

3

N(4) – metil tiossemicarbazonas derivadas de 4-nitrobenzaldeído e 4-nitroacetofenona: estudos estruturais

Nesse capítulo relatamos o estudo estrutural de N(4)-metil tiossemicarbazonas derivadas de 4-nitrobenzaldeído (H4NO₂Fo4M) e 4-nitroacetofenona (H4NO₂Ac4M), agentes potencialmente quelantes bidentados (Figura 21).

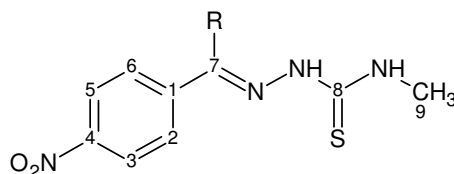


Figura 21. Estrutura da N(4)-metil 4-nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (R = H, H4NO₂Fo4M) e da N(4)-metil 4-nitroacetofenona tiossemicarbazona (R = CH₃, H4NO₂Ac4M).

No presente trabalho a estrutura cristalográfica de N(4)-metil 4-nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (H4NO₂Fo4M) foi determinada. Para efeito de comparação incluímos aqui os dados estruturais de N(4)-metil 4-nitroacetofenona tiossemicarbazona (H4NO₂Ac4M) publicados recentemente por outros membros do nosso grupo⁷¹. Realizamos então um estudo comparativo das características estruturais desses dois compostos. A importância de se determinar estruturas cristalográficas de séries reside na possibilidade de, no futuro, fazer-se estudos de relações estrutura-atividade biológica.

A estrutura cristalina e molecular de N(4)-metil 4-nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (H4NO₂Fo4M) foi determinada a partir de monocristais obtidos por evaporação lenta em etanol. Os cristais selecionados foram montados em fibra de vidro e os dados foram coletados em um difratômetro *Enraf-Nonius Kappa*-CCD a 273 K no modo ω -2 θ , usando monocromador de grafito com radiação Mo K α (λ (Å) = 0,71073). Os parâmetros de cela unitária foram obtidos e refinados usando 25 reflexões centradas automaticamente. Os dados foram

coletados utilizando-se os softwares PHICHI⁷² e EvalCCD⁷³ e corrigidos utilizando-se SADABS⁷⁴. Os principais dados cristalográficos e as condições de refinamento da estrutura estão apresentados na Tabela 4, que inclui também os dados obtidos para H4NO₂Ac4M⁷¹.

Tabela 4. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura de H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M

	H4NO₂Fo4M	H4NO₂Ac4M
Formula empírica	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₂ S
Massa Molar (g mol ⁻¹)	256,29	252,30
Temperatura (K)	295(2)	293(2)
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Dimensões da célula unitária		
<i>a</i> (Å)	7,8686(16)	8,605(3)
<i>b</i> (Å)	11,236(2)	9,015(4)
<i>c</i> (Å)	13,795(3)	9,529(4)
α (°)	83,37(3)	65,18(3)
β (°)	81,90(3)	72,51(3)
γ (°)	85,10(3)	63,96(3)
Volume (Å ³)	1196,4(4)	596,7(4)
<i>Z</i>	4	2
Densidade (Mg/m ³)	1,423	1,404
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,274	0,266
F(000)	536	264

H4NO₂Fo4M cristaliza-se no sistema triclínico (*P*-1), com quatro moléculas equivalentes por célula unitária (*Z*= 4), enquanto H4NO₂Ac4M cristaliza-se no sistema triclínico (*P*-1), com duas moléculas equivalentes por célula unitária (*Z*= 2). Os dois compostos adotam a configuração (*E,E*).

Representações ORTEP das tiossemicarbazonas estão apresentadas nas Figura 22 e Figura 23.

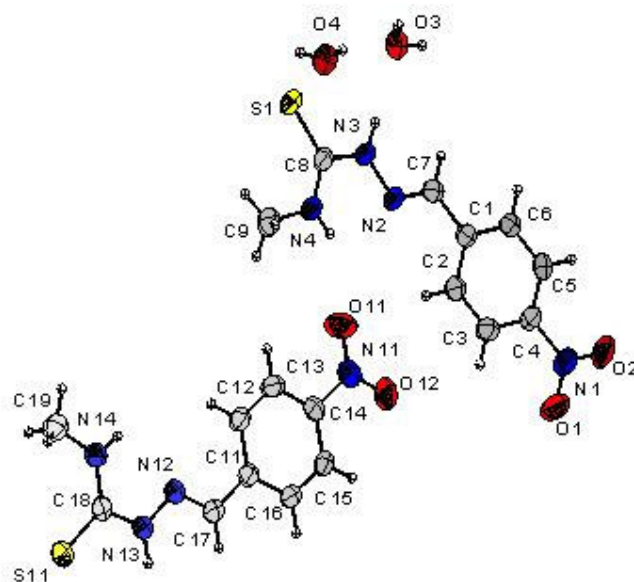


Figura 22. Estrutura cristalográfica de H4NO₂Fo4M.

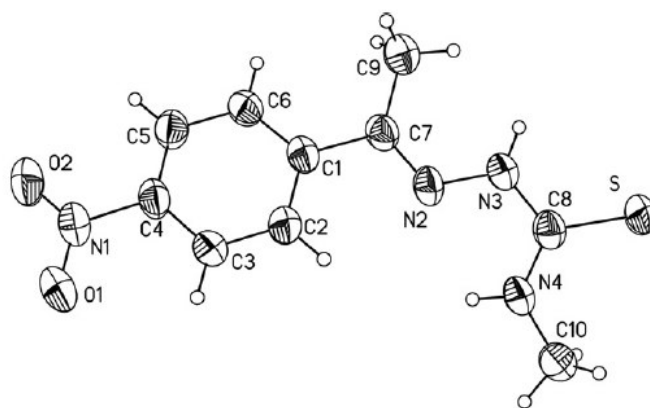


Figura 23. Estrutura cristalográfica de H4NO₂Ac4M (extraída da referência 1).

As distâncias e os ângulos de ligação para H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M estão listados na Tabela 5. Conforme esperado, não se observam grandes diferenças entre as distâncias de ligação de H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M. No entanto, os ângulos C7-N2-N3 e N2-C7-C1 são, respectivamente, 116.70(3)° e

120,77(3)° em H4NO₂Fo4M e 119,6(3)° e 114,6(3)°, respectivamente, em H4NO₂Ac4M, provavelmente devido às diferenças nos efeitos estéricos e eletrônicos entre os grupos ligados a C7 (H ou metil).

Tabela 5. Distâncias de ligação [Å] e ângulos [°] para H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M

	H4NO ₂ Fo4M	H4NO ₂ Ac4M
Comprimento (Å)		
C(8)-S(1)	1,7000(18)	1,682(3)
C(8)-N(4)	1,323(2)	1,330(4)
C(8)-N(3)	1,354(2)	1,364(5)
N(2)-N(3)	1,374(2)	1,377(4)
C(1)-C(7)	1,466(2)	1,494(4)
N(1)-O(1)	1,228(2)	1,233(4)
N(1)-O(2)	1,223(2)	1,209(4)
Ângulo (°)		
N(4)-C(8)-S(1)	124,82(14)	123,5(3)
N(3)-C(8)-S(1)	118,05(14)	119,7(3)
C(8)-N(3)-N(2)	119,55(16)	118,3(3)
C(7)-N(2)-N(3)	116,70(16)	119,6(3)
N(2)-C(7)-H(7)	119,6	-
N(2)-C(7)-C(1)	120,77(16)	114,6(3)
O(2)-N(1)-O(1)	122,79(18)	123,1(3)

As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares para H4NO₂Fo4M são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares para H4NO₂Fo4M

$D-H \cdots A$ (intramolecular)	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$\angle D-H \cdots A$
N14-H014...N12	0,86(2)	2,22(2)	2,627(2)	109,0(16)
N4-H04...N2	0,85(2)	2,236(19)	2,635(2)	108,7(16)
C9-H9C...S1	0,96	2,70	3,141(2)	108
$D-H \cdots A$ (intermolecular)	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$\angle D-H \cdots A$
N14-H014...O1 ⁱ	0,86(2)	2,48(2)	3,174(2)	138,6(18)
N3-H03...O3	0,85(2)	2,13(2)	2,972(2)	176(2)
N4-H04...O11 ⁱⁱ	0,85(2)	2,31(2)	3,018(2)	140,5(18)
O3-H3A...S11 ⁱⁱⁱ	0,78(3)	2,45(3)	3,214(2)	168(3)
O3-H3B...S1 [#]	0,90(3)	2,48(3)	3,343(2)	161(3)
N13-H013...O4	0,90(2)	2,11(2)	3,003(3)	169(2)
O4-H4A...O3 ^{##}	0,89(4)	2,04(4)	2,903(3)	164(3)
O4-H4B...S1 [#]	0,76(3)	2,66(3)	3,389(2)	161(3)
C9-H9A...O12	0,96	2,53	3,436(3)	158

Operações de simetria: $i = 1-x, -y, -z$; $ii = -x, 1-y, -z$; $iii = 1-x, -y, 1-z$; $\# = -x, 1-y, 1-z$; $## = 1+x, y, z$

A estrutura cristalina de H4NO₂Fo4M é estabilizada pelas interações intramoleculares N-H $\cdots$ N e C-H $\cdots$ S e pelas interações intermoleculares N-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ S e C-H $\cdots$ O (Figura 24 a e b). As interações intramoleculares fazem com que a molécula seja uma estrutura rígida praticamente planar. O ângulo entre o plano principal C1-C2-C3-C4-C5-C6 e o plano envolvendo N2-N3-C8-N4 é 3,87(1)° e aquele entre os planos C11-C12-C13-C14-C15-C16 e N12-N13-C18-N14 é 6,35(1)°. Na molécula de H4NO₂Ac4M este ângulo é 24,7(2)°. A Figura 25 mostra a célula primitiva na direção [001].



Figura 24. Representação das interações **(a)** intramoleculares via ligações de hidrogênio clássicas (N-H $\cdots$ N) e não clássicas (C-H $\cdots$ S) e **(b)** intermoleculares via ligações de hidrogênio clássicas (O-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ S e N-H $\cdots$ O) e não clássicas (C-H $\cdots$ O).

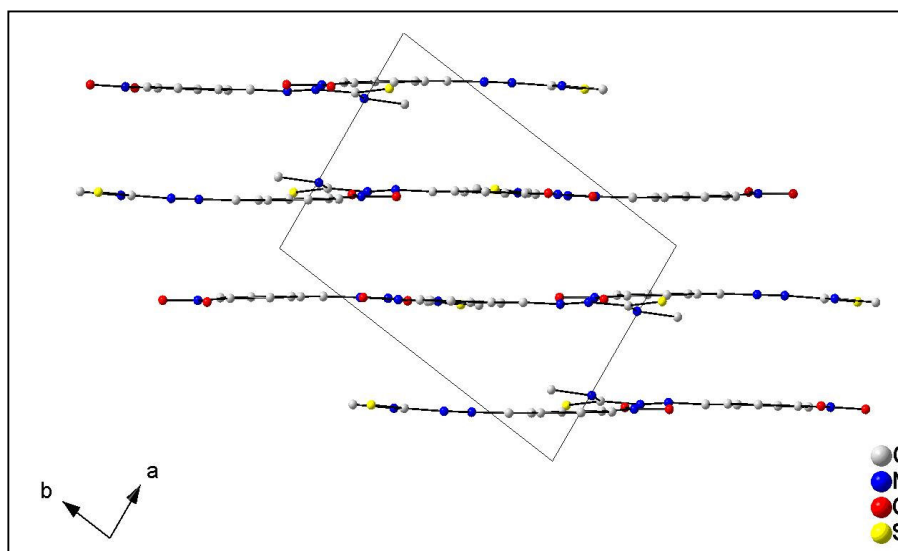


Figura 25. Representação da célula primitiva de H4NO₂Fo4M com as moléculas em um arranjo plano.

Na Tabela 7 estão reunidos os pontos de fusão, o ângulo entre o anel e a cadeia lateral e a energia da transição $n \rightarrow \pi^*$, em solução de dimetilformamida (DMF), para H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M.

Tabela 7. Pontos de fusão, energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ e ângulo entre o anel e a cadeia lateral para H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M

	Ponto de fusão (°C)	$n \rightarrow \pi^*$ (cm ⁻¹) ^a	Ângulo da cadeia com o anel (°)
H4NO ₂ Fo4M	224 – 226	26843	3.87(1)°
H4NO ₂ Ac4M	216 – 218	27375	24.7(2)°

^asolução de DMF

O ponto de fusão de H4NO₂Fo4M (224 - 226 °C) é mais alto que o de H4NO₂Ac4M (216 - 218 °C). Este efeito ocorre provavelmente porque, como mencionado acima, o ângulo entre os planos C1-C2-C3-C4-C5-C6 e N2-N3-C8-N4 no derivado formil (3,87(1)°) é consideravelmente menor que no derivado acetil (24,7(2)°), o que favorece, no primeiro caso, a associação e empilhamento das moléculas no cristal. Os valores para as densidades calculadas (H4NO₂Fo4M = 1,423 e H4NO₂Ac4M = 1,404 Mg/m³) estão de

acordo com um empilhamento mais denso nos derivados formil, o que leva a pontos de fusão mais elevados (ver Tabela 4).

Os espectros eletrônicos de H4NO₂Fo4M e H4NO₂Ac4M são bastante similares e apresentam, respectivamente, uma absorção em 36851 e 36900 cm⁻¹ atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel e uma banda em 26843 e 27375 cm⁻¹ atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ na cadeia da tiossemicarbazona, envolvendo os grupos C=N e C=S⁷⁵. A energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ é menor em H4NO₂Fo4M do que em H4NO₂Ac4M em razão do menor ângulo entre os planos do anel e da cadeia lateral no primeiro, o que facilita a deslocalização eletrônica entre o anel e a cadeia.

Com esse estudo pudemos verificar os efeitos que o substituinte no carbono C7 (hidrogênio em H4NO₂Fo4M ou metila em H4NO₂Ac4M) tem sobre as estruturas dos compostos no sólido e sobre suas propriedades espectrais.