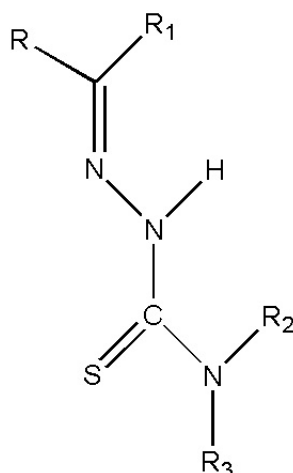
Sendo assim, destacam-se como objetivos específicos:

- I. Síntese de um composto derivado de tiossemicarbazona, cuja síntese foi adaptada da literatura;
- II. Caracterização espectroscópica nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível do composto sintetizado, bem como análise de ressonância magnética nuclear de ^1H ;
- III. Obtenção de monocristais aptos à difração de raios X a fim de elucidar a estrutura cristalina do composto tiossemicarbazona sintetizado;
- IV. Avaliação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na estrutura elucidada por difração de raios X;
- V. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de níquel(II) e cobalto(II) com o composto aloxan-5-tiossemicarbazona;
- VI. Contribuir para a expansão do banco de dados de estruturas cristalinas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas (**Figura 3**) são compostos, geralmente obtidos pela reação de condensação quimiosseletiva de tiossemicarbazidas com aldeídos e/ou cetonas, e recebem a denominação da classe tiossemicarbazona após o nome do respectivo aldeído ou cetona condensado. São conhecidas também, pelas suas excelentes propriedades para formarem complexos metálicos, comportando-se como agentes quelantes (Tenório, R. P. et al., 2005).

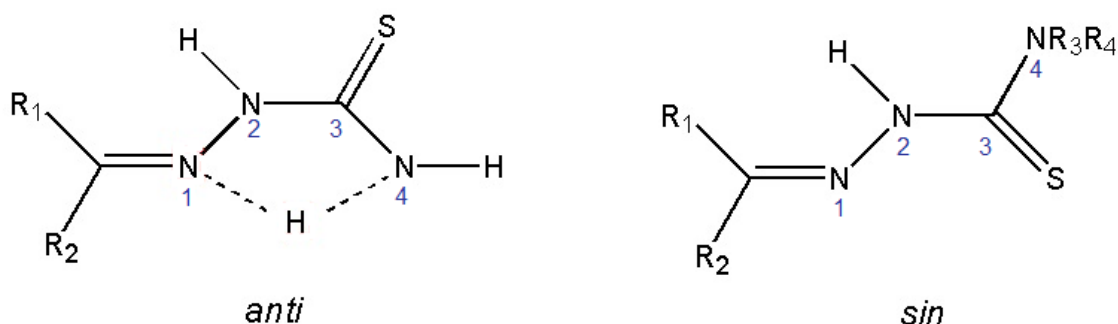


R, R₁, R₂, R₃ = H, grupos alquila ou arila

Figura 3: Fórmula estrutural genérica das tiossemicarbazonas (adaptado de Tenório, R. P., et al., 2005).

Do ponto de vista sintético, apresentam como característica principal sua versatilidade de obtenção, assim como sua vasta aplicação como intermediários de muitos grupos de moléculas importantes. Em geral, estas moléculas apresentam baixo custo de síntese, além de grande economia de átomos, uma vez que, com exceção da água que é liberada na sua síntese, todos os outros átomos dos compostos reagentes estarão presentes na molécula final (Tenório, R. P. et al., 2005).

As tiossemicarbazonas não substituídas na posição N-4 apresentam estrutura aproximadamente planar, com o átomo de enxofre em posição *anti* em relação ao átomo de nitrogênio da função imina (**Figura 4**). Possivelmente o fator mais importante é que o átomo de enxofre em posição *anti*, possibilita a ocorrência de ligação de hidrogênio intramolecular entre o nitrogênio da imina e os hidrogênios da tioamida. Por outro lado, este arranjo estrutural muda significativamente se forem adicionados grupos substituintes na posição N-4, favorecendo a conformação *sin* entre o átomo de nitrogênio da imina e o átomo de enxofre (**Figura 4**) (Tenório, R. P. et al., 2005).



R₁, R₂, R₃ e R₄ = H, alquil ou aril

Figura 4: Arranjos estruturais das tiossemicarbazonas (adaptado de Tenório, R. P. et al., 2005).

A influência nos comprimentos de ligação devido à deslocalização dos elétrons π nas tiossemicarbazonas se acentua quando há grupos aromáticos ligados ao carbono da imina. Devido a esta deslocalização eletrônica, as tiossemicarbazonas podem coexistir na forma tiona ou tiol em equilíbrio tautomérico, como mostra a **Figura 5** (Tenório, R. P. et al., 2005).

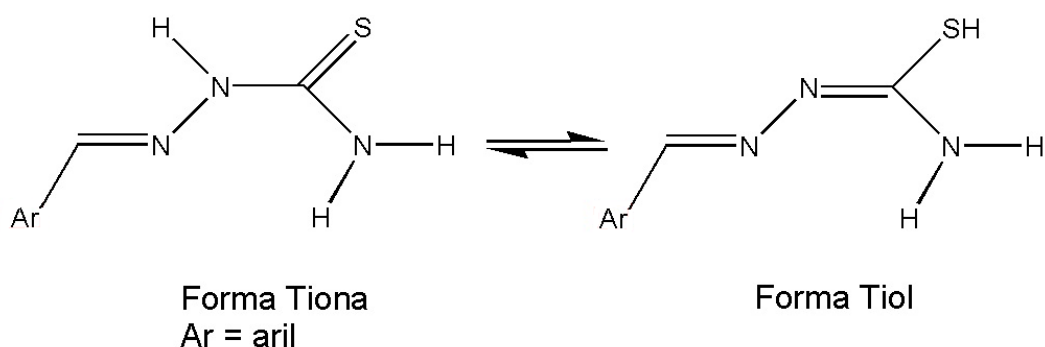


Figura 5: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (adaptado de Tenório, R. P. et al., 2005).

No estado sólido, as tiossemicarbazonas existem na forma tiona. Já em solução, são conhecidas por tautomerizar na forma tiol. Ao ocorrer a complexação, esta geralmente ocorre através da dissociação do próton ácido, resultando na formação de um anel quelato de cinco membros (**Figura 6**) (Pal, I., Basuli, F. e Bhattacharya, S., 2002).

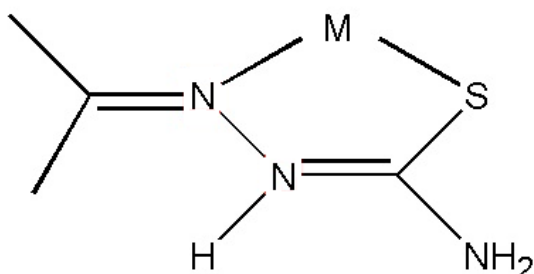


Figura 6: Complexação de uma tiossemicarbazona através da dissociação do próton ácido (adaptado de Pal, I., Basuli, F. e Bhattacharya, S., 2002).

As tiossemicarbazonas apresentam um amplo perfil farmacológico e constituem uma importante classe de compostos, cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na Química Medicinal e, particularmente, na Química Medicinal Inorgânica. Dentre as atividades biológicas apresentadas pelas tiossemicarbazonas, destacam-se: agentes antitumorais, antivirais, antifúngicos,

antibacterianos e antimaláricos. No entanto, a atividade antitumoral tem sido a mais estudada (Beraldo, H., 2004).

Apesar da ampla versatilidade farmacológica desses compostos, especificidades estruturais podem levar à manifestação de atividades específicas. Para os complexos metálicos, em alguns casos é possível modular a atividade através do desenho do ligante ou através da escolha do metal. (Beraldo, H., 2004).

3.2. Aloxan e compostos derivados

O aloxan (2,4,5,6-tetraoxipirimidina; 5,6-dioxiuracil) (**Figura 7**) é uma substância hidrofílica e instável, onde sua meia vida em pH neutro a 37°C é de aproximadamente 2 minutos, ocorrendo um aumento da estabilidade em baixas temperaturas. O nome aloxan deve-se ao fato de sua síntese ocorrer através da oxidação do ácido úrico (Bairros, A. V., 2009).

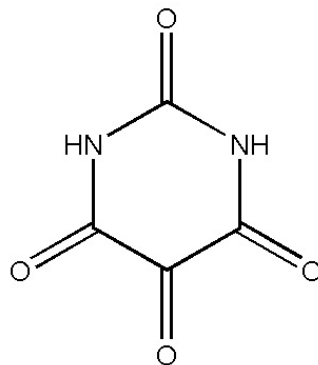


Figura 7: Fórmula estrutural do aloxan (2,4,5,6-tetraoxipirimidina ou 5,6-dioxiuracil).

As propriedades diabetogênicas do aloxan vêm sendo estudadas de tal forma que o mesmo, tem sido utilizado como indutor do Diabetes Mellitus do tipo 1, pois apesar de sua instabilidade, seu tempo de decomposição é o suficiente para afetar o pâncreas e promover seus efeitos deletérios (Bairros, A. V., 2009).

Para causar a diabetes, o aloxan é usado com o intuito de destruir as células beta do pâncreas, sendo que estas são responsáveis pela produção de insulina no organismo. Dessa forma, com a destruição das células beta e com a posterior incidência da diabetes, pode-se então, estudar tratamentos contra a doença. No

entanto, esse composto é sintetizado em laboratório, não tendo nenhum outro aplicativo comercial, além de estudos e pesquisa médica (Schwarcz, J., 2003).

A estrutura cristalina do aloxan (**Figura 8**) reúne duas moléculas por célula unitária ($Z=2$) e foi publicada por Bolton, W. em 1964, porém foi levantado haver um problema na estrutura, uma vez que, embora haja quatro grupos C=O e dois grupos N-H por molécula, não há presença de ligações de hidrogênio convencionais (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).

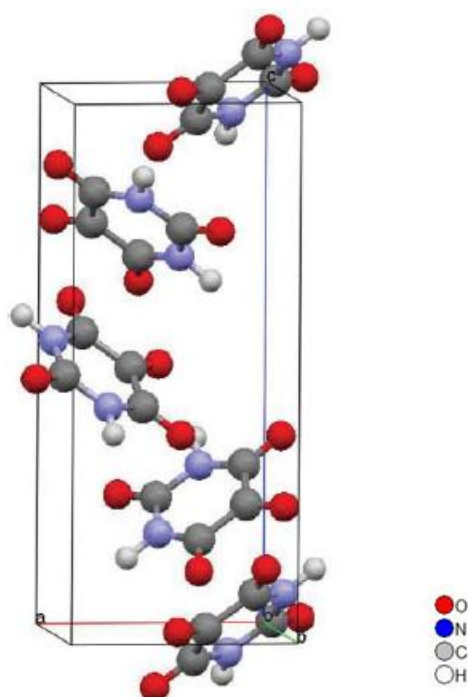


Figura 8: Estrutura cristalina do aloxan (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).

No entanto, com alguns estudos posteriores, observaram-se a presença de fracas interações de hidrogênio bifurcadas, envolvendo distâncias H...O (2,32 e 2,35 Å), como pode ser visto na **Figura 9(a)**. Além disso, a alta estabilidade da estrutura cristalina do aloxan se deve às forças de atração entre os átomos dos grupos carbonila (C=O...C=O) entre moléculas vizinhas [**Figura 9(b)**] (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).

Como pode ser visto na **Figura 9**, cada molécula no cristal está envolvida em interação com quatro outras moléculas de simetria equivalentes. A **Figura 9(a)** é convencionalmente descrita como envolvendo ligações de hidrogênios bifurcadas

N-H...O. Já na **Figura 9(b)**, mostra as interações de dipolo C=O...C=O (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).

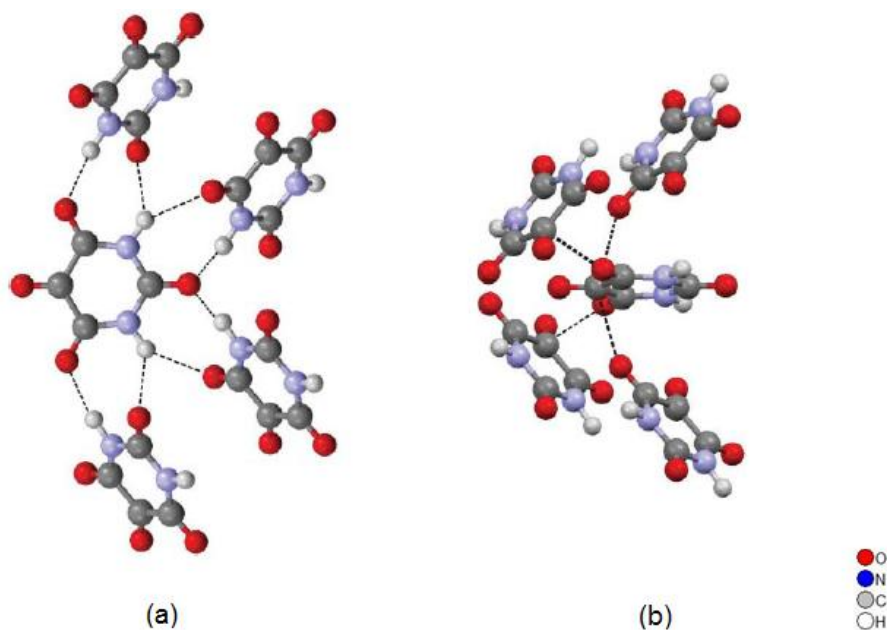


Figura 9: Representação das (a) ligações de hidrogênio bifurcadas e (b) interações C=O...C=O (Dunitz, J. D. e Schweizer, W. B., 2007).

O composto sintetizado no presente trabalho já teve sua atividade biológica estudada e patenteada por Douros, J. D. e Kerst, A. F. em 1973. Sendo assim, o composto aloxan-5-tiossemicarbazona pode ser usado para inibir e/ou prevenir o crescimento de bactérias ou fungos indesejáveis. Esta invenção está particularmente relacionada com as propriedades bacteriostática e bactericida do composto aloxan-5-tiossemicarbazona contra espécies de *Erwinia*, *Estafilococos* e *Salmonela* (Douros, J. D. e Kerst, A. F., Patented Nov. 20, 1973).

O composto pirimidina-2,4,5,6(1H,3H)-tetrona-5-oxima ou aloxan-5-oxima teve sua estrutura determinada por difração de raios X em monocristal por Nichol, G. S e Clegg, W. em 2005, como mostra a **Figura 10**.

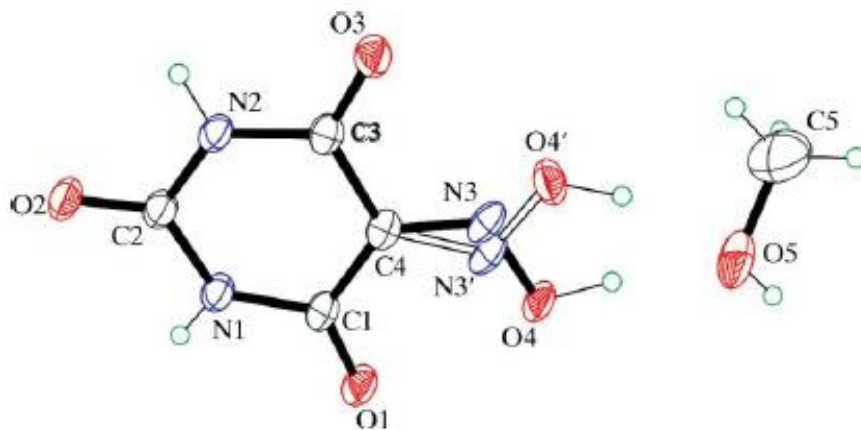


Figura 10: Estrutura cristalina do composto pirimidina-2,4,5,6(1H,3H)-tetrona-5-oxima (Nichol, G. S e Clegg, W., 2005).

Os ângulos exocíclicos no átomo C4 desviam um pouco do valor trigonal ideal de 120° por causa da interação entre o grupo estérico isonitroso e os substituintes do anel adjacentes. Por apresentar uma molécula de metanol como solvato, a estrutura apresenta possibilidades de ligações de hidrogênio, como mostra a **Figura 11** (Nichol, G. S e Clegg, W., 2005).

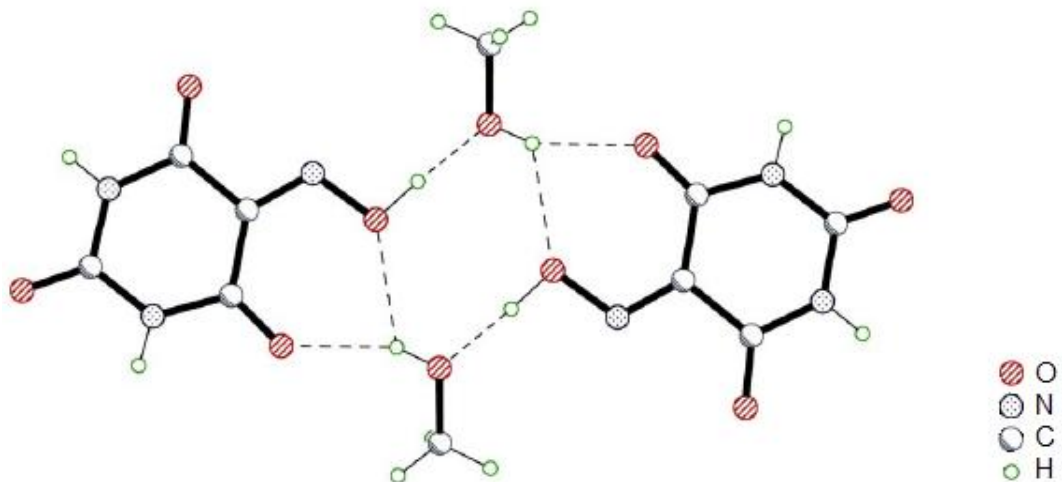


Figura 11: Ligações de hidrogênio bifurcadas entre a molécula de metanol e pirimidina-2,4,5,6(1H,3H)-tetrona-5-oxima (Nichol, G. S e Clegg, W., 2005).

3.3. Tiossemicarbazonas e compostos derivados

Como não há na literatura, estruturas cristalinas de compostos derivados de aloxan com tiossemicarbazonas, esta revisão bibliográfica trará um apanhado de estruturas envolvendo frações tiossemicarbazonas.

Fonseca, A. S., et al. em 2010, determinaram a estrutura do ligante isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) por análise de difrações de raios X em monocristal, como pode ser visto na **Figura 12**. O composto é pertinente ao sistema cristalino monoclinico. As ligações de hidrogênio presentes na estrutura interrelacionam duas unidades moleculares através da ligação [N18-H3...O1'], com comprimento de 2,907(2) Å.

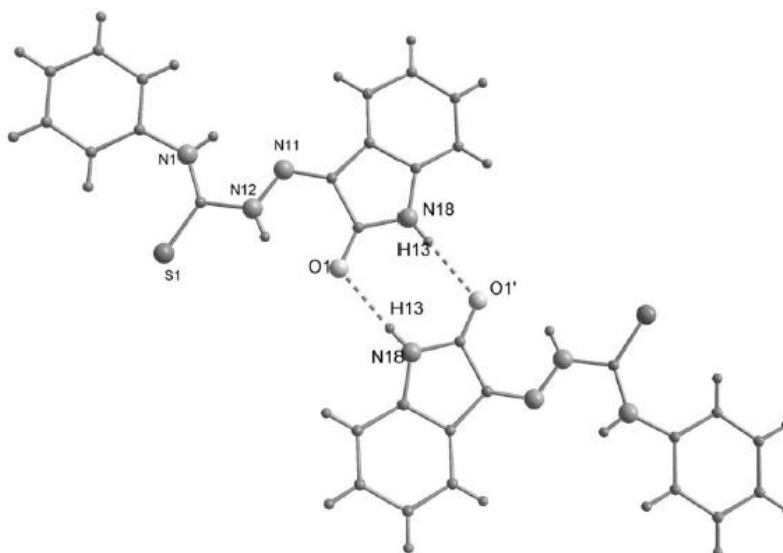


Figura 12: Estrutura cristalina da isatina-3-(N⁴-benziltiossemicarbazona) formada por ligações de hidrogênio intermoleculares, código de simetria: (') = 4-x, 1-y, 1-z (Fonseca, A. S., et al., 2010).

Em 2011, Pederzoli, F.R. S. et al. publicaram a estrutura cristalina do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, pertencente ao sistema cristalino monoclinico. Na estrutura, as moléculas estão conectadas através das interações N-H...O (2,10 Å), N-H...Oⁱ (2,05 Å) e N-H...Sⁱⁱ (2,50 Å) em cadeias perpendiculares em zigue-zague. Nessas cadeias, as moléculas são adicionalmente ligadas a moléculas de solvente acetonitrila através de ligações de hidrogênios N-H...N (2,61 Å) (**Figura 13**).

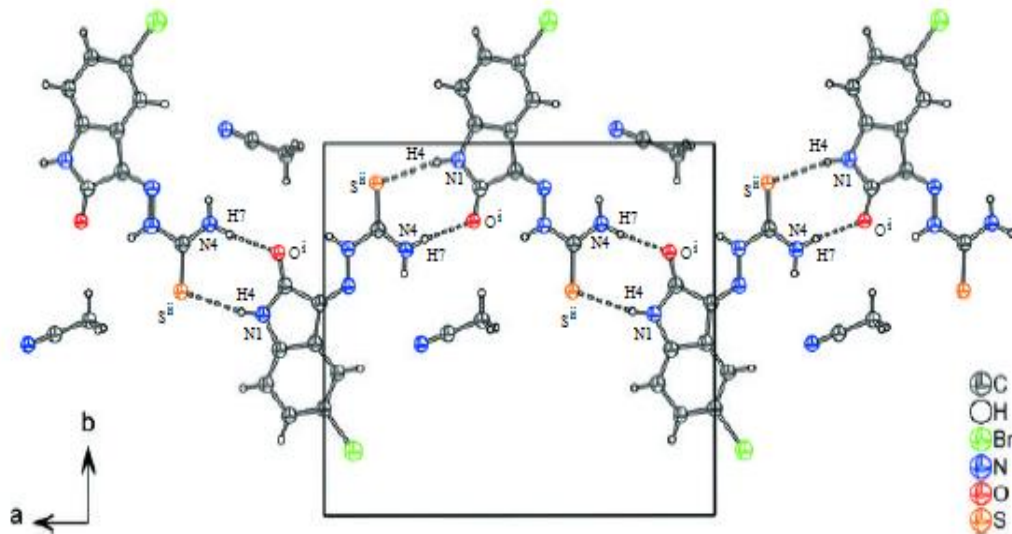


Figura 13: Representação das ligações de hidrogênio formadas na estrutura cristalina do composto 5-bromoisatina-3-tiossemicarbazona, códigos de simetria: (i) = $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$ (ii) = $x+1/2, -y-1/2, z+1/2$ (Pederzoli, F.R. S. et al., 2011).

Também em 2011, Bandeira, K. C. T. et al. determinaram a estrutura cristalina do composto 5-nitroisatina-3-tiossemicarbazona por difração de raios-X em monocristal, sendo que este pertence ao sistema cristalino monoclinico. É uma molécula essencialmente planar, sendo que no cristal, as moléculas são ligadas através de ligações de hidrogênio intermoleculares N-H...O [2,08(2) Å] N-H...Oⁱ [2,13(3) Å], N-H...Oⁱⁱ [2,36(3) Å], e N-H...Sⁱⁱⁱ [2,45(3) Å], formando uma rede tridimensional (**Figura 14**).

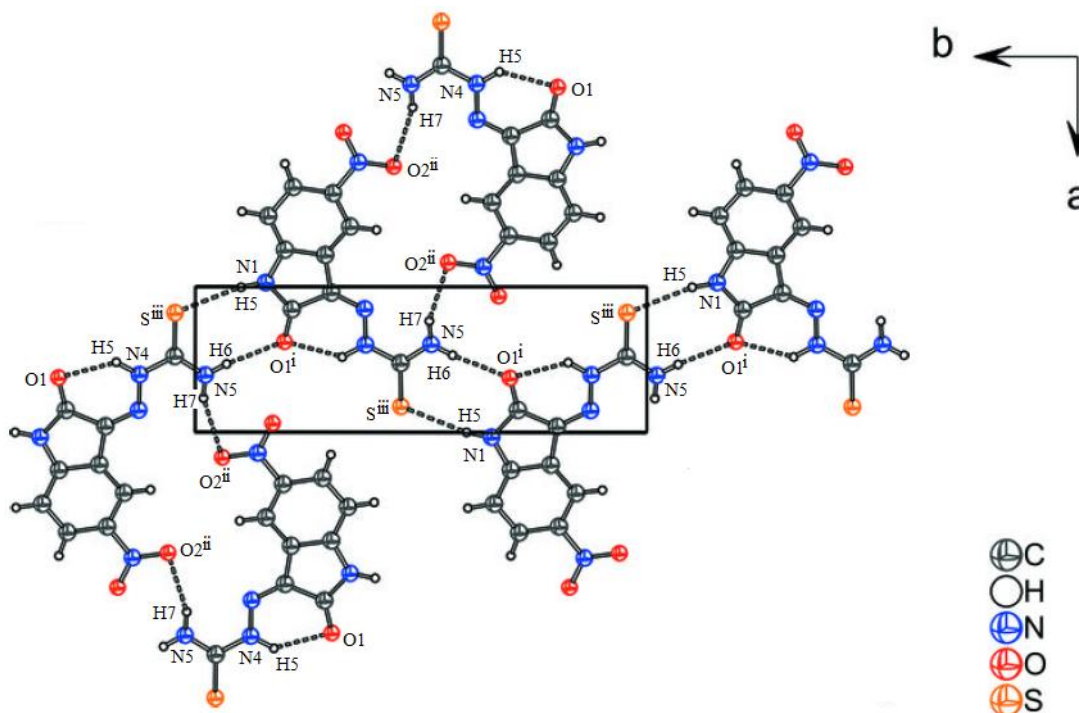


Figura 14: Representação da estrutura cristalina do composto 5-nitroisatina-3-tiossemicarbazona formada por ligações de hidrogênio, códigos de simetria: (i) = $-x-1, y-1/2, -z+1/2$ (ii) = $-x+1, -y, -z+1$ (iii) $-x-1, y+1/2, -z+1/2$ (Bandeira, K. C. T. et al., 2011).

Mendes, I.C., et al., determinaram em 2001 as estruturas cristalinas dos compostos 3-formilpiridina-tiossemicarbazona e 4-formilpiridina-tiossemicarbazona, **Figuras 15(a)** e **15(b)**, respectivamente e 3-acetilpiridina-tiossemicarbazona e 4-acetilpiridina-tiossemicarbazona, **Figuras 16(a)** e **16(b)**, respectivamente.

Nas estruturas descritas, não há grandes diferenças nas distâncias de ligação das frações tiossemicarbazonas. O comprimento de ligação médio C7–N2 é de 1,278(2) e 1,287(3) Å para os derivados formil e acetilpiridina, respectivamente e N2–N3 é de 1,369(2) e 1,386(3) Å para os derivados formil e acetilpiridina, respectivamente. Estas diferenças são atribuídas aos diferentes efeitos eletrônicos existentes nas estruturas (Mendes, I.C., et al., 2001).

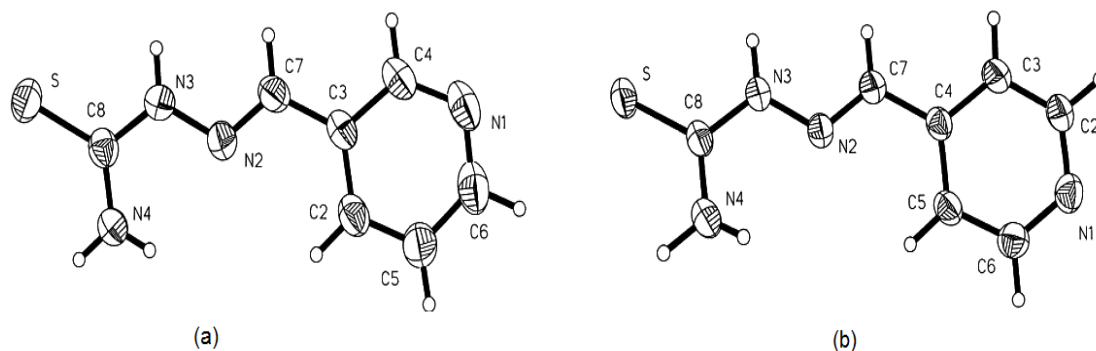


Figura 15: Estrutura cristalina (a) 3-formilpiridina-tiossemicarbazona e (b) 4-formilpiridina-tiossemicarbazona (Mendes, I.C., et al., 2001).

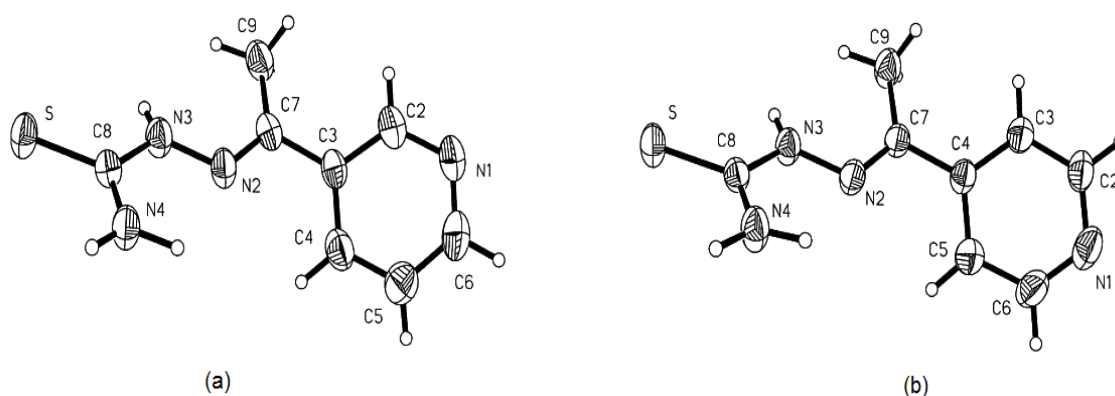


Figura 16: Estrutura cristalina (a) 3-acetilpiridina-tiossemicarbazona e (b) 4-acetilpiridina-tiossemicarbazona (Mendes, I.C., et al., 2001).

Núñez-Montenegro, A. et al., sintetizaram e publicaram em 2011, a estrutura cristalina do composto derivado de 4-(metiltio)benzaléido-tiossemicarbazona (HL³) como podem ser visto na **Figura 17**. O composto HL³ mostra configuração *E* em torno das ligações C(1)–N(2), N(2)–N(3), N(3)–C(2) e C(2)–C(3). Além disso, a configuração *Z* na ligação C(1)–N(1) está relacionada com a existência de interações intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio N(1)–H...N(3).

A presença de um anel fenila como substituinte tiossemicarbazona no composto HL³, altera a planaridade da molécula: o ângulo entre o plano C(1)/N(2)/N(3)/C(2)/C(3) e o anel aromático ligado ao N1 é de 52,28°. Além disso,

nota-se que apenas o átomo S(1) da tioamida atua comoceptor de interações intermoleculares de hidrogênio, enquanto que o átomo S(2) de metilsulfanil não está envolvido em qualquer ligação de hidrogênio.

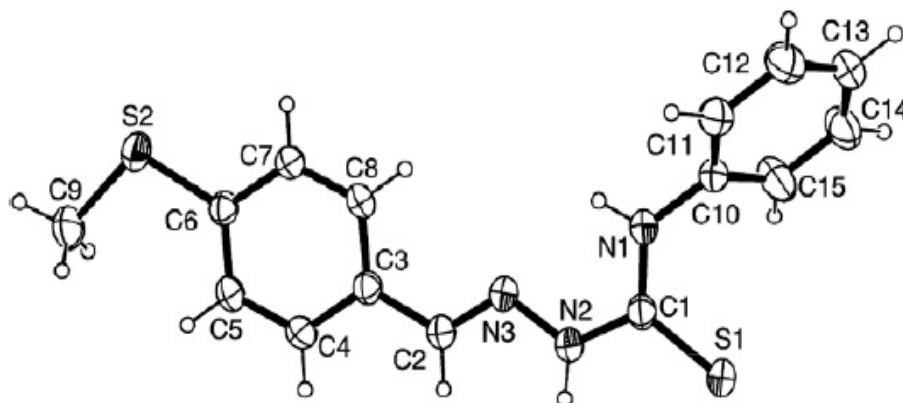


Figura 17: Estrutura do composto derivado de 4-(metiltio)benzaldeído-tiossemicarbazona, que apresenta um substituinte fenila na fração tiossemicarbazona (HL³) (Núñez-Montenegro, A. et al., 2011).

No ano de 2008, Poyraz, M, et al., determinaram a estrutura cristalina do composto 1-(1H-benzoimidazol-2-il)-etanona-tiossemicarbazona (**Figura 18**), que é pertencente ao sistema cristalino triclinico. A unidade assimétrica do mesmo é constituída por uma molécula do composto, de uma molécula de etanol e uma molécula de água.

O composto adota uma configuração *E* sobre as ligações C1–N2 e C4–N4 e as distâncias de ligação C1–S1 [1,697(4) Å], C1–N2 [1,351(5) Å], N2–N3 [1,367(4) Å] e C2–N3 [1,286(5) Å] indicam que há deslocalização de elétrons na fração tiossemicarbazona. Além disso, ligações de hidrogênio intermoleculares N–H...O e N–H...S conectam as moléculas e ajudam a estabilizar a estrutura cristalina.

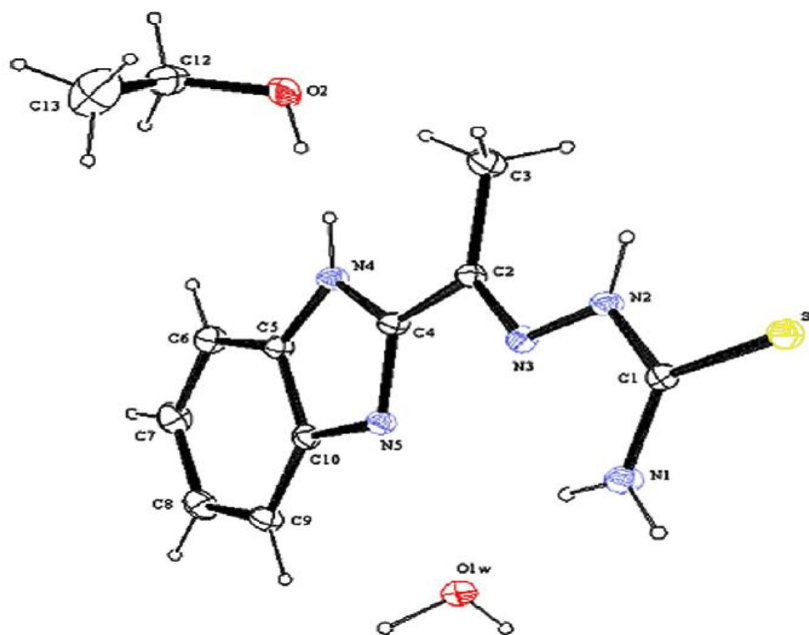


Figura 18: Estrutura cristalina do composto 1-(1H-benzoimidazol-2-il)-etanona-tiossemicarbazona (Poyraz, M, et al., 2008).

Em 1996, West, D. X. e Bain, G. A., publicaram as estruturas cristalinas dos compostos 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona (**Figura 19**) e 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona (**Figura 20**). O composto 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona pertence ao sistema cristalino ortorrômbico. Já o composto 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona é pertinente ao sistema cristalino monoclinico.

As distâncias de ligação das frações tiossemicarbazonas dos isômeros *E* mostram alguma variação por causa das funções formil e acetil. O composto 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona tem uma ligação N(1)–C(1) 0,016 Å mais longa, mas uma ligação C(1)–C(2) 0,017 Å mais curta em comparação a 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona. No entanto, as duas ligações C2=N2 são essencialmente as mesmas nas frações tiossemicarbazona, 1,285(2) Å e 1,287(2) Å, respectivamente.

Em relação aos ângulos de ligação, devido ao fato da maior influência do grupo metila presente em 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona, o ângulo C(1)–C(2)–N(2) para 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona é 5,8° maior em relação ao mesmo ângulo para 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona. Já o

ângulo $C(2)-N(2)-N(3)$ é $4,3^\circ$ menor para 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona em relação ao mesmo ângulo para 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona. Dessa forma, existem apenas pequenas diferenças nos ângulos de ligação das frações tiossemicarbazonas entre os dois isômeros *E* acima descritos.

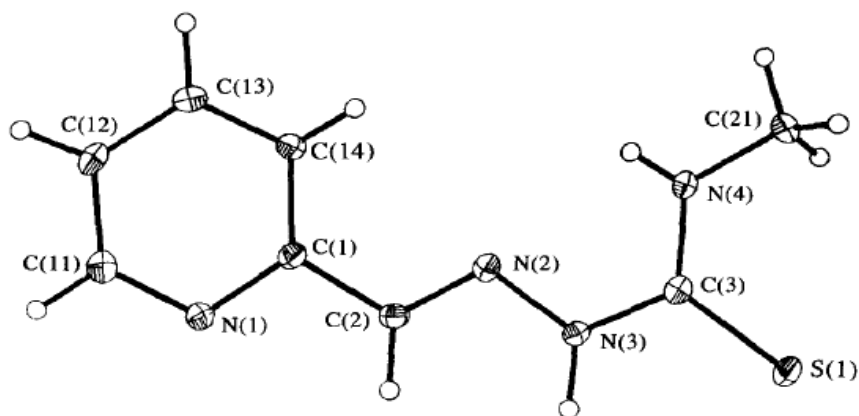


Figura 19: Estrutura cristalina de 2-formilpiridina-N(4)-metiltiossemicarbazona (West, D. X. e Bain, G. A., 1996).

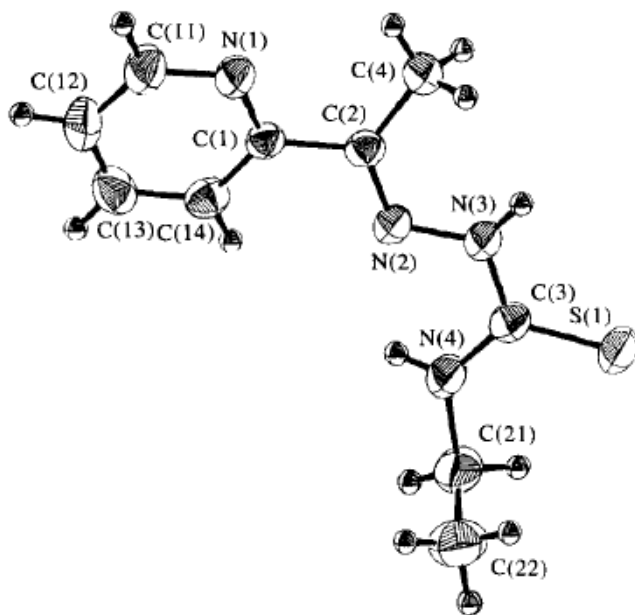


Figura 20: Estrutura cristalina de 2-acetilpiridina-N(4)etiltiossemicarbazona (West, D. X. e Bain, G. A., 1996).

Stanojkovic, T. P., et al. em 2010, publicaram a estrutura cristalina do composto 2-acetilpiridina-N4-1-(4-fluorofenil)piperazinil-tiossemicarbazona, sendo que este é pertencente ao sistema cristalino monoclinico (**Figura 21**). A fração tiossemicarbazona presente no composto apresenta uma configuração *E* em relação as ligações C(16)–N(12), N(12)–N(13) e configuração *Z* sobre a ligação C(17)–N(13). Além disso, a molécula é quase planar, apresentando um desvio de planaridade igual a 0,253(1) Å.

As distâncias de ligação N(12)–N(13), C(17)–N(13) e C(17)–N(14) apresentam um caráter de dupla ligação, que é devido a uma maior conjugação e uma extensa deslocalização de elétrons sobre a fração tiossemicarbazona. As ligações de hidrogênio C(12)–H(12)···S(1) (2,84 Å) favorecem a formação de um arranjo supramolecular no estado sólido (**Figura 22**).

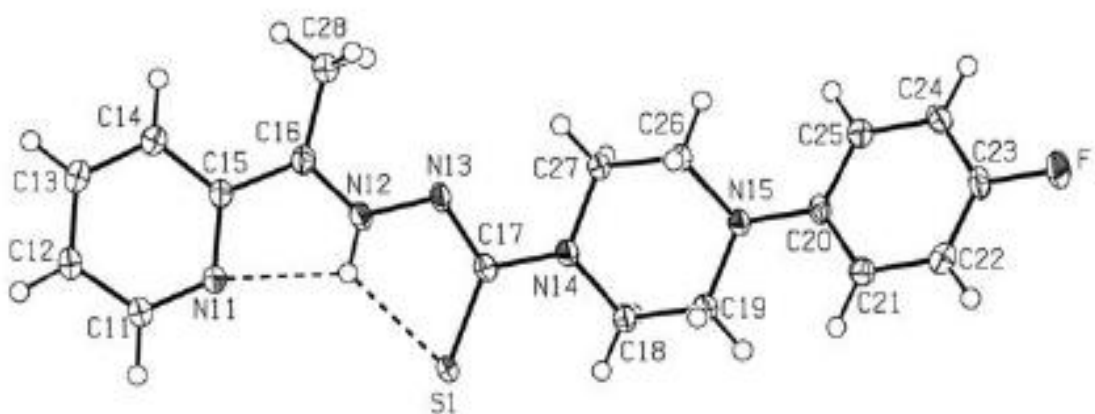


Figura 21: Estrutura cristalina de 2-acetilpiridina-N4-1-(4-fluorofenil)piperazinil-tiossemicarbazona (Stanojkovic, T. P., et al., 2010).

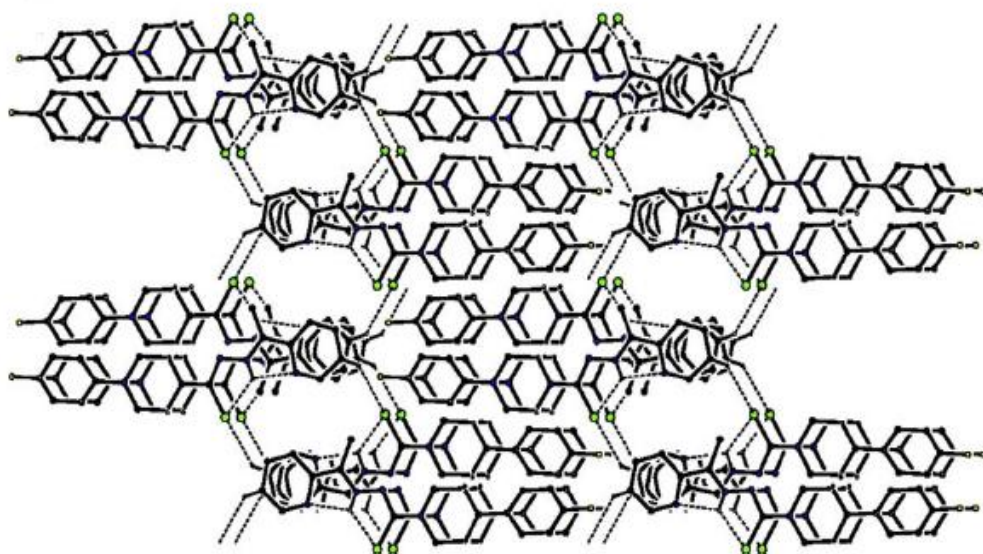


Figura 22: Empacotamento cristalino de 2-acetilpiridina-N4-1-(4-fluorofenil)piperazinil-tiossemicarbazona formado pela presença de ligações de hidrogênios (Stanojkovic, T. P., et al., 2010).

No ano de 2010, Hao, Y. M. publicou a estrutura cristalina do composto 2-hidroxi-4-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona. A molécula adota uma configuração *E* em relação ao grupo azometínico (C=N) e apresenta ligação de hidrogênio intramolecular O–H...N (1,99 Å), como mostra a **Figura 23**. Na estrutura cristalina, as moléculas estão ligadas por meio de interações intermoleculares N–H...Oⁱ (2,26(2) Å), N–H...Oⁱⁱ (2,23(1) Å) e N–H...Sⁱⁱⁱ (2,48(1) Å), formando uma rede tridimensional (**Figura 24**).

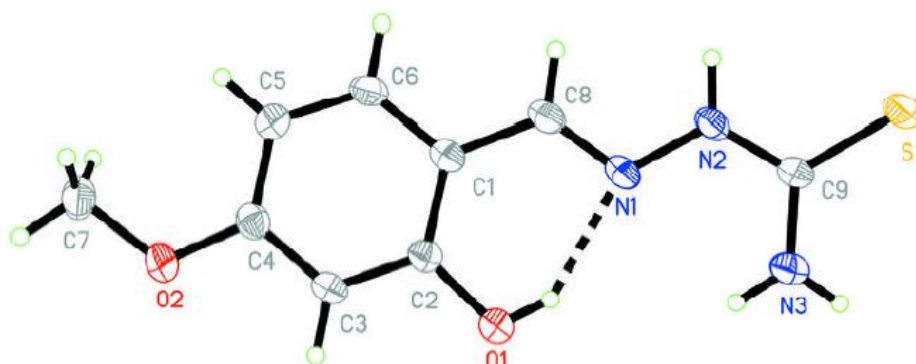


Figura 23: Estrutura cristalina de 2-hidroxi-4-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona (Hao, Y. M., 2010).

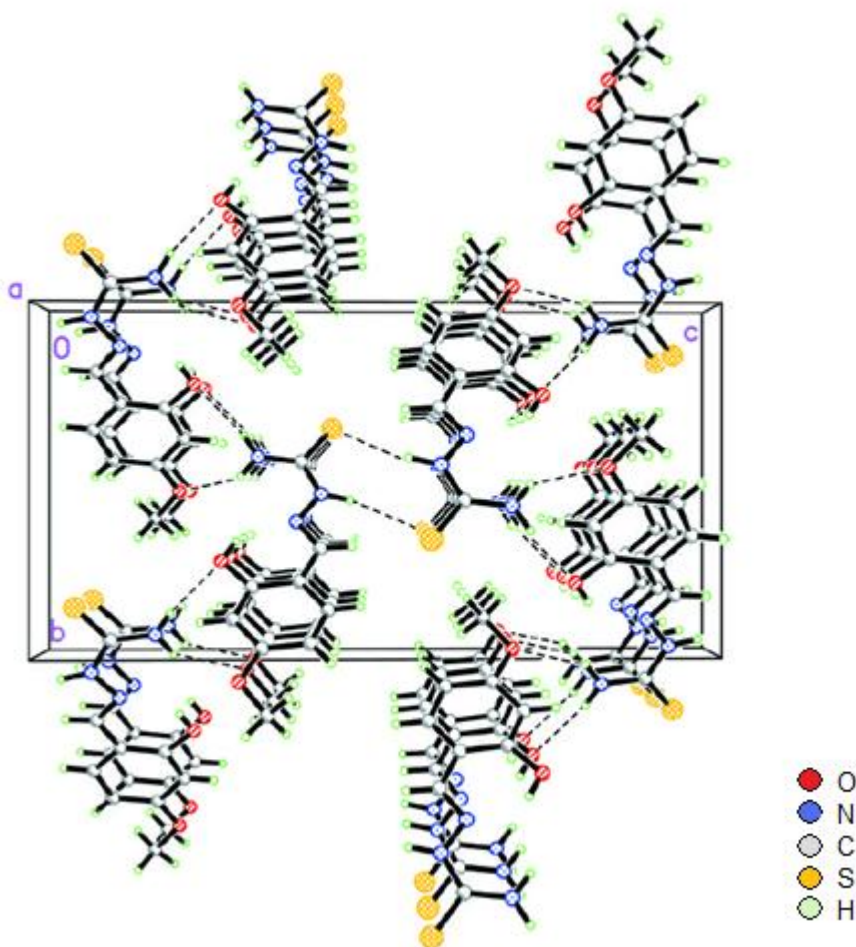


Figura 24: Representação da estrutura cristalina do composto 4-hidroxi-4-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona formada por ligações de hidrogênio intermoleculares, códigos de simetria: (i) = $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ (ii) = $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ (iii) = $-x+2, -y, -z$ (Hao, Y. M., 2010).

Em 2008, Alhadi, A. A., et al., publicaram a estrutura cristalina do composto 2-hidroxi-5-nitrobenzaldeído-tiossemicarbazona (**Figura 25**). O composto é pertencente ao sistema cristalino monoclinico. As moléculas planares são conectadas através de ligações de hidrogênio $O-H \cdots S^i$ (2,34(1) Å), $N-H \cdots S^{ii}$ [2,50(1) Å], $N-H \cdots O^{iii}$ [2,14(1) Å] e $N-H \cdots O^{iv}$ [2,31(2) Å] formando uma rede tridimensional.

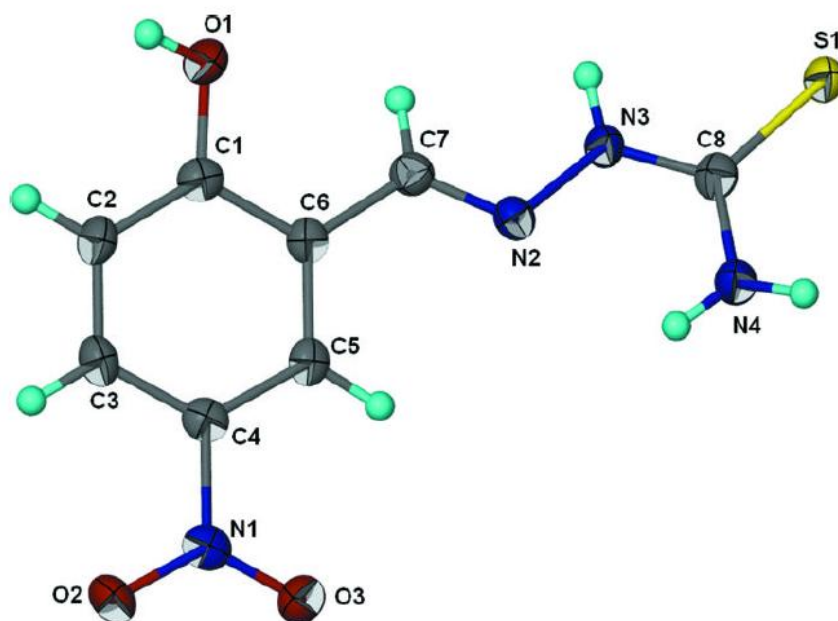


Figura 25: Estrutura cristalina de 2-hidroxi-5-nitrobenzaléido-tiossemicarbazona, códigos de simetria: (i) = $x+1/2, -y+5/2, z+1/2$ (ii) = $-x+1, -y+3, -z+1$ (iii) = $-x+3/2, y+3/2, -z+1/2$ (iv) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ (Alhadi, A. A., et al. 2008).

Pervez, H. et al. em 2009, determinaram a estrutura cristalina do composto (*Z*)-4-Hexil-1-(5-nitro-2-oxo-2,3-dihidro-1H-indol-3-ilideno) tiossemicarbazida. Ocorrem interações intramoleculares N–H...O (2,02 Å), N–H...Oⁱ (2,08 Å) N–H...N (2,32 Å) e C–H...S (**Figura 26**). Além disso, dímeros são conectados por ligações de hidrogênios N–H...O no cristal e ocorrem ligações C–H...Oⁱⁱ (2,52 Å) que conectam os dímeros em cadeias (**Figura 27**).

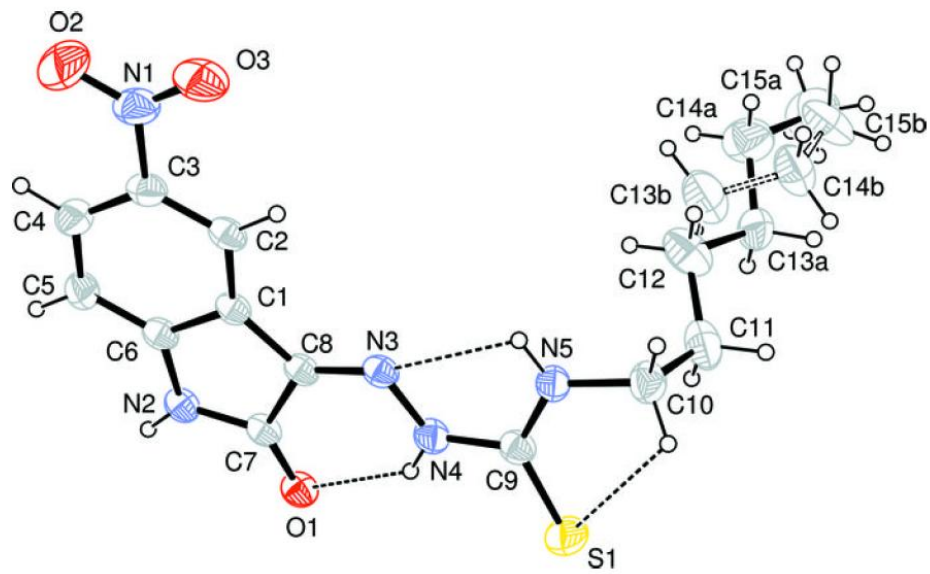


Figura 26: Estrutura cristalina de (Z)-4-hexil-1-(5-nitro-2-oxo-2,3-dihidro-1H-indol-3-ilideno)tiossemicarbazida, (Pervez, H. et al., 2009).

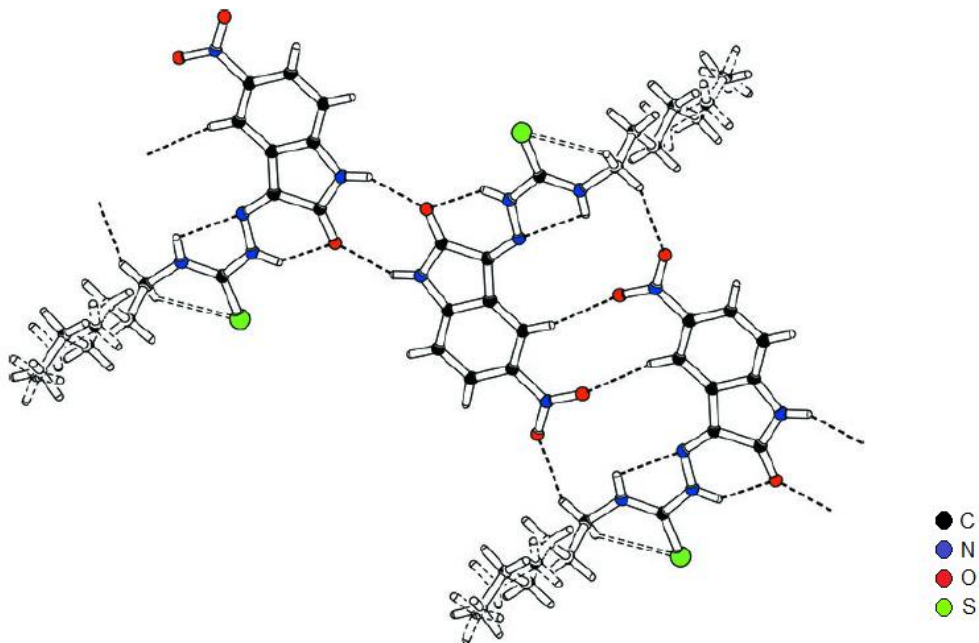


Figura 27: Dímeros formados pelas ligações de hidrogênio na estrutura cristalina de (Z)-4-hexil-1-(5-nitro-2-oxo-2,3-dihidro-1H-indol-3-ilideno)tiossemicarbazida, códigos de simetria: (i) = $-x+2, -y-1, -z$ (ii) = $-x+1, -y+1, -z$. (Pervez, H. et al., 2009).

3.4. Ligações de Hidrogênio

Ligantes tiossemicarbazonas apresentam a possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio formando assim, estruturas supramoleculares (Lopez-Torres, E. et al., 2004). A ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio a partir de uma molécula ou de um fragmento molecular D-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 ligação de hidrogênio típica pode ser descrita como D-H...R-Z, onde os três pontos denotam a ligação. D-H representa a ligação de hidrogênio doadora, enquanto o receptor pode ser um átomo ou um ânion R, ou um fragmento ou uma molécula de R-Z (Arunam, et al., 2011).

As ligações de hidrogênio podem ser classificadas de diferentes formas: linear [Figura 28(a)]; doador bifurcado com dois receptores [Figura 28(b)]; receptor bifurcado com dois doadores [Figura 28(c)] e doador trifurcado com três receptores [Figura 28(d)] (Locatelli, A., 2008).

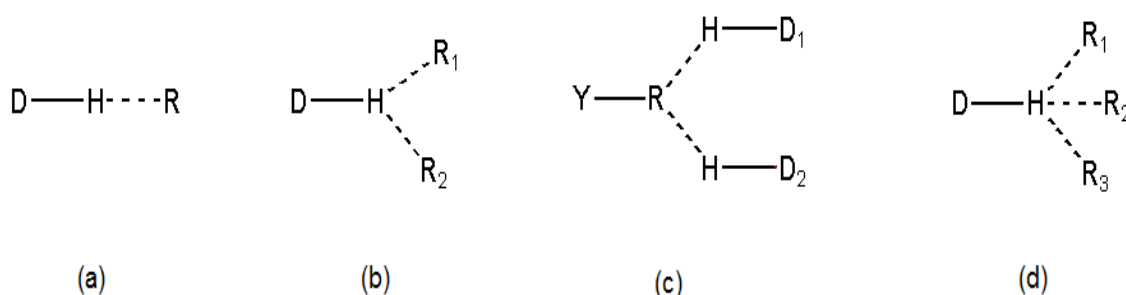


Figura 28: Tipos de ligações de hidrogênio (a) linear; (b) doador bifurcado com dois receptores (c) receptor bifurcado com dois doadores e (d) doador trifurcado com três receptores (adaptado de Locatelli, A., 2008).

Como pode ser visto, na literatura não existem estruturas cristalinas que sejam derivados de aloxan e que possuam a fração tiossemicarbazona em sua estrutura. Dessa forma, buscou-se trazer uma revisão bibliográfica que apresentasse discussões acerca das frações tiossemicarbazonas presentes e que fossem de importância para a execução desse trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio.

4.1. Reagentes

Foram utilizados:

- Ácido Clorídrico P.A. A.C.S.
- Hidróxido de Potássio P.A. (em pó)
- Alloxan Monohidratado
- Tiossemicarbazida P.A.
- Cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado
- Cloreto de níquel(II) hexa-hidratado

4.2. Solventes

Foram utilizados:

- Álcool Etílico Absoluto P.A. A.C.S.
- Álcool Metílico P.A. A.C.S.
- Piridina P. A. A. C. S.

4.3. Ponto de Fusão

Para a determinação do ponto de fusão dos compostos sintetizados e descritos nesse trabalho, utilizou-se um aparelho Fisatom 430D (EQA – FURG).

4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu – IR PRESTIGE-21, no estado sólido, por refletância difusa, sendo que as leituras se deram na região de 4000 a 400 cm^{-1} (EQA – FURG).

4.5. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível

Os espectros na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um aparelho UV-2550 UV-Vis Spectrophotometer, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, sendo que para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona foi feita uma solução em etanol com concentração de $1,14 \times 10^{-7}$ mol/L e para os complexos de níquel(II) e cobalto(II) foi feita uma solução em etanol com concentração de $5,13 \times 10^{-8}$ mol/L, com leituras na região entre 200 a 800 nm (EQA – FURG).

4.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H foram obtidos em um aparelho de ressonância magnética nuclear EFT 60 de 60MHz Anasazi instruments, inc, utilizando como solvente DMSO-d_6 , com leituras em uma faixa de 0-14 ppm em temperatura de 22°C (EQA – FURG).

4.6. Análise Elementar (CHN)

A análise elementar do composto aloxan-5-tiossemicarbazona foi realizada em um analisador elementar CHN Perkin Elmer 2400. Depto. de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS).

4.7. Difração de Raios X em Monocristais

A coleta de dados de difração de raios X em monocristais foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro Bruker APEX II com detector de área CCD e monocromador de grafite, radiação $\text{Mo-K}\alpha$, usando o programa COSMO. No

que se refere ao refinamento de cela, dados de redução foram feitos usando os programas SAINT e SADABS.

A estrutura do composto aloxan-5-tiossemicarbazona foi resolvida através de métodos diretos e refinamento em F^2 , usando o programa SHELXS97 e refinada usando o programa SHELXL97. Já os gráficos moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND. Além disso, todos os átomos de hidrogênios foram localizados experimentalmente através do mapa de densidade eletrônica de Fourier. (Depto. de Química – Universidade Federal de Santa Maria, UFSM).

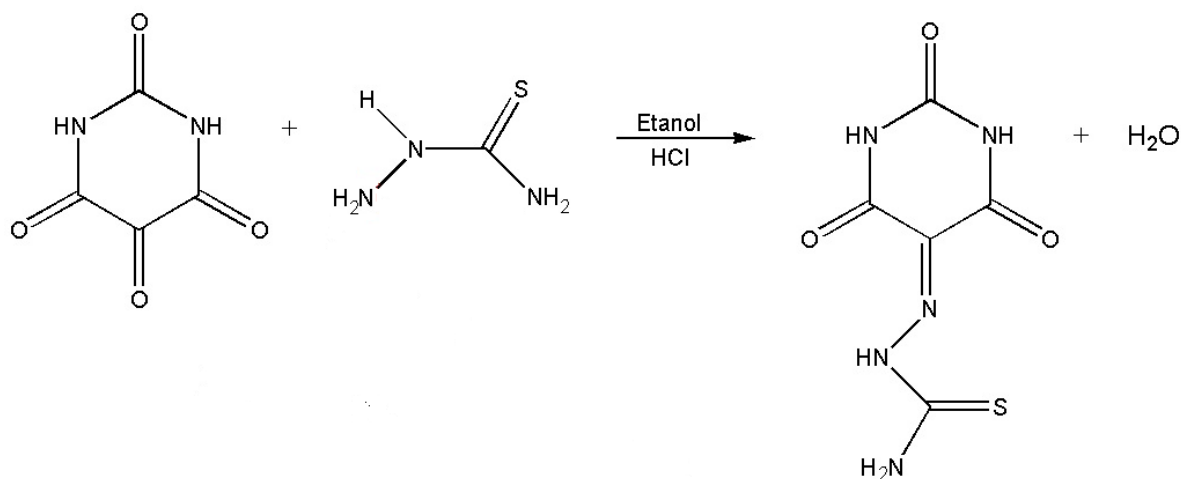
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1. Síntese do composto aloxan-5-tiossemicarbazona

A síntese do composto aloxan-5-tiossemicarbazona (**Esquema 2**) foi realizada mediante a reação entre o compostos aloxan monohidratado (1,0 g, 6,25 mmol), que foi dissolvido em 40 mL de etanol e tiossemicarbazida (0,57 g, 6,25 mmol) que foi adicionada em seguida à solução do aloxan monohidratado em etanol, em uma proporção molar de 1:1. A reação foi catalisada por 1 mL de ácido clorídrico concentrado (rota de síntese adaptada de Beyer et al., 1956).

Em seguida, o sistema foi mantido sob refluxo por sete horas. Após resfriamento, um precipitado laranja foi obtido por evaporação do solvente, apresentando 96% (0,9589 g) de rendimento. Depois de seco em temperatura ambiente, o precipitado obtido apresentou um ponto de fusão com decomposição em 279°C.

Análise elementar (CHN), cujos valores estão em (%): Exp. C (27,96), H (2,11), N (31,98); Calc. C (27, 91), H (2,34), N (32, 54).



Esquema 2: Síntese do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

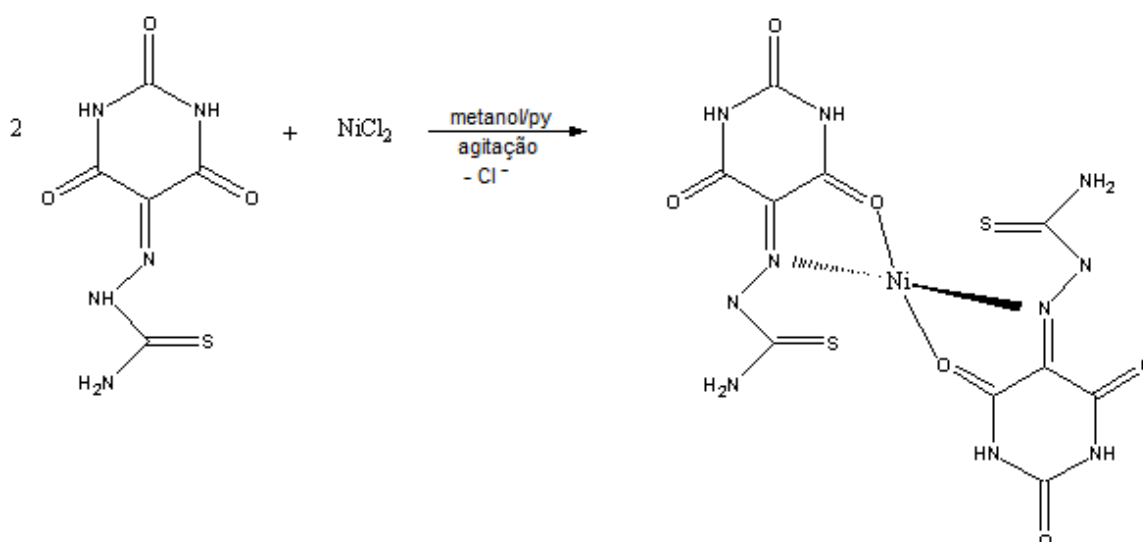
Os monocristais do composto aloxan-5-tiossemicarbazona usados para a análise por difração de raios X foram obtidos dissolvendo-se em 0,03 g (0,1394 mmol) de aloxan-5-tiossemicarbazona em 15 mL de metanol sob agitação por

alguns segundos. Em seguida, a solução passou por uma filtração simples e após três semanas, foi observado o surgimento de cristais em formato de pequenos blocos de coloração laranja, cujo rendimento não foi determinado.

5.2. Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)

A síntese do complexo aloxan-5-tiossemicarbazona de níquel(II) (**Esquema 3**) foi realizada mediante uma reação na proporção 2:1 entre 0,10 g (0,46 mmol) do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e 0,057 g (0,24 mmol) de cloreto de níquel(II) hexa-hidratado. O composto aloxan-5-tiossemicarbazona foi solubilizado em 20 mL de metanol, previamente desprotonado com a adição de uma ponta de espátula de hidróxido de potássio e em seguida houve a adição do cloreto de níquel(II) hexa-hidratado.

A solução foi mantida sob agitação por 4h em temperatura ambiente, sendo que após 30 min., de agitação foi adicionado 2 mL de piridina, visando uma melhor obtenção de cristais. Ao término da agitação, a solução passou por uma filtração simples e a mesma apresentou uma coloração castanha.



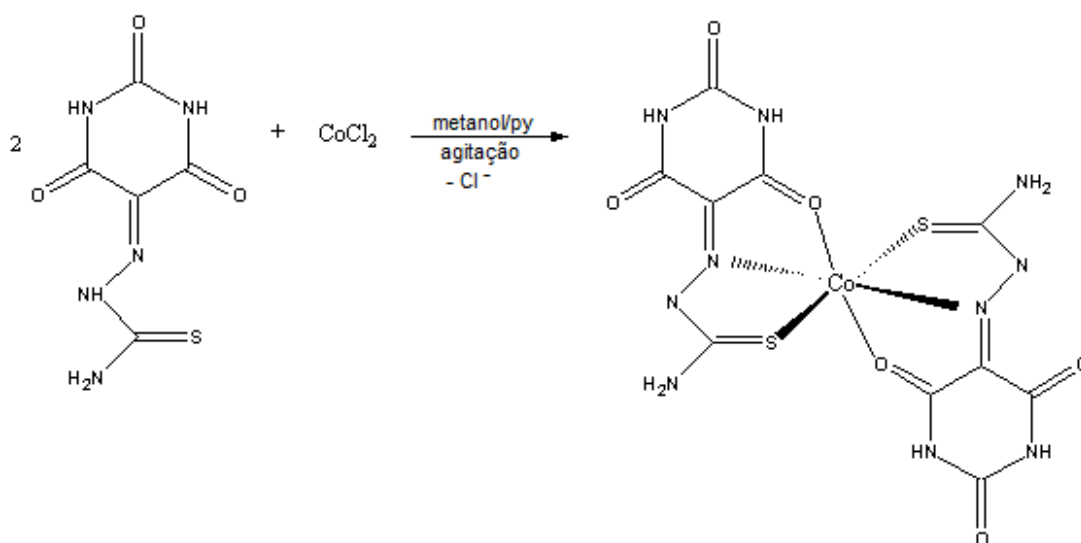
Esquema 3: Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II).

Para os ensaios de cristalização foram usados diferentes solventes, sendo que o mais promissor foi acetonitrila, uma vez que foram obtidos cristais de cor castanho, sendo que os mesmos foram enviados para análise de difração de raios x em monocristal e ainda esperam-se os dados resultantes da análise.

5.3. Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II)

A síntese do complexo aloxan-5-tiossemicarbazona de cobalto(II) (**Esquema 4**) foi realizada mediante uma reação em proporção 2:1 entre 0,10 g (0,46 mmol) do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e 0,055 g (0,23 mmol) de cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado. O composto aloxan-5-tiossemicarbazona foi solubilizado em 25 mL de metanol, previamente desprotonado com a adição de uma ponta de espátula de hidróxido de potássio e em seguida houve a adição do cloreto de cloreto de cobalto(II) hexa-hidratado.

A solução foi mantida sob agitação por 4h em temperatura ambiente, sendo que após 30 min., de agitação foi adicionado 3 mL de piridina, visando uma melhor obtenção de cristais. Ao término da agitação, a solução passou por uma filtração simples e a mesma apresentou uma coloração marrom.



Esquema 4: Síntese do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).

Para os ensaios de cristalização foram usados diferentes solventes, sendo que o mais promissor foi acetonitrila, uma vez que foram obtidos cristais de coloração marrom, sendo que os mesmos foram enviados para análise de difração de raios x em monocristal e ainda esperam-se os dados resultantes da análise.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de caracterização bastante usada, que se utiliza de radiação infravermelha na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de onda entre 14290 e 200 cm^{-1} e causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas (Barbosa, L. C. A., 2007).

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para caracterizar os compostos aloxan-5-tiossemicarbazona, bem como os complexos bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II) e bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II), obtidos a partir dos precipitados.

6.1.1. Análise de espectroscopia na região do infravermelho para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

A **Figura 29** traz o espectro obtido pó espectroscopia na região do infravermelho do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e a **Tabela 1** resume os principais valores das bandas destacadas para a interpretação do espectro discutido abaixo.

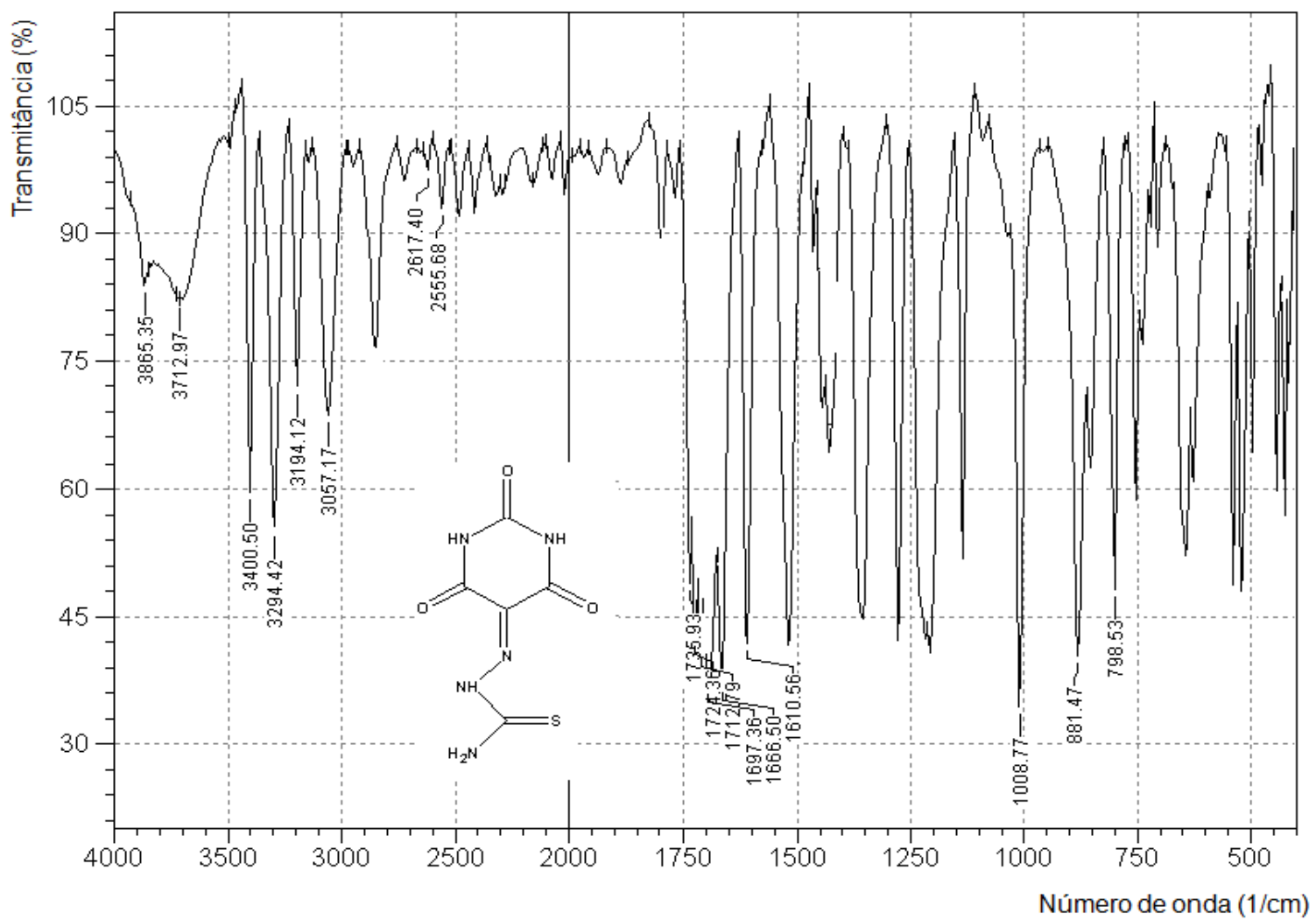


Figura 29: Espectro de infravermelho obtido para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

A presença da banda $\nu\text{C}=\text{N}$, é de extrema importância, pois é através desta que se pode assegurar a obtenção do composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Essa banda se dá devido ao ataque nucleofílico do nitrogênio da tiossemicarbazida sobre a carbonila de um segundo composto (Tenório, R. P., et al., 2005).

A banda de absorção $\nu\text{C}=\text{N}$ para o aloxan-5-tiossemicarbazona ocorre em $1610,56\text{ cm}^{-1}$ com uma intensidade forte, como mostra a Tabela 1. Essa banda de absorção atribuída ao composto aloxan-5-tiossemicarbazona é bastante próxima ao encontrado por Pederzoli, F. R. S., 2011, que foi de 1611 cm^{-1} .

O valor encontrado para a banda de absorção $\nu\text{C}=\text{S}$ foi de $881,47\text{ cm}^{-1}$ com uma intensidade forte (**Tabela 1**). Esse valor atribuído para a banda de absorção $\nu\text{C}=\text{S}$, está bastante próximo ao encontrado por Peres, G. L., 2009 (891 cm^{-1}).

Além disso, de acordo com Tenório, R. P., et al., 2005, as tiossemicarbazonas podem coexistir na forma tiona ($\text{C}=\text{S}$) ou tiol ($\text{S}-\text{H}$) em equilíbrio tautomérico e quando a forma predominante for a tiol, o espectro apresenta bandas na faixa de $2500-2600\text{ cm}^{-1}$. Como pode ser observado no espectro obtido para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona (**Figura 29**), não ocorrem bandas significativas nessa região, o que indica que o composto existe apenas na forma tiona, como é confirmado pelos dados de difração de raios X na pág. 72.

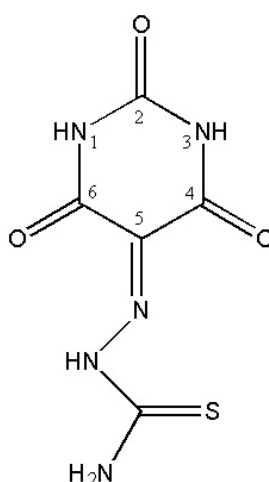


Figura 30: Esquema de numeração para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

De acordo com o espectro obtido para o aloxan-5-tiossemicarbazona, observaram-se bandas que caracterizam as três bandas de absorção $\nu\text{C}=\text{O}$. No presente trabalho, atribuíram-se os números de onda $1697,36\text{ cm}^{-1}$ e $1712,79\text{ cm}^{-1}$, que correspondem às vibrações simétricas e assimétricas das carbonilas das posições 4 e 6 (conforme **Figura 30**) e o número de onda $1724,36\text{ cm}^{-1}$, que corresponde às vibrações do grupo carbonila da posição 2 (conforme **Figura 30**).

Segundo Shebaldina, L. S. et al., 2004, os valores atribuídos pelas vibrações dos grupos carbonila estão definidos na faixa de $1777\text{-}1695\text{ cm}^{-1}$, sendo que o número de onda de 1777 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo carbonila da posição 2 (conforme **Figura 30**) e os números de onda na faixa de $1715\text{-}1695\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos grupos carbonila das posições 4 e 6 (conforme **Figura 30**).

A banda situada na região de $3194,12\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento $\nu\text{N-H}$ que está ligado ao nitrogênio imínico, caracterizando a forma protonada do composto, o que pode ser confirmado pelos dados de difração de raios X na pág. 72. Já as bandas na região de $3400\text{-}3294\text{ cm}^{-1}$ com uma intensidade média são atribuídas ao νNH (NH_2) e devem-se aos estiramentos assimétricos e simétricos característicos de uma tioamina primária alifática, o que pode ser confirmado de acordo com os dados de Barbosa, L. C. A., 2008.

Além disso, foi observada uma banda de intensidade fraca, que foi atribuída a $\delta\text{N-H}$ em $1666,50\text{ cm}^{-1}$. Esse valor encontrado para o aloxan-5-tiossemicarbazona é próximo ao valor encontrado por Pederzoli, F. R. S., 2001 que é de 1644 cm^{-1} e condizente com os dados propostos por Barbosa, L. C. A., 2008 ($1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$).

Tabela 1: Principais bandas observadas no espectro de infravermelho para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

Atribuição	Aloxan-5-tiossemicarbazona	
	Nº de onda (cm^{-1})	Intensidade
$\nu\text{C}=\text{N}$	1610,56	F
$\nu\text{C}=\text{O}$	1697,36	F
	1712,79	F
	1724,36	F
$\nu\text{N-H}$	3194,12	f
$\delta\text{N-H}$	1666,50	m
νNH (NH_2)	3400,50	m
	3294,42	m
$\nu\text{C}=\text{S}$	881,47	F

F = forte, m = média, f = fraca

6.1.2. Análise de espectroscopia na região do infravermelho do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)

A **Figura 31** traz o espectro obtido por espectroscopia na região do infravermelho para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II) e a **Tabela 2** traz uma comparação entre as bandas obtidas para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e bandas observadas para o complexo de níquel(II).

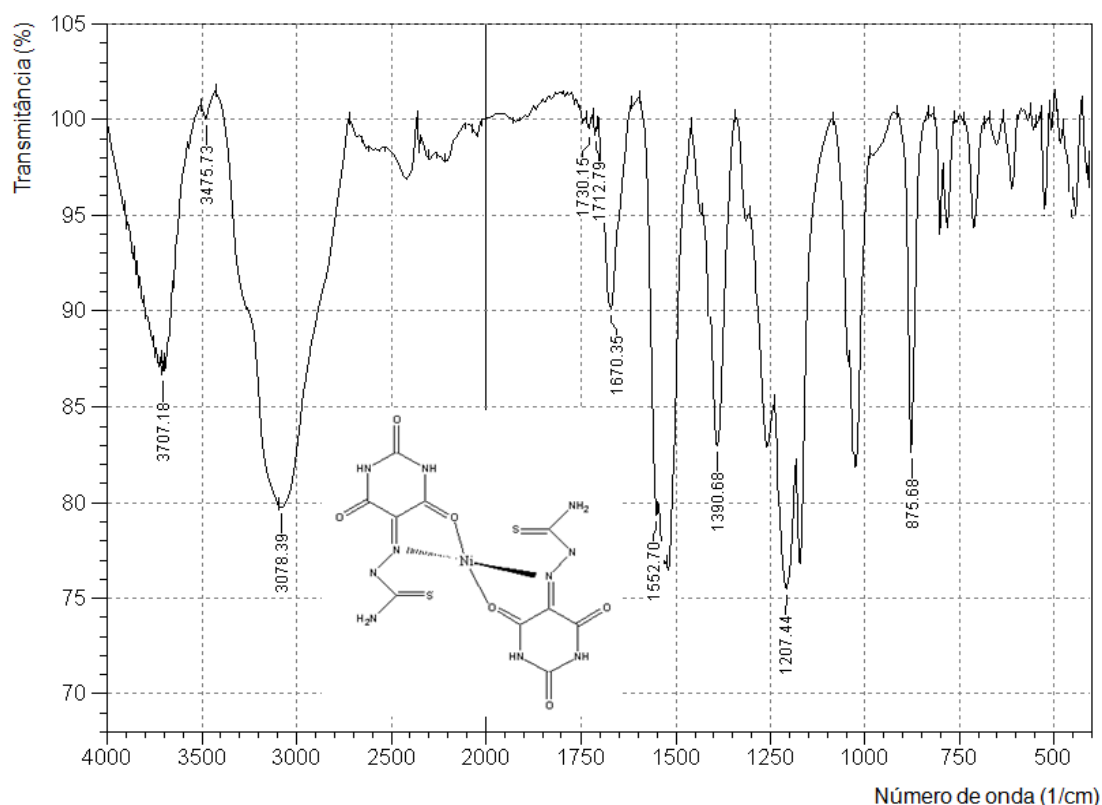


Figura 31: Espectro de infravermelho do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)

O $\nu_{C=N}$ no composto aloxan-5-tiossemicarbazona ocorre em $1610,56 \text{ cm}^{-1}$. Já no complexo de níquel(II), esta banda sofre um deslocamento para $1552,70 \text{ cm}^{-1}$. Esse deslocamento para uma frequência mais baixa é um forte indício de coordenação do átomo de N ao centro metálico. Um deslocamento negativo semelhante do $\nu_{C=N}$ também foi observado por Pederzoli, F. R. S., 2001, em seu trabalho, que passou de 1611 cm^{-1} para 1597 cm^{-1} devido à coordenação do átomo de N ao centro metálico.

Em relação às carbonilas, há um deslocamento negativo de 27 cm^{-1} da banda $\nu\text{C=O}$ da carbonila 4 (conforme **Figura 30**), que passa de $1697,36\text{ cm}^{-1}$ para $1670,35\text{ cm}^{-1}$, indicando a coordenação do átomo de O ao íon níquel(II). Esse deslocamento sofrido pela carbonila 4 e posterior coordenação do átomo de O ao metal também é observado por Shebaldina, L. S. et al., 2004 em seu trabalho, cujo deslocamento da banda $\nu\text{C=O}$ da carbonila 4 (conforme **Figura 30**) passou de 1777 cm^{-1} para 1675 cm^{-1} após coordenação ao metal.

Já o $\nu\text{C=S}$, passou de $881,47\text{ cm}^{-1}$ para $875,68\text{ cm}^{-1}$, evidenciando não ocorrer coordenação do átomo de S ao íon níquel(II) devido ao pequeno deslocamento sofrido (6 cm^{-1}). No trabalho de Peres, G. L., 2009 pode ser observado um deslocamento bastante considerável referente ao $\nu\text{C=S}$, que passa de 891 para 756 cm^{-1} , indicando coordenação do átomo de S ao centro metálico, o que não se observa no presente trabalho.

O deslocamento sofrido pelo $\nu\text{N-H}$ (N-H_2), de $3400,50\text{-}3294,42\text{ cm}^{-1}$ para $3078,39\text{ cm}^{-1}$, sugere a ocorrência de ligações de hidrogênio presentes na estrutura do complexo (Pederzoli, F. R. S., 2001). Já a ausência do $\nu\text{N-H}$, indica a desprotonação sofrida pelo composto aloxan-5-tiossemicarbazona, porém alterações sofridas pela $\delta\text{N-H}$, não foram observadas no espectro.

Tabela 2: Comparação das bandas do espectro de infravermelho do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de níquel(II)

Atribuição	Aloxan-5-tiossemicarbazona		Complexo de níquel(II)	
	Nº de onda (cm^{-1})	Int.*	Nº de onda (cm^{-1})	Int.*
$\nu\text{C=N}$	1610,56	F	1552,70	m
$\nu\text{C=O}$	1697,36	F	1670,35	f
	1712,79	F	1712,79	mf
	1724,36	F	1730,15	mf
$\nu\text{N-H}$	3194,12	f	ausência	ausência
$\delta\text{N-H}$	1666,50	m	ausência	ausência
νNH (NH_2)	3400,50	m	3078,39	m
	3294,42	m		
$\nu\text{C=S}$	881,47	F	875,68	m

(*)Int. = intensidade das bandas, F = forte, m = média, f = fraca, mf = muito fraca

Dessa forma, de acordo com os dados obtidos pela análise de espectroscopia na região do infravermelho para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II), o composto aloxan-5-tiossemicarbazona atua de forma bidentada, coordenando-se ao centro metálico através dos sítios doadores N e O. Sendo assim, sugere-se que o complexo apresente geometria quadrado-planar, conforme ilustra a **Figura 32**, havendo a formação de dois anéis quelatos de cinco membros, o que confere estabilidade à estrutura.

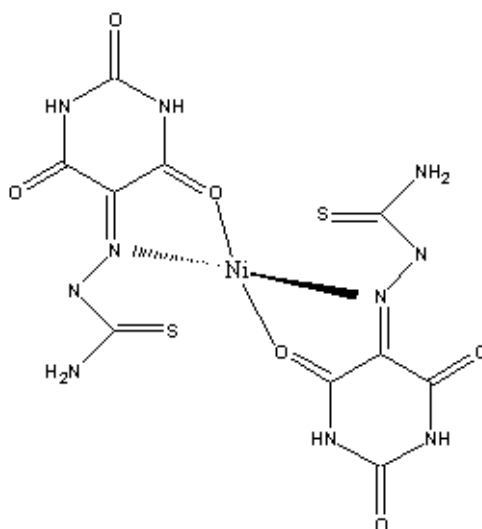


Figura 32: Estrutura sugerida para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II).

6.1.3. Análise de espectroscopia na região do infravermelho para o complexo aloxan-5-tiossemicarbazona de cobalto(II)

A **Figura 33** traz o espectro obtido por espectroscopia na região do infravermelho para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II) e a **Tabela 3** traz uma comparação entre as bandas obtidas para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e bandas observados para o complexo de cobalto(II).

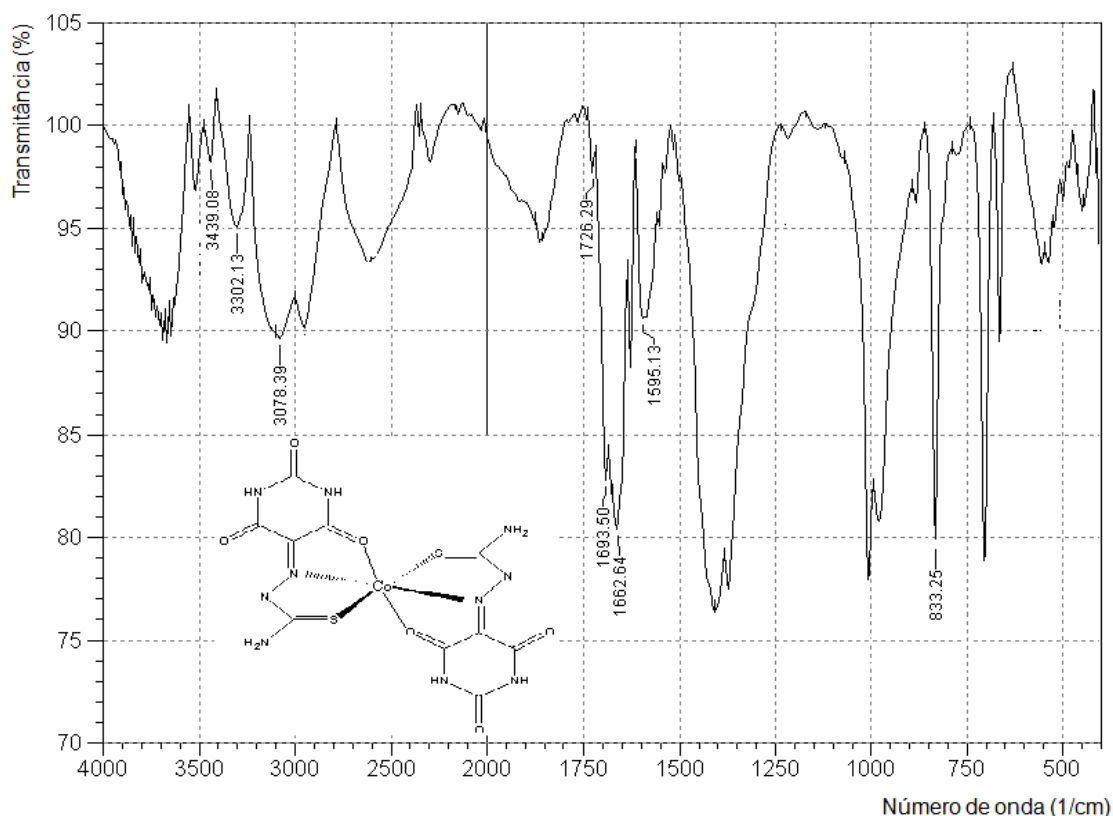


Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).

O $\nu_{\text{C=N}}$ no composto aloxan-5-tiossemicarbazona ocorre em $1610,56 \text{ cm}^{-1}$. Já no complexo de cobalto(II), esta banda sofre um deslocamento negativo de 15 cm^{-1} (vai de $1610,56 \text{ cm}^{-1}$ para $1595,13 \text{ cm}^{-1}$). Esse deslocamento para uma frequência mais baixa é um forte indício de coordenação do átomo de N ao íon cobalto(II). No trabalho de Peres, G. L., 2009 podem ser observados deslocamentos semelhantes referentes ao $\nu_{\text{C=N}}$ indicando coordenação do átomo de N ao centro metálico (vai de 1543 cm^{-1} para 1518 cm^{-1}).

A banda referente ao $\nu_{\text{C=O}}$ da carbonila 4 (conforme **Figura 30**), sofre um deslocamento negativo, que passa de $1697,36 \text{ cm}^{-1}$ para $1662,64 \text{ cm}^{-1}$, evidenciando a coordenação do átomo de O ao centro metálico. O mesmo se observa no trabalho de Shebaldina, L. S. et al., 2004, onde ocorre deslocamento negativo sofrido pelo $\nu_{\text{C=O}}$ da banda referente à carbonila 4 (conforme **Figura 30**) e posterior coordenação do átomo de O ao centro metálico.

O $\nu\text{C}=\text{S}$, que passa de $881,47\text{ cm}^{-1}$ para $833,25\text{ cm}^{-1}$, indica que assim como os átomos de N e O, há a coordenação também, do átomo de S ao íon níquel(II). Dados semelhantes podem ser observados no trabalho de Peres, G. L., 2009, cujos deslocamentos semelhantes referentes ao $\nu\text{C}=\text{S}$ indicam coordenação do átomo de S ao metal (passa de 891 para 756 cm^{-1}).

O deslocamento sofrido pelo $\nu\text{N-H}$ (N-H_2), de $3400,50\text{-}3294,42\text{ cm}^{-1}$ para $3439,08\text{-}3302,13\text{ cm}^{-1}$, sugere a ocorrência de ligações de hidrogênio presentes na estrutura do complexo (Pederzoli, F. R. S., 2001). A ausência do $\nu\text{N-H}$, indica a desprotonação sofrida pelo composto aloxan-5-tiossemicarbazona. No entanto, não foram observadas alterações sofridas pela $\delta\text{N-H}$ no espectro.

Tabela 3: Comparação das bandas do espectro de infravermelho do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de cobalto(II)

Atribuição	Aloxan-5-tiossemicarbazona		Complexo de cobalto(II)	
	Nº de onda (cm^{-1})	Int.*	Nº de onda (cm^{-1})	Int.*
$\nu\text{C}=\text{N}$	1610,56	F	1595,13	f
$\nu\text{C}=\text{O}$	1697,36	F	1662,64	m
	1712,79	F	1693,50	m
	1724,36	F	1726,29	mf
$\nu\text{N-H}$	3194,12	f	ausência	ausência
$\delta\text{N-H}$	1666,50	m	ausência	ausência
$\nu\text{N-H}$ (NH_2)	3400,50	m	3439,08	mf
	3294,42	m	3302,13	
$\nu\text{C}=\text{S}$	881,47	F	833,25	F

(*)Int. = intensidade das bandas, F = forte, m = média, f = fraca, mf = muito fraca

Sendo assim, de acordo com os dados obtidos pela análise de espectroscopia na região do infravermelho para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II), o composto aloxan-5-tiossemicarbazona atua como um quelante tridentado N,O,S-doador. Dessa forma, sugere-se que o complexo apresente geometria octaédrica, conforme ilustra a **Figura 34**, havendo a formação de quatro anéis quelatos de cinco membros, o que confere uma maior estabilidade a estrutura.

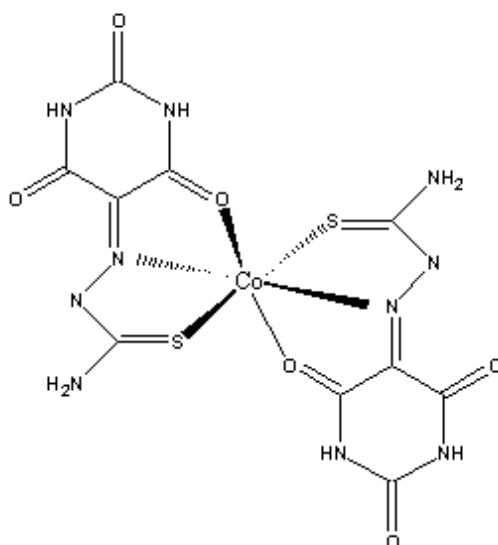


Figura 34: Estrutura sugerida para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II).

6.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível é a observação da radiação eletromagnética nas regiões do visível (Vis) e do ultravioleta (UV) do espectro. Ela é também conhecida como espectroscopia eletrônica, pois a energia é usada para excitar as espécies para níveis de energia mais altos. Além disso, a espectroscopia UV-Vis está amparada pela Lei de Lambert-Beer: $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, onde 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. Análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto aloxan-5-tiossemicarbazona

A **Figura 35** traz o espectro do composto aloxan-5-tiossemicarbazona obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. As bandas encontradas e suas respectivas absorvidades molar (ϵ) encontram-se na **Tabela 4**, bem como um comparativo com dados retirados da literatura.

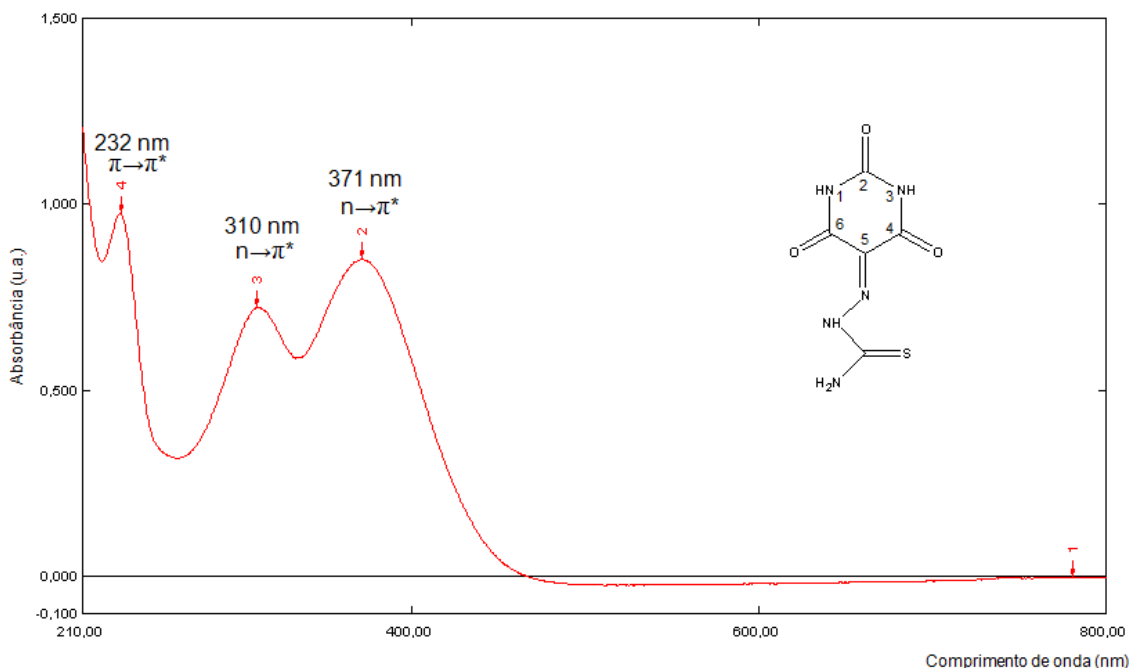


Figura 35: Espectro na região do ultravioleta-visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

De acordo com Pavia, D. L. et al., 2010, grupos tíois (S-H) absorvem energia entre 200-220 nm e apresentam transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$. Tais transições atribuídas ao grupo tiol não ocorrem no espectro do composto aloxan-5-tiossemicarbazona, indicando que o mesmo encontra-se na forma tiona (C=S).

Como pode ser observado, o espectro do composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta uma banda em 310 nm, que pode ser atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas 4 e 6 (conforme numeração na **Figura 30**). No trabalho de Shebaldina, L. S. et al., 2004, também foi observada uma banda de pouca intensidade para essa mesma transição, mas em um comprimento de onda de 277 nm.

Além disso, o espectro de ultravioleta-visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta uma banda na região de 371 nm e uma banda na região de 232 nm, que podem ser atribuídas a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ e a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Essas duas absorções são características de compostos que contêm tanto sistemas π , quanto pares de elétrons isolados, como é o caso de uma amida, como relata Pavia, D. L. et al., 2010.

O trabalho desenvolvido por Shebaldina, L. S. et al., 2004, apresenta uma intensa banda assimétrica na região de 200-230 nm, devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de sistemas conjugados. No presente trabalho, o composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta grupos carbonilas que se encontram em sistemas conjugados, que podem sofrer efeito batocrômico, ou seja, as bandas de absorção podem ter deslocamentos para comprimentos de onda maiores (Pavia, D. L. et al., 2010).

Tabela 4: Comparação de dados do espectro de ultravioleta visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e dados da literatura

Atribuição	Presente trabalho			Dados da literatura		
	Aloxan-5-tiossemicarbazona			Shebaldina, L. S. et al., 2004		
	λ (nm)*	T.E.*	ϵ^*	λ (nm)*	T.E.*	ϵ^*
C=O₄ e C=O₆	310	$n \rightarrow \pi^*$	3967	277	$n \rightarrow \pi^*$	---
Amida	371	$n \rightarrow \pi^*$	4681	>300	$n \rightarrow \pi^*$	---
	232	$\pi \rightarrow \pi^*$	5357	<250	$\pi \rightarrow \pi^*$	---

(*) λ = comprimento de onda; T.E.= transições eletrônicas; ϵ = absortividade molar ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)

6.2.2. Análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II)

A **Figura 36** traz o espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo de cobalto(II). As bandas encontradas e suas respectivas absortividades molar (ϵ) encontram-se na **Tabela 5**, bem como um comparativo com os dados obtidos para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

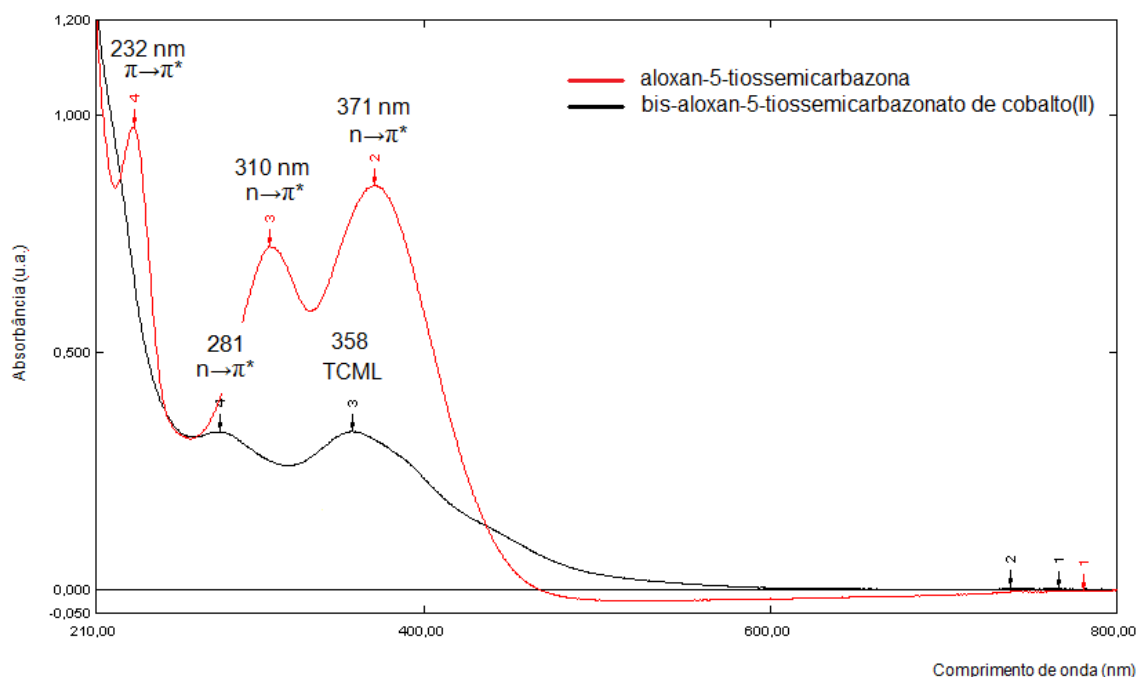


Figura 36: Espectro na região do ultravioleta-visível do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de cobalto(II).

Como pode ser observado na **Figura 36**, o espectro do complexo aloxan-5-tiossemicarbazona de cobalto(II) apresenta apenas duas bandas, nas regiões de 358 e 281 nm, enquanto o composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta três bandas, sendo estas na regiões de 371, 310 e 232 nm.

A banda em 281 nm corresponde às transições $n \rightarrow \pi^*$ das carbonilas 4 e 6 (conforme numeração na **Figura 30**). No entanto a banda presente na região de 358 nm pode ser proveniente de uma banda de transferência de carga metal-ligante entre o átomo de cobalto e o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

De acordo com Borgo, C. A., 2003, bandas atribuídas à transferência de carga metal-ligante (TCML) ocorrem em complexos cujos ligantes sejam insaturados, contendo orbitais π^* e também que sejam coordenados a metais de transição oxidáveis, como é o caso do íon cobalto.

Tabela 5: Comparação de dados do espectro de ultravioleta visível para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e o complexo de cobalto(II)

Atribuição	Aloxan-5-tiossemicarbazona			Complexo de cobalto(II)		
	λ (nm)*	T.E.*	ϵ^*	λ (nm)*	T.E.*	ϵ^*
C=O ₄ e C=O ₆	310	n→ π^*	3967	281	n→ π^*	6471
TCML	---	---	---	358	---	6510

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

6.2.3. Análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de níquel(II)

A **Figura 37** traz o espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo de níquel(II), cujas discussões para as bandas encontradas estão descritas a seguir.

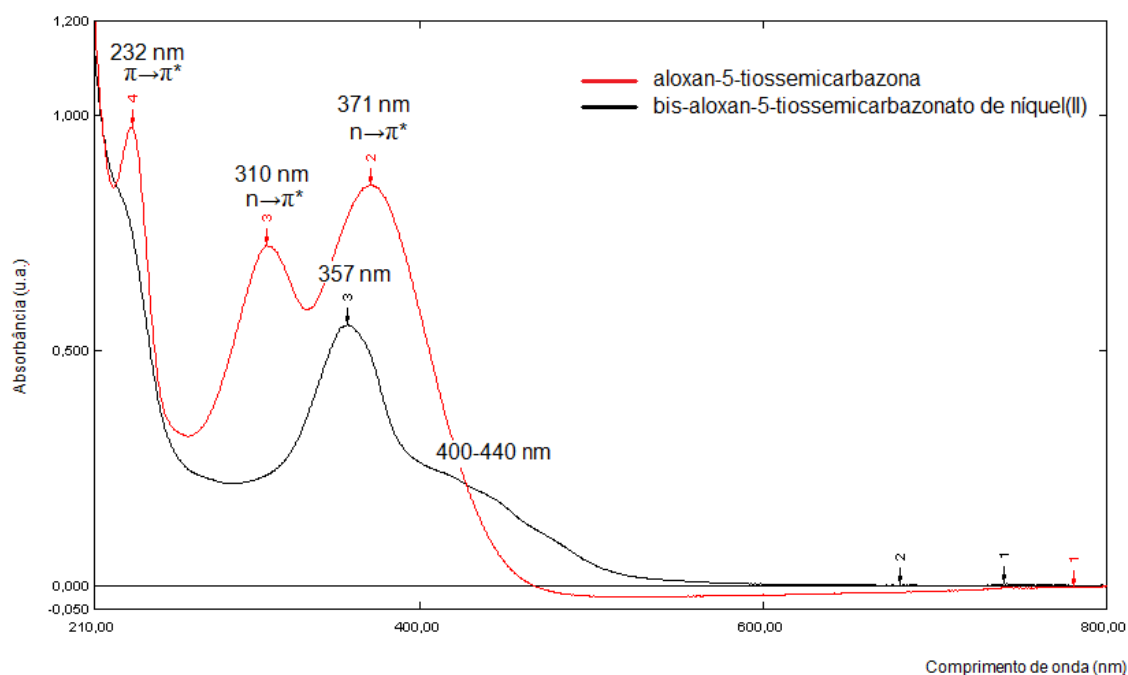


Figura 37: Espectro de espectroscopia na região do ultravioleta-visível do composto aloxan-5-tiossemicarbazona e do complexo de níquel(II).

De acordo com Ávila, J. M. M., 1998, os espectros de complexos de níquel(II) quadrado-planares frequentemente apresentam duas bandas, sendo uma na região de 666-434 nm e uma segunda banda em 434-370 nm. Como pode se observar no

espectro do complexo aloxan-5-tiossemicarbazona de níquel(II), ilustrado na **Figura 37**, o mesmo apresenta uma banda em 357 nm (28011 cm^{-1}), que está de acordo com dados encontrados por Ávila, J. M. M., 1998. No entanto, o espectro apresenta ainda, um ombro na região entre 400-440 nm, cujo valor de ϵ , não pode ser estimado.

6.3. Ressonância magnética nuclear de ^1H

A ressonância magnética nuclear (RMN) é adequada para estudar compostos contendo elementos com núcleos magnéticos, sendo particularmente importante para determinar as estruturas de espécies contendo hidrogênio, entre outros elementos. Além disso, é o método espectroscópico mais usado para a determinação de estruturas moleculares em solução e de líquidos puros. Em muitos casos, ela fornece informações sobre a forma com maior confiabilidade do que é possível com outras técnicas espectroscópicas, como por exemplo, a espectroscopia na região do infravermelho (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

6.3.1. Análise de ressonância magnética nuclear de ^1H para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

A análise de ressonância magnética nuclear do composto aloxan-5-tiossemicarbazona foi realizada em DMSO deuterado, em uma faixa de 0-14 ppm. A **Figura 38** apresenta os picos e deslocamentos químicos obtidos, sendo que os sinais encontrados e suas respectivas atribuições encontram-se na **Tabela 6**, bem como um comparativo com dados retirados da literatura.

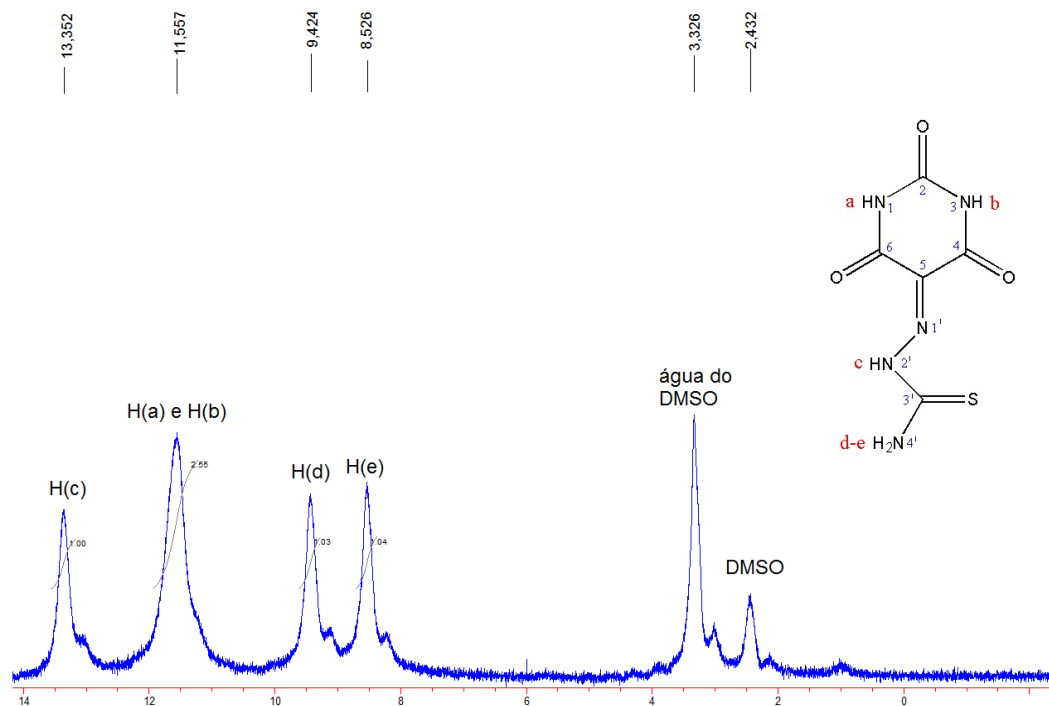


Figura 38: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

Como pode ser observado, o composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta apenas átomos de hidrogênio ligados diretamente a nitrogênios (grupos amina e amida). Dessa forma, observa-se que os sinais para o espectro de ressonância magnética nuclear são largos, o que pode ser atribuído ao fato de existir uma rápida troca intermolecular de prótons. Por causa dessa troca rápida, a largura do pico na base aumenta e sua altura diminui (Pavia, D. L. et al., 2010).

Em relação às aminas, a localização das absorções $-\text{NH}$ é bastante variável. Além disso, os picos $-\text{NH}$ são muito largos e fracos, sem nenhum acoplamento distinto. Essa condição pode ser causada por troca química de próton ou por alargamento quadrupolar, que é uma propriedade dos átomos diretamente ligada à simetria ao redor do núcleo (Pavia, D. L. et al., 2010).

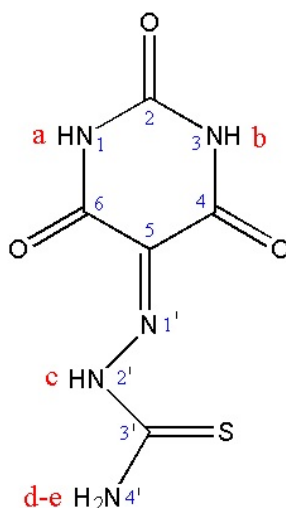


Figura 39: Esquema de numeração para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

De acordo com o espectro, as elevadas barreiras de rotação sugerem que os dois prótons [H(d) e H(e)], conforme **Figura 39**, não sejam facilmente substituíveis e, portanto, devem apresentar sinais distintos (Albu, T.V. et al., 2006). Além disso, como pode ser observado na **Tabela 6**, há um deslocamento químico do próton H(c) (conforme **Figura 39**) para um campo mais baixo. Esta tendência pode ser explicada pela ligação de hidrogênio intramolecular existente entre O6 e H(c) (Albu, T.V. et al., 2006). Essa explicação que pode ser confirmada por dados de difração de raios X na pág. 80.

Já em relação às amidas, o alargamento quadrupolar afeta apenas o próton diretamente ligado ao nitrogênio e em alguns casos, o alargamento deve-se à troca de prótons. Todavia, o pico de NH aparece como um singlete (Pavia, D. L. et al., 2010).

Como pode ser observado no espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona, há a presença de um singlete em 11,557 ppm, que é atribuído aos H(a) e H(b) (conforme **Figura 39**), uma vez que esses dois prótons ligados ao nitrogênio do anel aloxan [H(a) e H(b)] são equivalentes. Dessa forma, os sinais de RMN para os prótons ressonantes do anel aloxan devem estar em torno de 11,9 e 11,6 ppm (Albu, T.V. et al., 2006).

Tabela 6: Comparação dos dados de RMN obtidos para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona deste trabalho e dados da literatura

	Aloxan-5-tiossemicarbazona	
	Presente trabalho (ppm)	Albu, T.V. et al., 2006 (ppm)
H(a)-(b)	11,557	H(a)11,558 H(b) 11,779
H(c)	13,352	13,406
H(d)	9,424	9,503
H(e)	8,526	8,614

6.4. Difração de raios-X em monocristal

A difração de raios X é uma técnica de suma importância, que 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 (Shriver, D. F. e Atkins, P. W., 2008).

Sendo assim, 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, dentre outras (Cunha, S., 2008).

6.4.1. Análise de difração de raios X em monocristal para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

O composto aloxan-5-tiossemicarbazona cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$, (n° 14 da International Table for Crystallography, 2006) apresentando índices de discordância finais para os dados $I > 2\sigma(I)$ $R_1=0,0556$ e $wR_2=0,1157$ e para todos os dados $R_1=0,1436$ e $wR_2=0,1512$, conforme dados da análise de 1929 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 15454 reflexões totais. Os dados coletados na análise de difração de raios X em monocristal do composto aloxan-5-tiossemicarbazona estão descritos na **Tabela 7** e as todas as tabelas cristalográficas obtidas se encontram no **Anexo 1**.

Tabela 7: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto aloxan-5-tiossemicarbazona

Fórmula empírica	$C_5H_5N_5O_3S$
Peso molecular (g/mol)	215,20
Nome	aloxan-5-tiossemicarbazona
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensões da cela unitária	$a = 10,6415(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 7,3370(6)$ Å $\beta = 107,380(5)^\circ$ $c = 11,1600(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	831,55(12) Å ³
Z	4
Densidade calculada	1,719 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,379 mm ⁻¹
$F(000)$	440
Dimensões do cristal	0,14 x 0,10 x 0,09 mm
Região angular de varredura para coleta de dados	2,32 a 27,59°.
Regiões de índices	$-13 \leq h \leq 13, -9 \leq k \leq 9, -14 \leq l \leq 14$
Reflexões coletadas	15454
Reflexões independentes	1929 [R(int) = 0,0903]
“Completeness” para teta 27,59°	99,8 %
Máximo e mínimo de transmissão	0,9667 e 0,9488
Método de refinamento	Matriz de mínimos quadrados completa em F^2
Dados/restrições/parâmetros	1929 /0/147
S, índice de confiança incluindo F^2	1,000
Índices finais de discordância $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0556, wR_2 = 0,1157$
Índices de discordância de todas as reflexões	$R_1 = 0,1436, wR_2 = 0,1512$
Densidade eletrônica residual (máx. e mín.)	0,271 e -0,391 Å ⁻³

A estrutura cristalina/molecular do composto aloxan-5-tiossemicarbazona está representada na **Figura 40**. Dessa forma, a ligação C3-N3, que conecta os fragmentos tiossemicarbazona e aloxan apresenta comprimento de 1,311(4) Å, o que está de acordo com o comprimento de uma dupla ligação quando comparada com a soma dos raios covalentes (1,52 Å) (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001). Além disso, o comprimento da ligação C5-S1 que é de 1,645(4) Å condiz com o comprimento de uma dupla ligação, usando como parâmetro comparativo a soma dos raios covalentes (1,79 Å) (Suresh, C. H. e Koga, N., 2001).

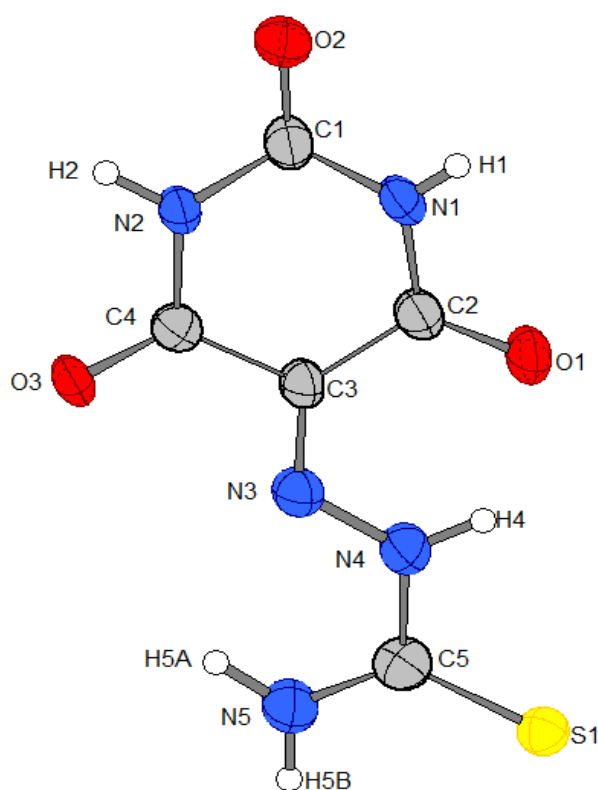


Figura 40: Representação estrutural da unidade assimétrica do composto aloxan-5-tiossemicarbazona com elipsóides térmicos com um nível de probabilidade de 40%.

Os principais ângulos de ligação do grupo tiossemicarbazona C3-N3-N4 119,1(3)°, N3-N4-C5 120,4(3)° e N4-C5-N5 116,1(3)° sugerem uma hibridização sp^2 para os átomos de C e N, confirmando que a fração tiossemicarbazona tende a planaridade, uma vez que os valores dos ângulos apresentados estão próximos a 120°.

Assim como no presente trabalho, Bandeira, K. C. T., et al. em 2011 publicou a estrutura cristalina do composto 5-nitroisatina-tiossemicarbazona, que é uma molécula essencialmente planar devido aos valores dos ângulos de ligação da fração tiossemicarbazona serem bastante próximos a 120°. As **Tabelas 8 e 9** apresentam os principais comprimentos e os ângulos de ligação para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona, respectivamente.

Tabela 8: Comprimentos de ligação (Å) selecionados para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

Comprimento de ligação	(Å)
C3-N3	1,311(4)
C5-S1	1,645(4)
N3-N4	1,313(4)

Tabela 9: Ângulos de ligação (°) selecionados para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

Ângulo de ligação	(°)
C3-N3-N4	119,1(3)
N3-N4-C5	120,4(3)
N4-C5-N5	116,1(3)
S1-C5-N4	117,5(3)

O desvio médio quadrático (rms) para o fragmento C1/C2/C3/C4/N1/N2/O1/O2/O3, referente ao aloxan é de 0,0319(23) Å (**Figura 41**) e para o fragmento C5/N3/N4/N5/S1, referente à fração tiossemicarbazona é de -0,0278(26) Å (**Figura 42**). Além disso, o ângulo interplanar (rms) entre os dois planos acima citados é de 8,16(17)°.

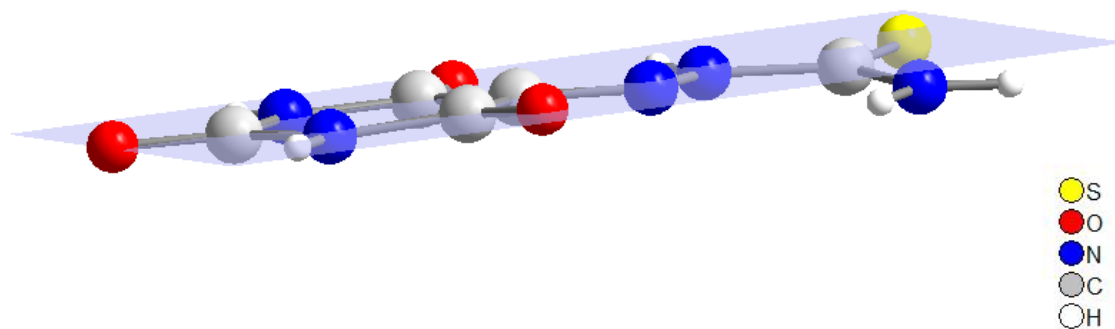


Figura 41: Desvio médio quadrático (rms) para o fragmento referente ao aloxan.

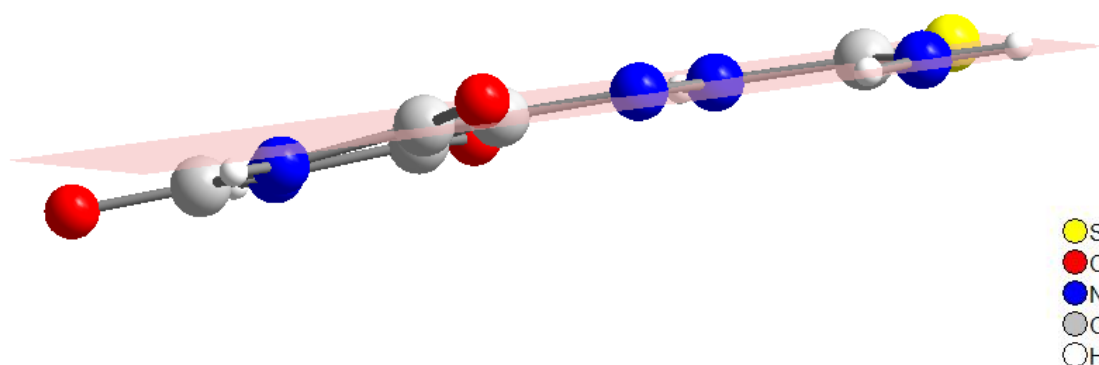


Figura 42: Desvio médio quadrático (rms) para o fragmento referente à fração tiossemicarbazona.

A cela elementar da estrutura cristalina do composto aloxan-5-tiossemicarbazona é formada pelo arranjo de quatro moléculas do composto, ou seja, $Z=4$. Há a presença de extensas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na estrutura cristalina do composto, ocorrendo assim, a formação de uma rede tridimensional, como pode ser visto na **Figura 43**.

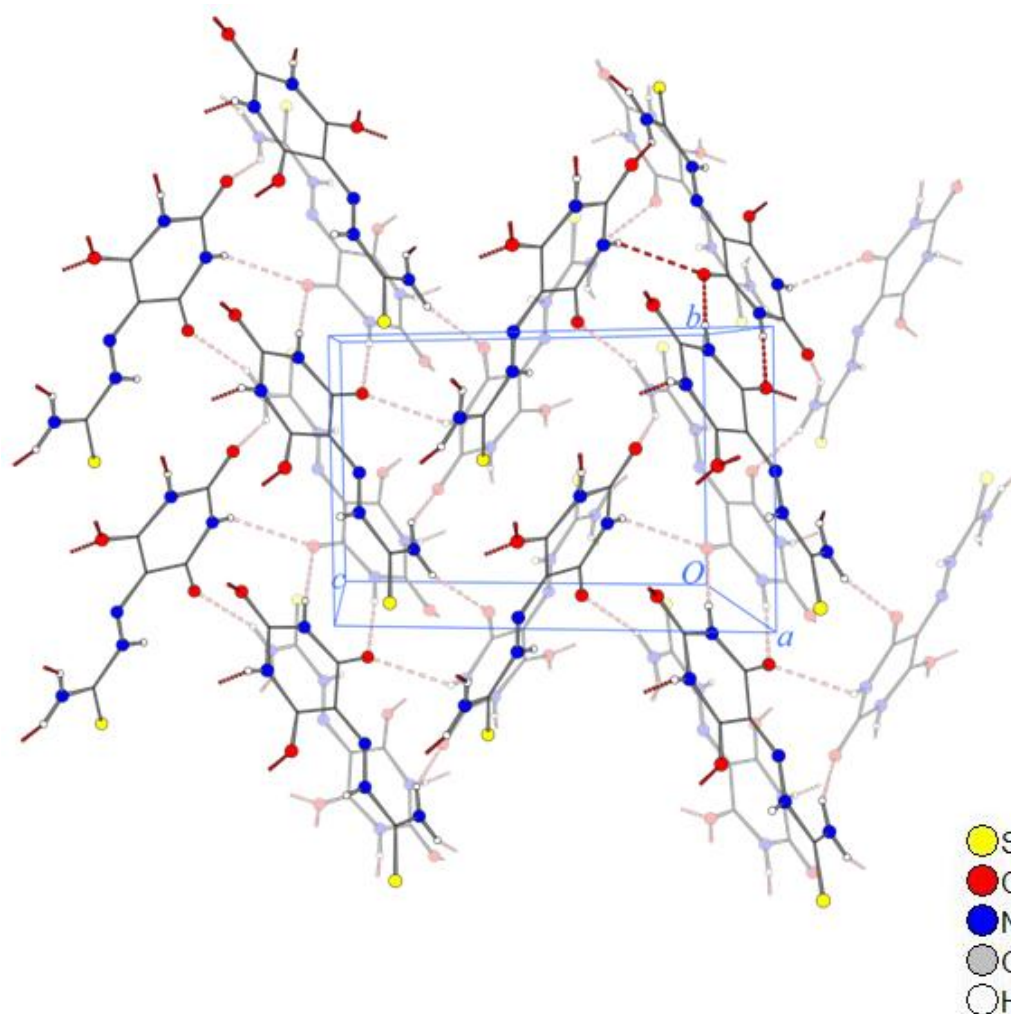


Figura 43: Estrutura cristalina/molecular do aloxan-5-tiossemicarbazona, evidenciando a formação de uma rede tridimensional

A estrutura cristalina do composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta a formação de uma rede supramolecular que é estabilizada por interações intra e intermoleculares, como pode ser visto na **Figura 44**. As diferentes interações intermoleculares que estabilizam a estrutura cristalina são: $N(5)-H(5A)\cdots O(2)$, $N(2)-H(2)\cdots O(3)$, $N(5)-H(5B)\cdots O(1)$, $N(1)-H(1)\cdots O(3)$, e $N(1)-H(1)\cdots S(1)$. Já a interação intramolecular é formada por $N(4)-H(4)\cdots O(1)$.

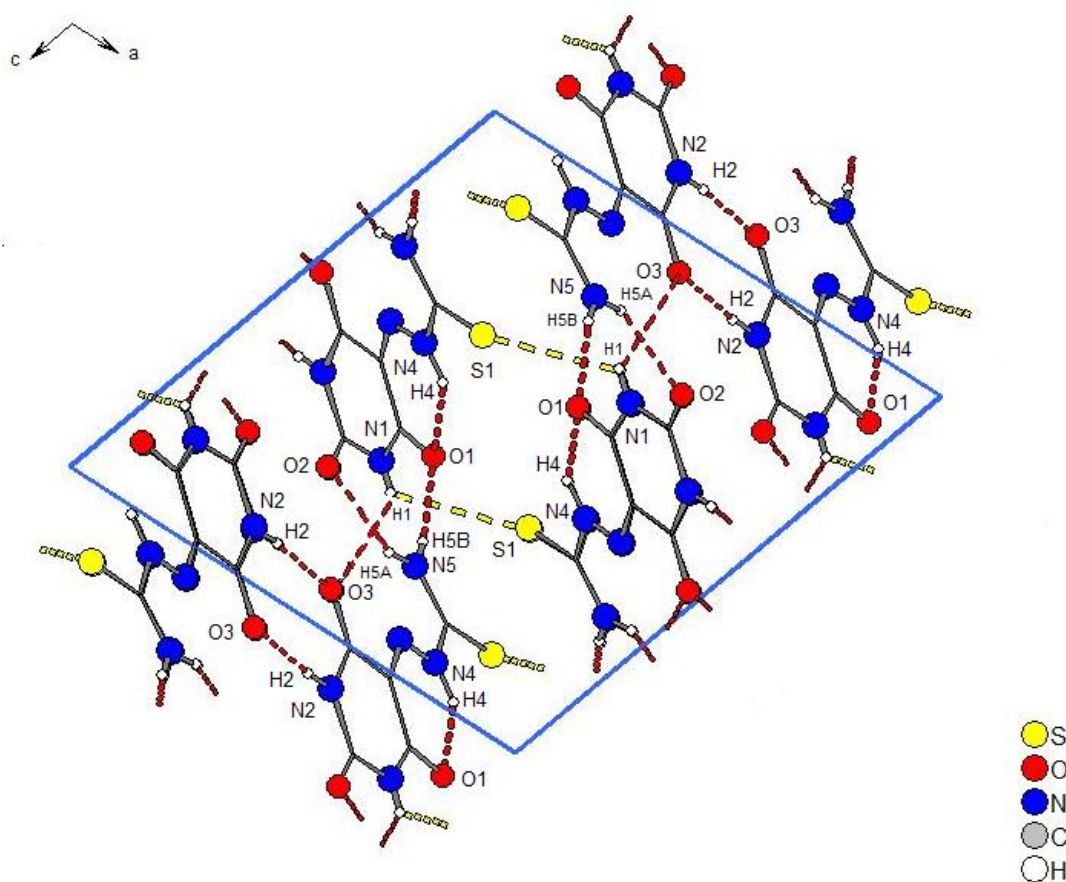


Figura 44: Representação das interações intra e intermoleculares formadas no composto aloxan-5-tiossemicarbazona vista na direção cristalográfica [010].

Para uma melhor visualização, essas interações intra e intermoleculares serão mostradas separadas. Além disso, a **Tabela 10** traz todos os valores de ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

A **Figura 45** mostra as interações intermoleculares formadas por [H...A] N(5)–H(5A)...O(2), com comprimento de ligação de 2,25(4) Å e ângulo de 144(3)°; [H...A] N(2)–H(2)...O(3), comprimento de ligação de 1,98(4) Å e ângulo de 173(4)°. Essas distâncias atribuídas para ambas às interações são menores que a soma dos raios de Van der Waals 3,05 Å e 2,60 Å dos átomos de hidrogênio e enxofre e hidrogênio e oxigênio, respectivamente (Batsanov, S. S., 2001).

Como pode ser visto na **Figura 45**, o átomo de hidrogênio (H5A) de uma fração tiossemicarbazona de uma molécula do composto aloxan-5-

tiossemicarbazona faz uma ligação de hidrogênio com um átomo de oxigênio (O2) de um aloxan de uma molécula vizinha do composto. Além disso, o hidrogênio (H2) do aloxan de uma molécula do composto aloxan-5-tiossemicarbazona faz uma ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio (O3) de um aloxan de uma molécula vizinha do composto, gerando um anel de oito membros, adquirindo assim, estabilidade.

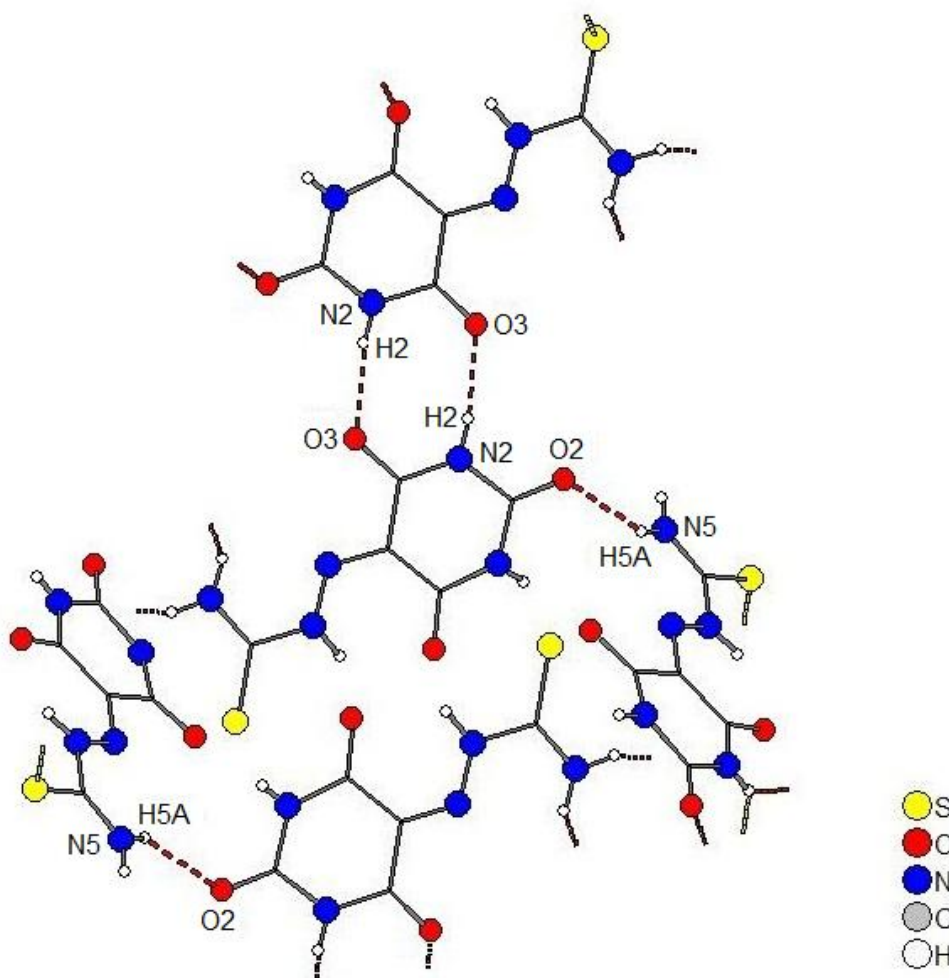


Figura 45: Representação das interações intermoleculares N(5)–H(5A)···O(2), códigos de simetria: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ e N(2)–H(2)···O(3), códigos de simetria: $-x+1, -y, -z+2$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

A **Figura 46** ilustra as interações intermoleculares formadas por [H···A] N(5)–H(5B)···O(1), com comprimento de ligação de 2,08(5) Å e ângulo de 158(4)°; [H···A] N(1)–H(1)···O(3), comprimento de ligação de 2,46(4) Å e ângulo de 125(3)°. Essas distâncias atribuídas para ambas às interações são menores que a soma dos

raios de Van der Waals 3,05 Å e 2,60 Å dos átomos de hidrogênio e enxofre e hidrogênio e oxigênio, respectivamente (Batsanov, S. S., 2001).

Como mostra a **Figura 46**, o átomo de hidrogênio (H5B) de uma fração tiossemicarbazona de uma molécula do composto aloxan-5-tiossemicarbazona faz uma ligação de hidrogênio com um átomo de oxigênio (O1) de um aloxan de uma molécula vizinha do composto. No entanto, o átomo de hidrogênio (H1) do aloxan da mesma molécula anterior citada faz uma ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio (O3) de um aloxan de uma molécula vizinha.

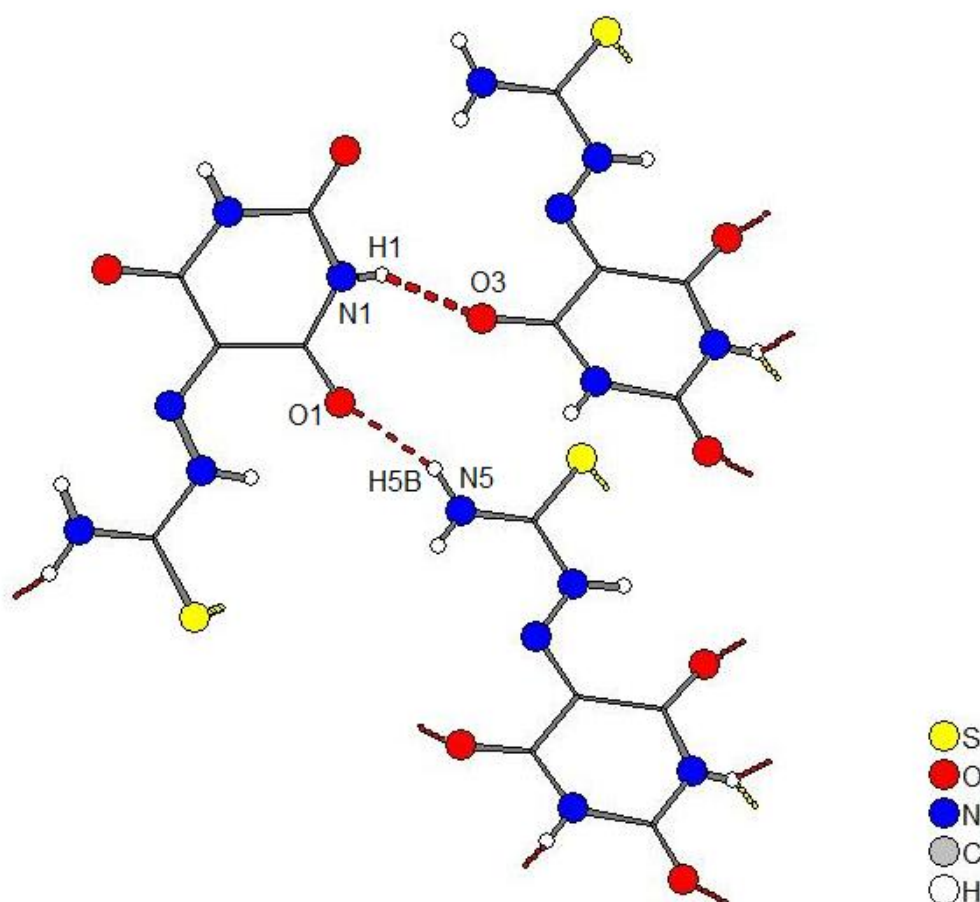


Figura 46: Representação das interações intermoleculares N(5)–H(5B)⋯O(1), códigos de simetria: $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ e N(1)–H(1)⋯O(3), códigos de simetria: $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

As interações intermoleculares formadas por [H⋯A] N(1)–H(1)⋯S(1), com comprimento de ligação de 3,03(4) Å e ângulo de 123(4)° podem ser visualizadas na

Figura 47. Essa distância atribuída para as interações são menores que a soma dos raios de Van der Waals 3,05 Å dos átomos de hidrogênio e enxofre, respectivamente (Batsanov, S. S., 2001).

De acordo com a **Figura 47**, pode-se perceber que o átomo de hidrogênio (H1) da estrutura do aloxan de uma molécula do composto aloxan-5-tiossemicarbazona faz uma ligação de hidrogênio com um átomo de enxofre (S1) de uma fração tiossemicarbazona de uma molécula vizinha do composto.

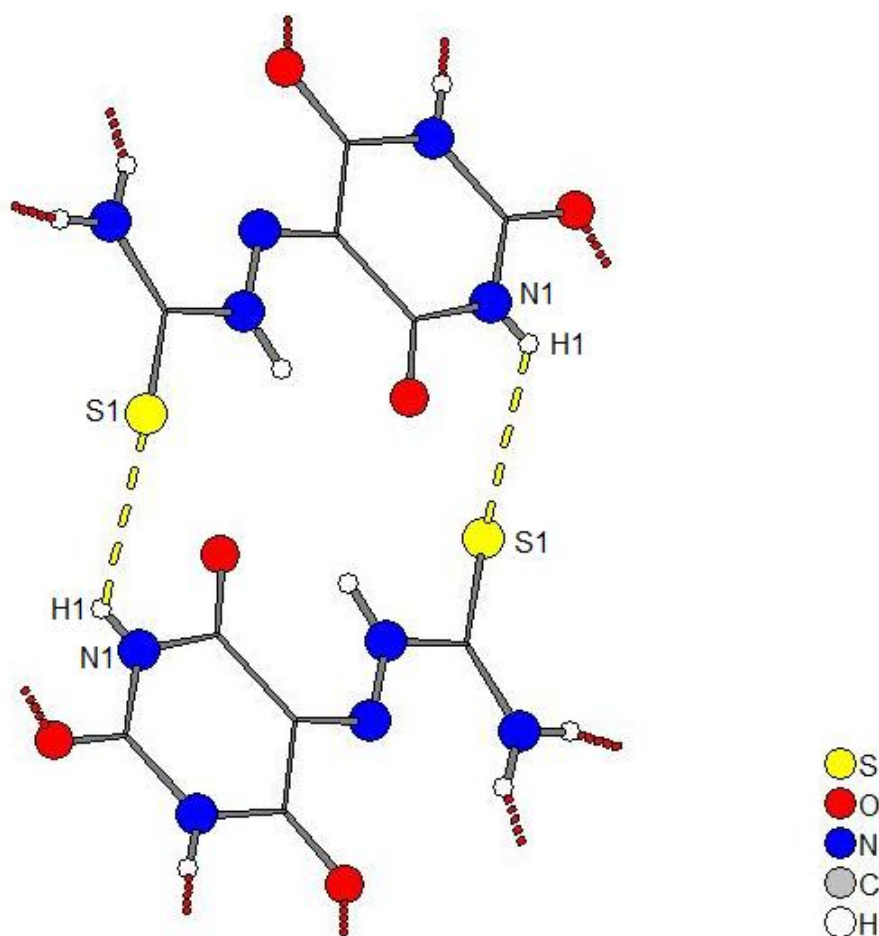


Figura 47: Representação das interações intermoleculares N(1)–H(1)⋯S(1), códigos de simetria: $-x, -y+1, -z+2$ do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

No que diz respeito às interações intramoleculares, estas podem ser elucidadas de acordo com **Figura 48**. A interação intramolecular presente na estrutura cristalina do aloxan-5-tiossemicarbazona é formada por [H⋯A] N(4)–H(4)⋯O(1), com um comprimento de ligação de 2,02(4) Å e ângulo de 126(4)°.

A **Figura 48** mostra que o átomo de hidrogênio (H4) da fração tiossemicarbazona da molécula do composto aloxan-5-tiossemicarbazona faz uma ligação de hidrogênio intramolecular com o átomo de oxigênio (O1) da fração aloxan, gerando um anel de seis membros.

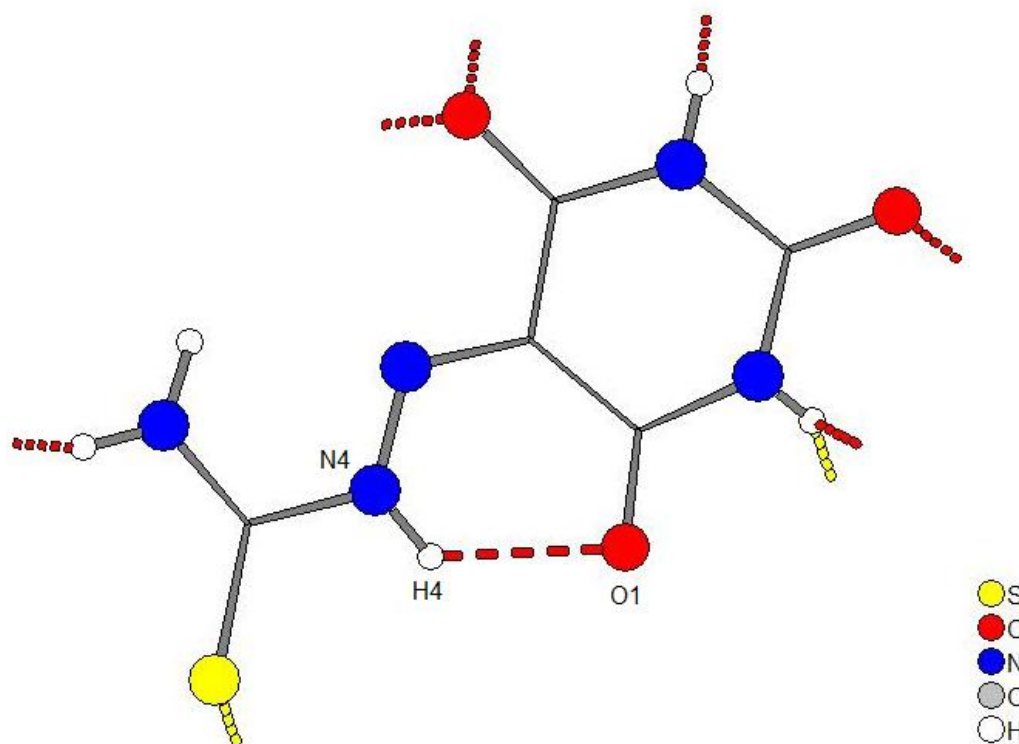


Figura 48: Representação da interação intramolecular N(4)–H(4)⋯O(1) do composto aloxan-5-tiossemicarbazona.

Tabela 10: Ligações de hidrogênio (Å e °) para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Desvios padrão entre parênteses.

D-H⋯A	d(D-H)	d(H⋯A)	d(D⋯A)	∠(DHA)
N(5)-H(5A)⋯O(2)#1	0,91(4)	2,25(4)	3,036(4)	144(3)
N(2)-H(2)⋯O(3)#2	0,86(4)	1,98(4)	2,837(4)	173(4)
N(5)-H(5B)⋯O(1)#3	0,89(5)	2,08(5)	2,916(4)	158(4)
N(4)-H(4)⋯O(1)	0,88(5)	2,02(4)	2,632(4)	126(4)
N(1)-H(1)⋯O(3)#4	0,71(4)	2,46(4)	2,923(4)	125(4)
N(1)-H(1)⋯S(1)#5	0,71(4)	3,03(4)	3,468(4)	123(4)

#1 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ #2 $-x+1, -y, -z+2$ #3 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ #4 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #5 $-x, -y+1, -z+2$

A ocorrência da ligação C3–N3, que comprova a obtenção do ligante, a presença das interações intra e intermoleculares e demais detalhes acerca da estrutura do composto aloxan-5-tiossemicarbazona que foram inferidos nas análises espectroscópicas apresentadas, acabaram por ser confirmadas com o estudo da estrutura obtida na análise por difração de raios X em monocristal, ressaltando a importância do uso destas técnicas complementares para a discussão detalhada do composto.

7. CONCLUSÕES

A caracterização do composto aloxan-5-tiossemicarbazona se deu por espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear de ^1H e análise de difração de raios-X em monocristal. Além disso, o trabalho apresenta também a síntese e análise espectroscópica dos complexos de níquel(II) e cobalto(II) com o composto citado acima.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi de suma importância para que fosse possível confirmar a obtenção do composto aloxan-5-tiossemicarbazona. A presença da banda C=N, devido ao ataque nucleofílico sofrido pela carbonila do aloxan através do nitrogênio da tiossemicarbazida é uma confirmação da obtenção do composto de interesse.

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível, bem como a análise por ressonância magnética nuclear de ^1H foram de grande valia para a execução desse trabalho. Através do espectro de ultravioleta-visível pode-se perceber que o composto permaneceu na forma tiona e pode-se perceber também, a influência de diferentes tipos de transições devido aos sistemas conjugados presente no composto.

Na análise de ressonância magnética observou-se como o espectro é influenciado devido ao fato de existirem apenas hidrogênios ligados diretamente a átomos de nitrogênio, uma vez que o composto aloxan-5-tiossemicarbazona apresenta grupos tioamina e amida em sua estrutura. Devido às rápidas trocas intermoleculares de prótons, os picos no espectro são bastante largos, característicos de grupos -NH.

Além disso, através do espectro de ressonância magnética nuclear percebe-se o deslocamento químico do próton H(c). Esse fato pode ser explicado pela presença de ligação de hidrogênio intramolecular existente entre O6 e H(c).

Com base na técnica de difração de raios X em monocristal, conclui-se que o composto aloxan-5-tiossemicarbazona, cristaliza no sistema monoclinico e pertence ao grupo espacial $P2_1/n$. Além disso, os principais ângulos de ligação do grupo

tiossemicarbazona C3–N3–N4 119,1(3)°, N3–N4–C5 120,4(3)° e N4–C5–N5 116,1(3)° confirmam que a fração tiossemicarbazona tende a planaridade.

Ainda com base nos dados de difração de raios X em monocristal, a cela elementar do aloxan-5-tiossemicarbazona é formada pelo arranjo de quatro moléculas do composto. Há também, a formação de uma rede supramolecular tridimensional, que é estabilizada por interações intra e intermoleculares.

Em relação aos complexos sintetizados, com base nos dados obtidos através da análise de espectroscopia na região do infravermelho, sugere-se que no complexo bis-aloxan-5-tiossemicarbazonato de cobalto(II), o composto aloxan-5-tiossemicarbazona atue como um quelante tridentado N,O,S-doador. Dessa forma, o complexo deve apresentar uma geometria octaédrica.

Para o complexo de níquel(II), é sugerido que o composto aloxan-5-tiossemicarbazona atue de forma bidentada, com coordenação ao centro metálico através dos átomos de N e O, conferindo assim, uma geometria quadrado-planar.

Na espectroscopia na região do ultravioleta-visível, o complexo de cobalto(II) apresenta uma banda em 358 nm, que pode ser proveniente de uma transferência de carga metal-ligante entre o átomo de cobalto e o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. No entanto, o complexo de níquel(II) apresenta uma banda na região de 357 nm, que está de acordo com os valores encontrados para complexos quadrado-planares de níquel(II).

Além disso, foi possível contribuir para a expansão do banco de dados de estruturas cristalinas, uma vez que houve a publicação do artigo 1-(2,4,6-trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)-thiosemicarbazide, sendo que este pode ser encontrado no **Anexo 2**.

7.1. *Perspectivas futuras*

Até o presente momento, são esperados os resultados da análise de difração de raios X em monocristais para os complexos de cobalto(II) e níquel(II) com o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Cabe salientar, que ensaios de complexação com o composto aloxan-5-tiossemicarbazona e outros diferentes metais continuam sendo estudados pelo grupo de pesquisa do LCSI – FURG, visando a obtenção de monocristais aptos a difração de raios X.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBU, T. V. et al. Hybrid density functional theory investigation of a series of alloxan-based thiosemicarbazones and semicarbazonas. **Central European Journal of Chemistry**, 4(4) p.646-665, 2006.

ALHADI, A. A., et al. 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyde thiosemicarbazone. **Acta Crystallographica Section E**, E64, o1606, 2008.

ARUNAN, E. et al. Definitions of the hydrogen Bond (IUPAC recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**. Vol. 83, No. 8, p.1637-1641, 2011.

ÁVILA, J. M. M. Estudo da complexação da 5-amino-6-bromo-8-hidróxi-1,4-naftoquinona com metais de transição. **Dissertação de mestrado**. Instituto de Química-UFRGS, 1998.

BAIRROS, A. V. Biomarcadores sanguíneos do estresse oxidativo em ratos normais e diabéticos tratados com N-acetilcisteína. **Dissertação de mestrado**. Centro de Ciências Naturais e Exatas-UFSM, 2009.

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

BATSANOV, S. S. Van der Waals Radii of Elements. **Inorganic Materials**, Vol. 37, No. 9, p.871-885, 2001.

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: O amplo perfil farmacológico e usos clínicos. **Química Nova**, Vol. 27 No. 3, p.461-471, 2004.

BEYER, H., BISCHOFF, C. e WOLTER, G. Thiazoles. XXVII. 2-Thiazolylhydrazones. **Chemische Berichte**, 89, p.1095-1099, 1956.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª reimpressão. Viçosa: UFV, 2008, 189p.

BORGO, C. A. Preparação e caracterização do complexo cobaloxima e sua utilização na construção de um eletrodo modificado. Um experimento eletroquímico no curso de graduação. **Química Nova**, Vol. 26, No. 6, p.943-947, 2003

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

BRUKER. **COSMO, SAINT and SADABS**. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 2005.

CUNHA, S. Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios x. **Química Nova**, Vol. 31, No. 4, p.906-909, 2008.

DOUROS, J. D. e KERST, A. F., Alloxan-5-thiosemicarbazone as na antibacterial agent. **United States Patente Office**, Patented Nov. 20, 1973.

DUNITZ, J. D. e SCHWEIZER, W. B. Alloxan: Is it really a problem structure? **Crystal Engineering Communications**, 9, p.266–269, 2007.

FONSECA, A. S., et al. Síntese e caracterização estrutural do ligante isatina-3-(N-benziltiossemicarbazona) e do seu complexo de mercúrio(II). **Química Nova**, Vol. 33, No. 7, p.1453-1456, 2010.

HALL, M. D., et al. Synthesis and Structure_Activity Evaluation of Isatin- β -thiosemicarbazones with Improved Selective Activity toward Multidrug-Resistant Cells Expressing P-Glycoprotein⁺. **Journal Medicinal Chemistry**, 54, p.5878–5889, 2011.

HAO, Y. M. 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde-thiosemicarbazone. **Acta Crystallographica Section E**, E66, o2211, 2010.

INTERNACIONAL TABLE FOR CRYSTALLOGRAPHY. **Classification and coordinate systems of space groups**. Vol. A, cap. 2.1, p.14-16, 2006.

LI, M. X., et al. Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with heterocyclic substituted thiosemicarbazones: Synthesis, characterization, X-ray crystal structures and antitumor comparison. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 45, p.3169-3177, 2010.

LOBANA, T. S., Bonding Trends of Thiosemicarbazones in Mononuclear and Dinuclear Copper(I) Complexes: Syntheses, Structures, and Theoretical Aspects. **Inorganic Chemistry**, Vol. 45, No. 4, p.1535-1542, 2006.

LOCATELLI, A. Arranjos supramoleculares de triazenidos e complexos de Ag(I) através de ligações de hidrogênio. **Dissertação de Mestrado**. Centro de Ciências Naturais e Exatas-UFSM, 2008.

LOPEZ-TORRES, E. et al. Versatile Chelating Behavior of Benzil Bis(thiosemicarbazone) in Zinc, Cadmium, and Nickel Complexes. **Inorganic Chemistry**, Vol. 43, No. 17, p.5222-5230, 2004.

MENDES, I. C., et al. Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 3- and 4-formylpyridine and 3- and 4-acetylpyridine. **Journal of Molecular Structure**, 559, p.355-360, 2001.

NICHOL, G. S e CLEGG, W. Hydrogen-bonding and carbonyl-carbonyl interactions in violuric acid methanol solvate. **Acta Crystallographica Section C**, C61, p.o721-o724, 2005.

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, p.2146-2156, 2011.

PAL, I., BASULI, F. e BHATTACHARYA, S. Thiosemicarbazone complexes of the platinum metals. A story of variable coordination modes. **Proceedings Indian Academy Science (Chem. Sci.)**, Vol. 114, No. 4, p.255-268, 2002.

PAVIA, D. L., et al. **Introdução à espectroscopia**. Trad. Pedro Barros, 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 700 p., 2010.

PEDERZOLLI, F. R. S., et al. 1-(5-Bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide acetonitrile monosolvate. **Acta Crystallographica Section E**, E67, o1804, 2011.

PEDERZOLLI, F. R. S. Estudo estrutural de ligantes tiossemicarbazonas e de um complexo de níquel(II). **Dissertação de mestrado**. Escola de Química e Alimentos-FURG, 2011.

PERES, G. L. Síntese e caracterização de ligantes oximas e tiossemicarbazonas e seus complexos. **Dissertação de mestrado**. Escola de Química e Alimentos-FURG, 2009.

PERVEZ, H., et al. (*Z*)-4-Hexyl-1-(5-nitro-2-oxo-2,3-dihydro-1H-indol-3-ylidene)thiosemicarbazide. **Acta Crystallographica Section E**, E65, p.o2698-o2699, 2009.

POYRAZ, M., et al. Synthesis, crystal structure and biological activity of 1-(1H-benzoimidazol-2-yl)-ethanone tiossemicarbazonas and its cobalt complex. **Polyhedron**, 27, p.2091-2096, 2008.

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, p.2547-2552, 2008.

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

SCHWARCZ, J. Alloxan. Department of Chemistry McGill University: **Office for Science and Society**, p.1, 2003.

SHEBALDINA, L. S. et al. Synthesis and Physicochemical Properties of *d*- and *f*-Metal Complexes with Alloxan. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, Vol. 30, No. 1, p.38-42, 2004.

SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Trad. Roberto de Barros Faria. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 848 p., 2008.

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, p.467-476, 2010.

SURESH, C. H. e KOGA, N. A Consistent Approach toward Atomic Radii. **The Journal of Physical Chemistry A**, 105, p.5940-5944, 2001.

TENÓRIO, R. P., et al. Tiosemicarbazonas: Método de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. **Química Nova**, Vol. 28 No. 6, p.3646-3652, 2008.

TOMA, H. E., FERREIRA, A. M. C. e SERRA, O. A. Desenvolvimento da Química Inorgânica no Brasil. **Química Nova**, Vol. 25, Supl. I, p.66-73, 2002.

WEST, D. X. e BAIN, G. A. Structural studies of three isomeric forms of heterocyclic N(4)-substituted thiosemicarbazones and two nickel(II) complexes. **Polyhedron**, Vol. 15, No. 4, p.665- 674, 1996.

ANEXOS

***Anexo 1: Tabelas cristalográficas do composto aloxan-
5-tiossemicarbazona***

Tabela 1: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros equivalentes de deslocamentos isotrópicos (U_{eq}) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) do composto aloxan-5-tiossemicarbazona
Desvios padrão entre parênteses

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1787(1)	9493(1)	11312(1)	49(1)
O(3)	4801(2)	2077(3)	10689(2)	43(1)
O(2)	1726(2)	-867(4)	7632(3)	49(1)
O(1)	566(2)	4570(3)	8863(3)	46(1)
N(5)	4116(3)	7883(5)	11940(3)	41(1)
N(3)	3183(3)	4951(4)	10601(3)	34(1)
N(4)	2392(3)	6328(4)	10593(3)	39(1)
N(2)	3281(3)	686(4)	9107(3)	32(1)
N(1)	1178(3)	1857(4)	8271(3)	36(1)
C(5)	2851(4)	7857(5)	11334(4)	34(1)
C(4)	3687(3)	2089(5)	9943(4)	32(1)
C(1)	2034(3)	473(5)	8283(4)	33(1)
C(3)	2734(3)	3546(4)	9874(3)	30(1)
C(2)	1418(3)	3399(5)	8981(3)	34(1)

Tabela 2: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Desvios padrão entre parênteses

Comprimentos de ligação	(Å)
S(1)-C(5)	1,645(4)
O(3)-C(4)	1,229(4)
O(2)-C(1)	1,208(4)
O(1)-C(2)	1,228(4)
N(5)-C(5)	1,314(5)
N(5)-H(5A)	0,91(4)
N(5)-H(5B)	0,89(5)
N(3)-C(3)	1,311(4)
N(3)-N(4)	1,313(4)
N(4)-C(5)	1,393(5)
N(4)-H(4)	0,88(4)
N(2)-C(4)	1,369(4)
N(2)-C(1)	1,380(4)
N(2)-H(2)	0,86(4)
N(1)-C(2)	1,360(5)
N(1)-C(1)	1,362(5)
N(1)-H(1)	0,71(4)
C(4)-C(3)	1,460(5)
C(3)-C(2)	1,459(5)
Ângulos de ligação	(°)
C(5)-N(5)-H(5A)	122(2)
C(5)-N(5)-H(5B)	115(3)
H(5A)-N(5)-H(5B)	123(4)
C(3)-N(3)-N(4)	119,1(3)
N(3)-N(4)-C(5)	120,4(3)
N(3)-N(4)-H(4)	126(3)
C(5)-N(4)-H(4)	114(3)

C(4)-N(2)-C(1)	125,8(3)
C(4)-N(2)-H(2)	119(2)
C(1)-N(2)-H(2)	115(3)
C(2)-N(1)-C(1)	127,3(3)
C(2)-N(1)-H(1)	117(3)
C(1)-N(1)-H(1)	116(3)
N(5)-C(5)-N(4)	116,1(3)
N(5)-C(5)-S(1)	126,3(3)
N(4)-C(5)-S(1)	117,5(3)
O(3)-C(4)-N(2)	120,0(3)
O(3)-C(4)-C(3)	123,8(3)
N(2)-C(4)-C(3)	116,2(3)
O(2)-C(1)-N(1)	122,8(3)
O(2)-C(1)-N(2)	121,8(3)
N(1)-C(1)-N(2)	115,4(3)
N(3)-C(3)-C(2)	125,4(3)
N(3)-C(3)-C(4)	115,1(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119,5(3)
O(1)-C(2)-N(1)	121,0(3)
O(1)-C(2)-C(3)	123,3(3)
N(1)-C(2)-C(3)	115,7(3)

Tabela 3: Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$) para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão $-2\pi^2[h^2a^2U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$. Desvios padrão entre parênteses

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
S(1)	51(1)	36(1)	62(1)	-4(1)	19(1)	5(1)
O(3)	30(1)	41(2)	43(2)	-10(1)	-13(1)	10(1)
O(2)	38(2)	39(2)	58(2)	-21(1)	-3(1)	1(1)
O(1)	35(2)	37(2)	53(2)	-4(1)	-7(1)	12(1)
N(5)	34(2)	31(2)	52(2)	-9(2)	3(2)	-3(2)
N(3)	35(2)	29(2)	33(2)	0(1)	3(1)	3(1)
N(4)	33(2)	31(2)	45(2)	-6(2)	0(2)	4(2)
N(2)	26(2)	28(2)	35(2)	-4(1)	-3(1)	6(1)
N(1)	25(2)	35(2)	37(2)	-6(2)	-5(2)	1(2)
C(5)	39(2)	25(2)	37(2)	2(2)	10(2)	-2(2)
C(4)	30(2)	30(2)	33(2)	-4(2)	4(2)	1(2)
C(1)	27(2)	33(2)	36(2)	2(2)	5(2)	2(2)
C(3)	28(2)	27(2)	29(2)	2(2)	2(2)	5(2)
C(2)	29(2)	32(2)	33(2)	-1(2)	0(2)	2(2)

Tabela 4: Coordenadas atômicas dos átomos de hidrogênios ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos (Ueq) ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Desvios padrão entre parênteses

	x	y	z	Ueq
H(5A)	4650(40)	6940(50)	11890(40)	44(12)
H(2)	3820(40)	-190(50)	9120(30)	40(12)
H(5B)	4400(50)	8870(70)	12400(50)	84(18)
H(4)	1560(50)	6390(60)	10150(40)	72(15)
H(1)	540(40)	1750(50)	7850(40)	44(14)

Tabela 5: Ângulos de torção (°) para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona

C(3)-N(3)-N(4)-C(5)	-178,5(4)
N(3)-N(4)-C(5)-N(5)	5,3(5)
N(3)-N(4)-C(5)-S(1)	-177,8(3)
C(1)-N(2)-C(4)-O(3)	175,4(4)
C(1)-N(2)-C(4)-C(3)	-5,1(6)
C(2)-N(1)-C(1)-O(2)	178,7(4)
C(2)-N(1)-C(1)-N(2)	-0,4(6)
C(4)-N(2)-C(1)-O(2)	-175,0(4)
C(4)-N(2)-C(1)-N(1)	4,1(6)
N(4)-N(3)-C(3)-C(2)	3,5(6)
N(4)-N(3)-C(3)-C(4)	179,7(3)
O(3)-C(4)-C(3)-N(3)	5,6(6)
N(2)-C(4)-C(3)-N(3)	-174,0(3)
O(3)-C(4)-C(3)-C(2)	-177,9(4)
N(2)-C(4)-C(3)-C(2)	2,5(5)
C(1)-N(1)-C(2)-O(1)	178,4(4)
C(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-1,7(6)
N(3)-C(3)-C(2)-O(1)	-3,5(6)
C(4)-C(3)-C(2)-O(1)	-179,6(4)
N(3)-C(3)-C(2)-N(1)	176,7(4)
C(4)-C(3)-C(2)-N(1)	0,6(5)

Tabela 6: Ligações de hidrogênio (Å e °) para o composto aloxan-5-tiossemicarbazona. Desvios padrão entre parênteses

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(5)-H(5A)...O(2)#1	0,91(4)	2,25(4)	3,036(4)	144(3)
N(2)-H(2)...O(3)#2	0,86(4)	1,98(4)	2,837(4)	173(4)
N(5)-H(5B)...O(1)#3	0,89(5)	2,08(5)	2,916(4)	158(4)
N(4)-H(4)...O(1)	0,88(5)	2,02(4)	2,632(4)	126(4)
N(1)-H(1)...O(3)#4	0,71(4)	2,46(4)	2,923(4)	125(4)
N(1)-H(1)...S(1)#5	0,71(4)	3,03(4)	3,468(4)	123(4)

#1 $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ #2 $-x+1, -y, -z+2$ #3 $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ #4 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #5 $-x, -y+1, -z+2$

***Anexo 2: 1-(2,4,6-trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)-
thiosemicarbazide***

1-(2,4,6-Trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)-thiosemicarbazide

Viviane C. D. Bittencourt,^a Vanessa Carratu Gervini,^{a*} Leandro Bresolin,^a Aline Locatelli^b and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96203-900, Rio Grande, RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, Campus, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil, and ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon s/n, Campus, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil
Correspondence e-mail: adriano@daad-alumni.de

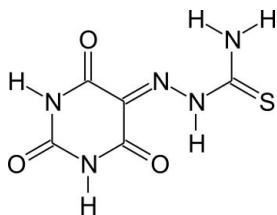
Received 15 March 2012; accepted 20 March 2012

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.005$ Å; R factor = 0.056; wR factor = 0.148; data-to-parameter ratio = 13.1.

The title molecule, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$, is approximately planar, with a maximum deviation from the mean plane through the non-H atoms of 0.182 (3) Å for the amine N atom. In the crystal, molecules are connected *via* $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ interactions, building a three-dimensional hydrogen-bonded network. Additionally, a weak intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond is observed.

Related literature

For the synthesis of alloxan-5-thiosemicarbazone, see: Beyer *et al.* (1956). For the antibacterial activity of alloxan-5-thiosemicarbazone against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, see: Douros *et al.* (1973).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$
 $M_r = 215.20$

Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 10.6415$ (8) Å

$b = 7.3370$ (6) Å
 $c = 11.160$ (1) Å
 $\beta = 107.380$ (5)°
 $V = 831.55$ (12) Å³
 $Z = 4$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.38$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.14 \times 0.10 \times 0.09$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2005)
 $T_{\min} = 0.949$, $T_{\max} = 0.967$

15454 measured reflections
1929 independent reflections
955 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.090$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.056$
 $wR(F^2) = 0.148$
 $S = 1.00$
1929 reflections

147 parameters
All H-atom parameters refined
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.27$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.39$ e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N5}-\text{H4}\cdots\text{O2}^{\text{i}}$	0.91 (4)	2.26 (4)	3.036 (4)	143 (3)
$\text{N2}-\text{H2}\cdots\text{O3}^{\text{ii}}$	0.86 (4)	1.98 (4)	2.837 (4)	173 (4)
$\text{N5}-\text{H5}\cdots\text{O1}^{\text{iii}}$	0.89 (5)	2.08 (5)	2.916 (4)	158 (4)
$\text{N4}-\text{H3}\cdots\text{O1}$	0.88 (4)	2.01 (4)	2.631 (4)	126 (4)
$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O3}^{\text{iv}}$	0.70 (4)	2.46 (4)	2.923 (4)	125 (4)
$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{S1}^{\text{v}}$	0.70 (4)	3.03 (4)	3.468 (4)	123 (4)

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x + 1, -y, -z + 2$; (iii) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$; (iv) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$; (v) $-x, -y + 1, -z + 2$.

Data collection: *COSMO* (Bruker, 2005); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2005); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2005); 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: NC2271).

References

- Beyer, H., Bischoff, C. & Wolter, G. (1956). *Chem. Ber.* **89**, 1095–1099.
Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
Bruker (2005). *COSMO*, *SAINT* and *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Douros, J. D. Jr, Brokl, M. & Kerst, A. F. (1973). German Patent DE2232717A1.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supplementary materials

Acta Cryst. (2012). E68, o1187 [doi:10.1107/S1600536812012007]

1-(2,4,6-Trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)thiosemicarbazide

Viviane C. D. Bittencourt, Vanessa Carratu Gervini, Leandro Bresolin, Aline Locatelli and Adriano Bof de Oliveira

Comment

Thiosemicarbazone derivatives have a wide range of biological properties. For example, an alloxan-thiosemicarbazone derivative shows antibacterial activity against several pathologic agents like *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* (Douros *et al.*, 1973). As part of our study of thiosemicarbazone derivatives, we report herein the crystal structure of alloxan-5-thiosemicarbazone. In the title compound (Fig. 1), the molecule is planar and the maximal deviation from the least squares plane through all non-hydrogen atoms is observed for N5 (-0,1822 (30) Å). The mean deviations from the least squares planes for the alloxan fragment C1/C2/C3/C4/N1/N2/O1/O2/O3 and for the thiosemicarbazone fragment C5/N3/N4/N5/S1 amount to 0.0319 (23) Å for O3 and -0.0278 (26) Å for N4, respectively, and the dihedral angle between the two planes is 8,16 (17)°. The bond angles suggest sp^2 hybridization for the C and N atoms and explain the planarity of the molecule. The crystal packing is stabilized by intermolecular N—H···O and N—H···S as well as intramolecular N—H···O hydrogen bonding building a three-dimensional H-bonded network (Fig. 2 and Table 1).

Experimental

Starting materials were commercially available and were used without further purification. The synthesis was adapted from a procedure reported previously (Beyer *et al.*, 1956). The hydrochloric acid catalyzed reaction of alloxan monohydrate (6,25 mmol) and thiosemicarbazide (6,25 mmol) in ethanol (60 ml) was refluxed for 7 h. After cooling and filtering, crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from a recrystallization in methanol.

Refinement

All hydrogen atoms were localized in a difference density Fourier map. Their positions and isotropic displacement parameters were refined.

Computing details

Data collection: COSMO (Bruker, 2005); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2005); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2005); 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: *pubCIF* (Westrip, 2010).

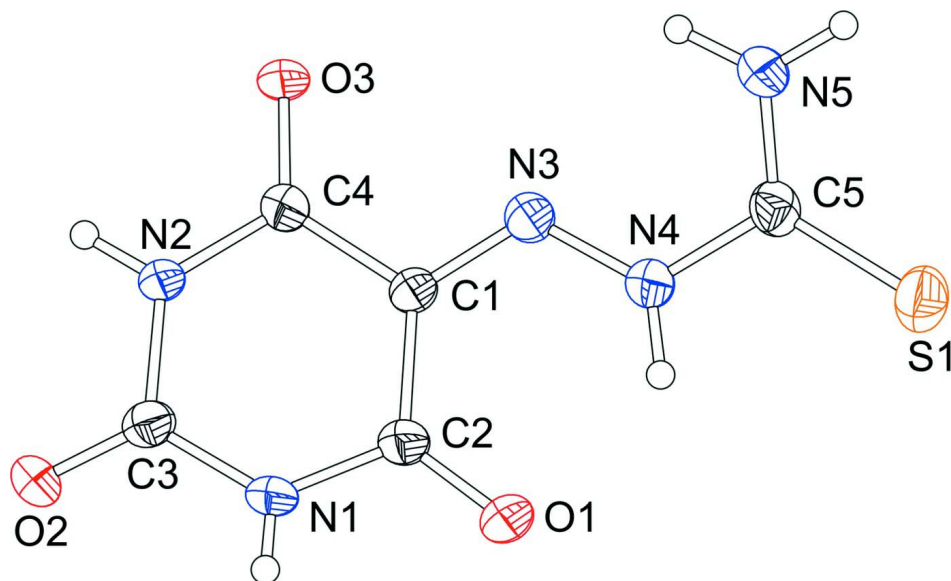
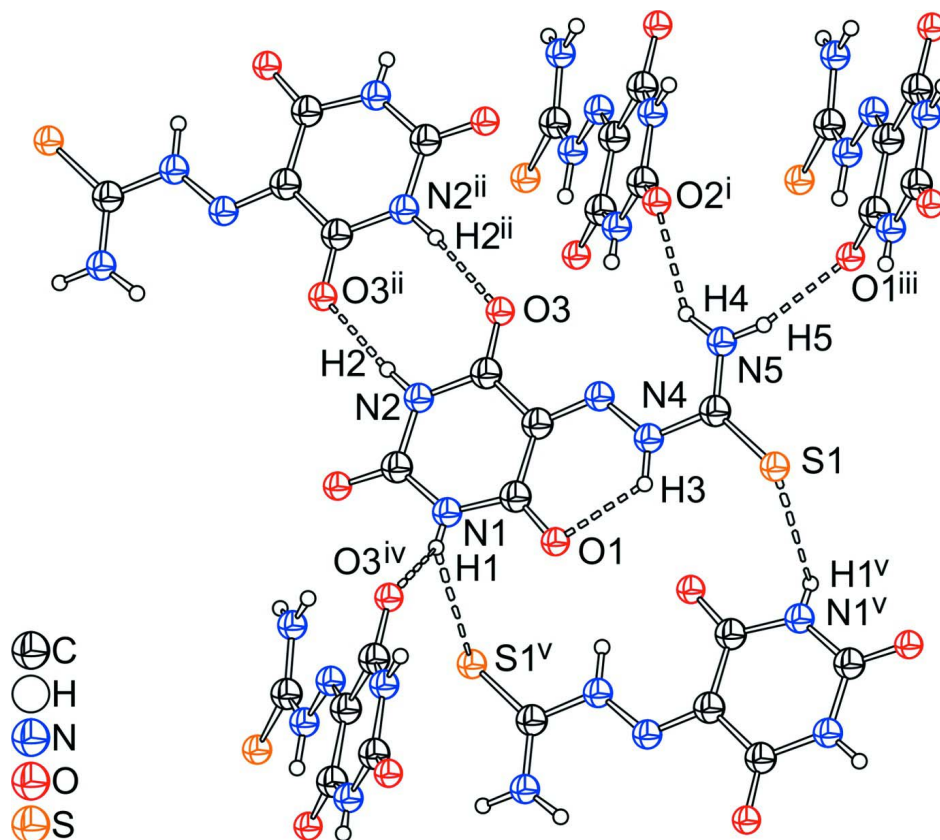


Figure 1

The molecular structure of the title compound with labeling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level.


Figure 2

The crystal structure of the title compound showing the molecules connected through N—H···S hydrogen bonds.

Hydrogen bonding is indicated as dashed lines. Symmetry codes: (i) $x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, -y, -z + 2$; (iii) $x + 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$; (iv) $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; (v) $-x, -y + 1, -z + 2$.

1-(2,4,6-Trioxo-1,3-diazinan-5-ylidene)thiosemicarbazide

Crystal data

$C_5H_5N_5O_3S$

$M_r = 215.20$

Monoclinic, $P2_1/n$

Hall symbol: $-P\ 2yn$

$a = 10.6415\ (8)\ \text{\AA}$

$b = 7.3370\ (6)\ \text{\AA}$

$c = 11.160\ (1)\ \text{\AA}$

$\beta = 107.380\ (5)^\circ$

$V = 831.55\ (12)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 440$

$D_x = 1.719\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 1283 reflections

$\theta = 2.3\text{--}19.9^\circ$

$\mu = 0.38\ \text{mm}^{-1}$

$T = 293\ \text{K}$

Block, red

$0.14 \times 0.10 \times 0.09\ \text{mm}$

Data collection

Bruker APEXII CCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Bruker, 2005)

$T_{\min} = 0.949, T_{\max} = 0.967$

15454 measured reflections

1929 independent reflections

955 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.090$
 $\theta_{\text{max}} = 27.6^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 2.3^\circ$
 $h = -13 \rightarrow 13$

$k = -9 \rightarrow 9$
 $l = -14 \rightarrow 14$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.056$
 $wR(F^2) = 0.148$
 $S = 1.00$
 1929 reflections
 147 parameters
 0 restraints
 Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 Hydrogen site location: difference Fourier map
 All H-atom parameters refined
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0543P)^2 + 0.6101P]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.17866 (11)	0.94933 (14)	1.13122 (11)	0.0487 (4)
O3	0.4802 (2)	0.2077 (3)	1.0689 (2)	0.0426 (8)
O2	0.1726 (2)	-0.0867 (4)	0.7631 (3)	0.0486 (8)
O1	0.0566 (2)	0.4570 (3)	0.8863 (3)	0.0456 (8)
N5	0.4116 (3)	0.7883 (5)	1.1940 (3)	0.0412 (9)
N3	0.3183 (3)	0.4951 (4)	1.0600 (3)	0.0335 (8)
N4	0.2392 (3)	0.6328 (4)	1.0593 (3)	0.0385 (9)
N2	0.3282 (3)	0.0686 (4)	0.9108 (3)	0.0321 (8)
N1	0.1178 (3)	0.1858 (4)	0.8272 (3)	0.0356 (9)
C5	0.2851 (4)	0.7858 (5)	1.1334 (4)	0.0340 (9)
C4	0.3687 (3)	0.2088 (5)	0.9943 (4)	0.0322 (9)
C3	0.2034 (3)	0.0473 (5)	0.8282 (4)	0.0329 (9)
C1	0.2734 (3)	0.3545 (4)	0.9874 (3)	0.0294 (9)
C2	0.1418 (3)	0.3399 (5)	0.8981 (3)	0.0335 (9)
H4	0.465 (4)	0.694 (5)	1.189 (3)	0.043 (12)*
H2	0.382 (4)	-0.019 (5)	0.912 (3)	0.040 (12)*
H5	0.440 (5)	0.887 (7)	1.240 (5)	0.083 (17)*
H3	0.156 (5)	0.639 (6)	1.015 (4)	0.072 (15)*
H1	0.054 (4)	0.175 (5)	0.785 (4)	0.044 (14)*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0504 (7)	0.0356 (6)	0.0614 (8)	0.0045 (5)	0.0185 (5)	-0.0041 (6)
O3	0.0296 (14)	0.0404 (15)	0.0424 (17)	0.0099 (12)	-0.0126 (13)	-0.0101 (13)
O2	0.0382 (15)	0.0385 (17)	0.057 (2)	0.0004 (12)	-0.0034 (14)	-0.0207 (14)
O1	0.0344 (15)	0.0366 (16)	0.0530 (19)	0.0122 (13)	-0.0066 (13)	-0.0042 (14)
N5	0.034 (2)	0.031 (2)	0.052 (2)	-0.0026 (16)	0.0027 (17)	-0.0090 (18)
N3	0.0344 (18)	0.0289 (17)	0.0325 (19)	0.0029 (14)	0.0027 (14)	-0.0003 (14)
N4	0.0332 (19)	0.0305 (18)	0.044 (2)	0.0037 (15)	0.0001 (17)	-0.0064 (16)
N2	0.0257 (17)	0.0281 (17)	0.034 (2)	0.0058 (14)	-0.0034 (14)	-0.0037 (14)
N1	0.0248 (18)	0.0354 (19)	0.037 (2)	0.0010 (15)	-0.0055 (16)	-0.0062 (16)
C5	0.039 (2)	0.0248 (19)	0.037 (2)	-0.0024 (17)	0.0101 (18)	0.0021 (17)
C4	0.0299 (19)	0.030 (2)	0.033 (2)	0.0011 (16)	0.0035 (17)	-0.0035 (17)
C3	0.027 (2)	0.033 (2)	0.036 (2)	0.0024 (17)	0.0047 (17)	0.0017 (19)
C1	0.0280 (19)	0.0268 (19)	0.029 (2)	0.0048 (15)	0.0015 (16)	0.0018 (16)
C2	0.029 (2)	0.032 (2)	0.033 (2)	0.0023 (17)	0.0000 (17)	-0.0010 (17)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

S1—C5	1.645 (4)	N4—H3	0.88 (4)
O3—C4	1.229 (4)	N2—C4	1.368 (4)
O2—C3	1.208 (4)	N2—C3	1.380 (4)
O1—C2	1.227 (4)	N2—H2	0.86 (4)
N5—C5	1.314 (4)	N1—C2	1.360 (5)
N5—H4	0.91 (4)	N1—C3	1.362 (5)
N5—H5	0.89 (5)	N1—H1	0.70 (4)
N3—C1	1.311 (4)	C4—C1	1.460 (5)
N3—N4	1.313 (4)	C1—C2	1.460 (5)
N4—C5	1.394 (4)		
C5—N5—H4	121 (2)	N5—C5—S1	126.3 (3)
C5—N5—H5	115 (3)	N4—C5—S1	117.5 (3)
H4—N5—H5	123 (4)	O3—C4—N2	120.1 (3)
C1—N3—N4	119.1 (3)	O3—C4—C1	123.7 (3)
N3—N4—C5	120.4 (3)	N2—C4—C1	116.2 (3)
N3—N4—H3	126 (3)	O2—C3—N1	122.8 (3)
C5—N4—H3	114 (3)	O2—C3—N2	121.8 (3)
C4—N2—C3	125.8 (3)	N1—C3—N2	115.4 (3)
C4—N2—H2	119 (2)	N3—C1—C2	125.4 (3)
C3—N2—H2	115 (2)	N3—C1—C4	115.1 (3)
C2—N1—C3	127.3 (3)	C2—C1—C4	119.5 (3)
C2—N1—H1	117 (3)	O1—C2—N1	121.0 (3)
C3—N1—H1	116 (3)	O1—C2—C1	123.3 (3)
N5—C5—N4	116.1 (3)	N1—C2—C1	115.7 (3)
C1—N3—N4—C5	-178.6 (4)	O3—C4—C1—N3	5.6 (6)
N3—N4—C5—N5	5.3 (5)	N2—C4—C1—N3	-174.0 (3)
N3—N4—C5—S1	-177.8 (3)	O3—C4—C1—C2	-178.0 (4)
C3—N2—C4—O3	175.4 (4)	N2—C4—C1—C2	2.5 (5)

C3—N2—C4—C1	-5.1 (6)	C3—N1—C2—O1	178.4 (4)
C2—N1—C3—O2	178.7 (4)	C3—N1—C2—C1	-1.7 (6)
C2—N1—C3—N2	-0.4 (6)	N3—C1—C2—O1	-3.5 (6)
C4—N2—C3—O2	-175.0 (4)	C4—C1—C2—O1	-179.6 (4)
C4—N2—C3—N1	4.1 (6)	N3—C1—C2—N1	176.6 (4)
N4—N3—C1—C2	3.5 (6)	C4—C1—C2—N1	0.6 (5)
N4—N3—C1—C4	179.7 (3)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N5—H4...O2 ⁱ	0.91 (4)	2.26 (4)	3.036 (4)	143 (3)
N2—H2...O3 ⁱⁱ	0.86 (4)	1.98 (4)	2.837 (4)	173 (4)
N5—H5...O1 ⁱⁱⁱ	0.89 (5)	2.08 (5)	2.916 (4)	158 (4)
N4—H3...O1	0.88 (4)	2.01 (4)	2.631 (4)	126 (4)
N1—H1...O3 ^{iv}	0.70 (4)	2.46 (4)	2.923 (4)	125 (4)
N1—H1...S1 ^v	0.70 (4)	3.03 (4)	3.468 (4)	123 (4)

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x, -y+1, -z+2$.