

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
DE
COMPLEXOS BINUCLEARES DE CÁDMIO (II) COM LIGANTE OXIMA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bianca Barreto Martins

Rio Grande, RS, BRASIL
2011

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES DE
CÁDMIO (II) COM LIGANTE OXIMA.**

por

Bianca Barreto Martins

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Vanessa Santana Carratú

**Rio Grande, RS, BRASIL
2011**

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

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação de mestrado

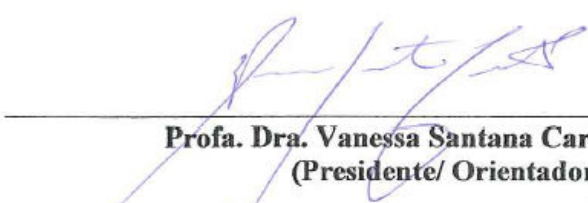
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES DE
CÁDMIO (II) COM LIGANTE OXIMA.**

Elaborada por

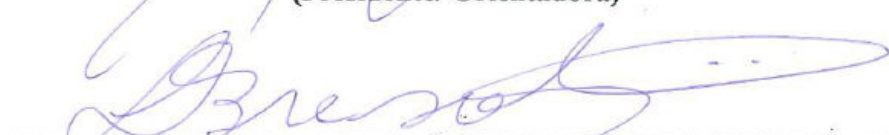
Bianca Barreto Martins

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

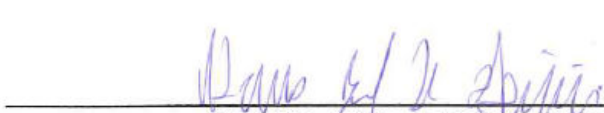
COMISSÃO EXAMINADORA



Profa. Dra. Vanessa Santana Carratú -FURG
(Presidente/ Orientadora)



Prof.Dr. Leandro Bresolin-FURG



Prof.Dr. Adriano Bof de Oliveira-UFS

Rio Grande, 18 de Julho de 2011.

Dedico aos meus pais Cirna e Ignez,
ao meu companheiro e marido Júlio
e aos meus irmãos.

A Profa.Dra.Vanessa Santana Carratú,
Prof. Dr. Leandro Bresolin e
Prof. Dr. Adriano Bof de Oliveira
pela orientação, apoio,
amizade e paciência.

AGRADECIMENTOS

AGRADEÇO À DEUS POR ESTAR SEMPRE NO MEU CAMINHO.

Agradeço a todos que ajudaram a construir esta dissertação. O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar. Então, aos meus amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e com sugestões efetivas para a realização deste trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

A professora Vanessa Santana Carratú pela “super paciência e compreensão na construção desse trabalho”. Ao professor Leandro Bresolin pelas grandes sugestões durante as sínteses e conselhos durante a docência e a disciplina de seminários. Ao professor Adriano Bof pelos conselhos e sugestões durante todo o trabalho.

A professora Sabrina Madruga Nobre pelo incentivo e ajuda na participação da banca de qualificação e defesa.

A minha querida amiga e “irmã” Fernanda Rosi que sempre esteve junto comigo durante todo esse processo, principalmente, pelas longas conversas pelo msn. A Juliane Marques e Liziane Cardoso pelo incentivo nos momentos mais difíceis. Aos meus colegas de mestrado da turma de 2009 pelas conversas, indignações e risadas dentro e fora do laboratório.

A minha querida amiga Kelly Fernandes que mesmo distante sempre se faz presente na minha vida.

Ao meu colega de trabalho e “IC”, Anderson Almeida pela sua ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus outros colegas de laboratório a Alexandra que me deu os primeiros passos no laboratório, ao Arthur, Tomás, Maria, Diego, Katlen, Viviane e entre outros tantos que hoje estão no laboratório e fizeram parte da minha vida agora nessa fase final do trabalho.

A minha grande família Martins, Madeira, Jelenski,... que se fez presente nesse sonho com grande paciência com a minha ausência.

A UFSM principalmente a minha grande colega Aline Locatelli pelas análises de difração de raios-X em monocristal, para mim considerados como grandes presentes.

A UFRGS e a professora Silvana Inês Wolke pela análise elementar.

A FAPERGS 07/0127-6; CAPES 125/08 e CNPq pelos incentivos financeiros e a bolsa concedida.

RESUMO
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS BINUCLEARES DE
CÁDMIO (II) COM LIGANTE OXIMA.

AUTORA: Bianca Barreto Martins

ORIENTADORA: Dra. Vanessa Santana Carratú

Rio Grande, 18 de Julho de 2011.

Neste trabalho são apresentadas e discutidas a síntese e a caracterização do complexo de sódio e de dois complexos binucleares de cádmio (II) com a isatina-3-oxima como ligante. A estrutura cristalina e molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio apresenta a fórmula empírica $C_8H_5N_2O_2Na(C_8H_6N_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$, o que pode ser descrito como um polímero de sódio, sistema triclinico, grupo espacial *P-1*, de acordo com os dados da análise de 7175 reflexões independentes, obtidas a partir do refinamento de 25159 reflexões totais. A cela cristalina do complexo isatina-3-oxima de sódio apresenta duas moléculas de isatina-3-oxima protonadas, duas moléculas de água e um isatina-3-oximato de sódio, cristalograficamente independentes. A resolução da segunda estrutura, a partir da coleta de dados por difração de raios-X em monocristal, determinou o complexo bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂ · H₂O (1) como uma unidade binuclear, sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P2₁n* com centro de inversão, sendo apresentadas 20037 reflexões coletadas, dentro das quais 5272 são reflexões simetricamente independentes. A esfera de coordenação cada íon metálico é formada por dois ligantes isatina-3-oximato bidentados, sendo que um deles atua ainda como ponte entre os dois cátions de cádmio(II) através do átomo de oxigênio presente na carbonila da forma protonada. O complexo apresenta ainda dois co-ligantes, um de comportamento monodentado, o etanol e o acetato agindo como bidentado. A terceira estrutura cristalina e molecular, o complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂ · H₂O · DMSO, (2) é um composto binuclear de cádmio(II), sistema cristalino monoclinico e grupo espacial *P2₁n*, com 30396 reflexões coletadas, dentro das quais 7963 são reflexões simetricamente independentes. Na esfera de coordenação, cada centro metálico é coordenado por dois ligantes isatina-3-oxima bidentados, protonados; e um desprotonado quelante que também atua como ponte através dos átomos de nitrogênio e oxigênio do fragmento oxima. Há ainda a presença de uma molécula de água e de N,N-dimetilsufóxido atuando como solvato no complexo 2.

Palavras-chave: oxima; sódio; complexos binucleares.

ABSTRACT
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BINUCLEATED CADMIUM
COMPLEXES (II) WITH THE LIGAND OXIME.

AUTHOR: Bianca Barreto Martins

ADVISOR: Vanessa Santana Carratú, M. Sc., Ph. D.

Rio Grande, 18 July 2011.

This work introduces and discusses the synthesis and the characterization of the sodium complex and two binucleated cadmium complexes (II) with isatin-3-oxime as ligand. The crystalline and molecular structure of the sodium isatin-3-oxime complex has the empirical formula $C_8H_5N_2O_2Na(C_8H_6N_2O_2)_2 \cdot 2H_2O$, that can be described as a polymer complex of sodium, triclinic system, space group $P\bar{1}$, according to the data of the analysis carried out with 7175 independent reflections, obtained from the refinement of 25159 total reflections. The crystalline cell of the sodium isatin-3-oxime complex has two molecules of protonated isatin-3-oxime, two molecules of water and a sodium isatin-3-oximate, crystallographically independent. The resolution of the second structure, based on data collected by X-ray diffraction, determined the complex bis[acetate(O,O')ethanol(di-isatin-3-oxime-N,O) μ -isatin-3-oxime-O)Cd(II) $_2$].H $_2$ O(1) as a binuclear unit, monoclinic crystal system, space group $P2_1/n$ with an inversion center; out of 20037 collected reflections, 5272 were symmetrically independent ones. The coordination sphere of each metallic ion is formed by two isatin-3-oxime bidentated ligands; one of them also acts as a bridge between both cadmium cations through the oxygen atom which is present in the carbonyl of the protonated form. The complex also has two co-ligands; one of them, the ethanol, has monodentated behavior, and the other one, the acetate, has bidentated behavior. The third crystalline and molecular structure, the complex [(di-isatin-3-oxime-N,O)- μ -(isatin-3-oxime-O)Cd(II) $_2$].H $_2$ O.DMSO, (2) is a cadmium binuclear compound (II), monoclinic crystal system and space group $P2_1/n$. Out of 30396 collected reflections, 7963 were symmetrically independent ones. In the coordination sphere, each metallic ion is coordinated by two bidentated protonated isatin-3-oxime ligands and a deprotonated chelation also acts as a bridge through the nitrogen and oxygen atoms of the oxime fragment. There is also a water molecule and N, N-dimethylsulfoxide acting as solvate in complex 2.

Key words: oxime; sodium; binuclear complexes.

LISTA DAS FIGURAS

Figura 01: A estrutura da molécula isatina-3-oxima.	20
Figura 02: Representação estrutural: a. <i>N</i> -metilindoxil oxima e b. Isatina-3-oxima. [O'SULLIVAN et al.1957].....	24
Figura 03: Representação estrutural das interações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio da molécula isatina-3-oxima. [O'SULLIVAN et al.1957].....	24
Figura 04: Proposta estrutural de complexos de Co(II) e Ni(II) com a isatina-3-oxima [ZENTKOVÁ et al. 1994]	25
Figura 05: Representação estrutural da coordenação dos complexos descritos no artigo a partir dos dados espectroscópicos no infravermelho: a. Ligante bidentado mononegativo, b. Ligante monodentado mononegativo e c. Ligante bidentado binegativo. [HUDÁK et al. 1999].....	25
Figura 06: Representação estrutural e molecular do complexo de zinco (II). [LABISLAL et al. 2000].....	26
Figura 07: Representação estrutural do ligante <i>o</i> - vanilina oxima.[KURUP et al.2000] ...	27
Figura 08: Representação estrutural (a)= isatina-3-tiossemicarbazona, (b)= <i>N</i> -acetilisatina-3-tiossemicarbazona e (c)= 5-(<i>p</i> -nitrobenzoil)-1,2,4-triazeno[5,6- <i>b</i>]indol-3-iona. [SELEEM et al. 2002].	27
Figura 09: Representação estrutural da isatina- β -tiossemicarbazona. [KONSTANTINOVIĆ et al. 2007]	28
Figura 10: Rrepresentação genérica de derivados de isatina-3-tiossemicarbazidas.[VATSA et al.2005]	28
Figura 11: Representação estrutural genérica do ligante oxima fenólica. [SMITH, et al. 2003].....	28
Figura 12: Representação estrutural das oximas. [VAIDYA et al. 2004]	29
Figura 13: Representação estrutural e molecular da (a) isatina-3-semicarbazona e da (b) 1-metil isatina-3-semicarbazona. [PELOSI et al. 2005]	29
Figura 14: Representação estrutural da oxima. [BATI et al. 2006].....	30

Figura 15: Representação estrutural e molecular da benzamida oxima. [XU et al. 2008] .	30
Figura 16: Representação estrutural e molecular (<i>E</i>)-6-metoxi-9-metil-1,2,3,4-tetramidro-9 <i>H</i> -carbazol-4-ona oxima. [SHENG et al. 2008]	31
Figura 17:Representação estrutural do composto a base de schiff.(M=Cd(II) e Hg(II); X=Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻) [MONTAZEROZOHORI et al.2009].....	31
Figura 18: Representação estrutural e molecular da oxima (C ₈ H ₆ N ₂ O ₂).[YU H. 2009]....	32
Figura 19: Representação estrutural e molecular da oxima na forma de um composto iônico. [ISKENDEROV et al. 2009]	32
Figura 20: Representação estrutural e molecular metil-2-hidroxi-3-fenil-propanato. [LI et al. 2009]	33
Figura 21:Representação estrutural e molecular do ligante (<i>E</i>)-3-(<i>N</i> -oxido-metilamina) indolin-2-ona[CHEN et al. 2010]	33
Figura 22:Representação estrutural e molecular da 1,3- difenil- propan-2- ona oxima. [LOW et al. 2010].....	34
Figura 23: Representação estrutural e molecular do complexo de cobre (II) com dimetilglioxima. [RUIZ et al. 1993].....	35
Figura 24: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio (II). [BROOK et al.2000]	35
Figura 25: Representação estrutural e molecular do dímero de cobre com o ligante oxima. [YOU et al.2001]	36
Figura 26: Representação estrutural e molecular do complexo de zinco (II) com o ligante oxima. [BALDWIN et al. 2005].....	36
Figura 27: Representação estrutural e molecular do complexo de fórmula C ₈ H ₈ N ₆ S ₂ Cd (a) e do complexo de fórmula C ₁₄ H ₁₀ N ₄ S ₂ Cd (b). [BOSE et al.2004].....	37
Figura 28:Representação estrutural e molecular do complexo tiocianato de cádmio (II).[RAHAMAN et al. 2005].....	37
Figura 29: Representação estrutural e molecular do complexo C ₃₂ H ₃₂ CdN ₂ S ₂ (a) e do complexo C ₆₀ H ₆₀ Cd ₂ N ₈ S ₄ (b). [KAWAMOTO et al. 2008].....	38
Figura 30:Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio (II)- complexo [Cd(NO ₃)(L ₅)(μ- NO ₃)Cd(NO ₃)(L ₅)]0.5Cd(NO ₃) ₄ . [KEYPOUR, et al. 2008].....	39

Figura 31: Representação molecular e estrutural do complexo de cádmio (II)- complexo $[\text{Cd}(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH}) \text{L}_5]\text{ClO}_4$. [KEYPOUR et al. 2008]	39
Figura 32: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio com o ligante oxima de formação 1d. [PAPATRIANTAFYLLOPOULOU et al. 2009]	40
Figura 33: Representação estrutural e molecular do complexo de zinco (II). [RODRÍGUEZ-ARGÜELLES et al. 2009]	40
Figura 34: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio ($\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cd}_2\text{N}_6\text{O}_{14}$) [CROITOR et al. 2009]	41
Figura 35: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio ($\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{Cl}_2\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2$) com o ligante a base de schiff. [HOLLÓ et al. 2009]	41
Figura 36: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio (II) de fórmula molecular $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2$. [LIU et al. 2009]	42
Figura 37: Representação estrutural e molecular do sódio-5-amino-1,3,4-tiodiazol-2-tiolato dihidrato. [WU et al. 2010]	42
Figura 38: Representação estrutural do ligante oxima fenólica agindo como bidentado com o centro metálico com interações intermoleculares de hidrogênio dentro da esfera de coordenação. [SMITH et al. 2003]	43
Figura 39: Representação estrutural de interações intramoleculares de hidrogênio formando anel de seis membros. [SMITH et al. 2003]	43
Figura 40: Representação estrutural e molecular da interação intermolecular de hidrogênio da acetonitrila com ligante oxima. [STRASHNOVA et al. 2008]	44
Figura 41: Representação estrutural das interações intermoleculares da estrutura benzamida oxima. [XU et al. 2008]	44
Figura 42: Representação estrutural de ligações de hidrogênio dentro oximas: anéis R_2^2 (a) e cadeiras C_3 (b). [LOW et al. 2010]	45
Figura 43: Espectro na região do infravermelho abrangendo a região entre $4500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ para a molécula isatina-3-oxima.	54
Figura 44: Representação estrutural derivados da isatina-3-tiossemicarbazonas [VATSA, et al. 2005]	55
Figura 45: Espectro na região no infravermelho abrangendo a região entre $4500 - 500 \text{ cm}^{-1}$ para o complexo 1	56

Figura 46: Sugestão da representação do modo de coordenação bidentado, imposto pelo ligante, no complexo 1.	58
Figura 47: Espectro na região do infravermelho abrangendo a região entre 4500 – 500 cm ⁻¹ para o complexo 2.	60
Figura 48: Sugestão da representação estrutural do complexo 2, o ligante agindo como um bidentado.	62
Figura 49: Espectro eletrônico da molécula isatina-3-oxima, bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ . H ₂ O- complexo 1 e acetato de cádmio dihidratado medidos em N,N'-Dimetilformamida dentro da faixa de 260-800nm.	64
Figura 50: Representação estrutural e molecular do [Na(C ₈ H ₅ N ₂ O ₂)(OH ₂) ₂].2C ₈ H ₆ N ₂ O ₂	72
Figura 51: Representação estrutural do complexo formado entre o ligante isatina-3-oxima, água e o íon sódio.	73
Figura 52: Representação do polímero de coordenação formado pelo ligante isatina-3-oxima e o íon sódio (I).	74
Figura 53: Representação do octaedro distorcido, formado pelos complexos de sódio e a cadeia em zig zag unidimensional.	74
Figura 54: Representação estrutural e molecular da molécula isatina-3-oxima protonado. As elipsóides térmicas estão representadas com a probabilidade de 50%.	75
Figura 55: Representação estrutural e molecular da molécula isatina-3-oxima desprotonado. As elipsóides térmicas estão representadas com a probabilidade de 50%.	75
Figura 56: Representação estrutural e molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. Operadores de simetria: $i = -x, -l, -y, -z$; $ii = l - x, l - y, -z$; $iii = x, l + y, z$; $iv = x, -l + y, z$; $v = l + x, y, z$	79
Figura 57: Projeção da estrutura cristalina e molecular do complexo bis [acetato (O,O')etanol (bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ .H ₂ O- complexo 1. A representação de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.	82
Figura 58: Projeção da estrutura cristalina e molecular do bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O) μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ .H ₂ O- complexo 1 destacando a coordenação dos ligantes isatina-3-oxima.	83

Figura 59: Projeção estrutural e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O- complexo 1, destacando a presença dos coligantes etanol e acetato..... 86

Figura 60: Representação estrutural e molecular da esfera de coordenação do complexo bis-[acetato (O, O') etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O- complexo 1. 87

Figura 61: projeção cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O- complexo 1 destacando a coordenação dos ligantes isatina-3-oxima. Operadores de simetria: $i=1-x,-y,1-z$; $ii=1/2+x,1/2-y,1/2+z$; $iii=3/2-x,-1/2+y,1/2-z$89

Figura 62:Projeção cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O- complexo 1 destacando as ligações de hidrogênio pelos coligantes (etanol e o acetato) Operador de simetria: $i=1-x,-y,1-z$] 90

Figura 63: Projeção da estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo 2. A representação de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%. 93

Figura 64:Representação estrutural e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo 2. 95

Figura 65:Representação estrutural e molecular da esfera de coordenação do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo 2. 97

Figura 66: Representação estrutural e molecular das interações de hidrogênio intermoleculares na esfera de coordenação do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo 2. Operadores de simetria: $i=1/2-x,-1/2+y,1/2-z$; $ii=1-x,1-y,-z$].....98

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 01: Reação de síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio.....	48
Esquema 02: Reação de síntese do complexo (1).....	49
Esquema 03: Reação de síntese do complexo (2).....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre as principais bandas da região do infravermelho obtidas para a molécula isatina-3-oxima e as descritas na literatura para compostos semelhantes. (HUDÁK et al. 1999; VATSA et al. 2005; PAVIA et al. 2010).	54
Tabela 02: Comparação entre as principais bandas da região do infravermelho obtidas para o complexo 1 .	56
Tabela 03: Comparação entre as principais bandas da região do infravermelho obtidas para o complexo 2.	60
Tabela 04: Dados obtidos através da espectroscopia no ultravioleta-vísivel para o anel aromático e parte indol da molécula isatina-3-oxima e o bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ . H ₂ O- complexo 1.	65
Tabela 05: Dados atribuídos pela espectroscopia no ultravioleta-vísivel para o grupamento azometina na molécula isatina-3-oxima e no bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ . H ₂ O- complexo 1.	67
Tabela 06: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular da molécula isatina-3-oxima. O desvio padrão é apresentado entre parênteses.	71
Tabela 07: Tabela dos principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) da molécula isatina-3-oxima. O desvio padrão entre parênteses.	77
Tabela 08: Comprimentos de ligação (Å) e ângulo de ligação (°) entre os átomos envolvidos com ligações de hidrogênio na estrutura da molécula isatina-3-oxima.	80
Tabela 09: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo bis[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ . H ₂ O-complexo 1. O desvio padrão é apresentado entre parênteses.	81
Tabela 10: Principais comprimentos e ângulos de ligação do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ .H ₂ O - complexo 1. O desvio médio entre parênteses.	86
Tabela 11: Ângulos internos obtidos para o complexo 01. O desvio padrão está entre parênteses.	88

Tabela 12: Tabela de distâncias de ligação e os ângulos de ligação para as interações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares presentes na estrutura cristalina e molecular do bis-[acetato (O,O') etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)-μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O– complexo 1. O desvio padrão dentro dos parênteses..... 91

Tabela 13: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO (complexo 2). O desvio padrão é apresentado entre parênteses...92

Tabela 14: Tabela dos principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo. O desvio padrão entre parênteses. 96

Tabela 15: Tabela de distâncias de ligação e os ângulos de ligação para as interações de hidrogênio intermoleculares presentes na estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-o)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO– complexo 2. O desvio padrão dentro dos parênteses. 99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF	N,N'- dimetilformamida
DMSO	N,N'- dimetilsulfóxido
μ	micro ($\times 10^{-6}$)
ν	estiramento
ν_s	estiramento simétrico
ν_{as}	estiramento assimétrico
δ	vibração de deformação angular
ϵ	absorvidade molar
λ	comprimento de onda
Å	ângstrom ($=10^{-10}$ m)
°	graus
α, β, γ	ângulos entre os eixos cristalográficos
a,b,c	eixos cristalográficos
Z	número de fórmulas elementares
R	índice de discordância
R_w	índice de discordância ponderada
ox	oxima
4,4'-bpy	4,4'-bipiridina
arom.	aromático

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
3. REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1. OXIMAS.....	23
3.1.1. Molécula isatina-3-oxima	24
3.1.2. Ligantes com Isatina e/ou Oximas.....	26
3.2. COMPLEXOS	34
3.3. INTERAÇÕES DE HIDROGÊNIO	43
4. PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1. Materiais e métodos	46
4.2. Procedimentos Experimentais	48
4.2.1. Síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio.....	48
4.2.2. Síntese dos complexos do ligante isatina-3-oxima com cádmio (II).....	49
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	52
5.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR)	52
5.1.1. Espectro de Radiação Infravermelho do ligante isatina-3-oxima.....	53
5.1.2. Espectro de Radiação Infravermelho do bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ . H ₂ O-complexo 1	55
5.1.3. Espectro de Radiação Infravermelho do [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ .H ₂ O.DMSO- complexo 2.....	59
5.2. Espectroscopia no Ultravioleta-vísivel.....	62
5.3. DISCUSSÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS E MOLECULARES	68
5.3.1. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio.....	70
5.3.2. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-isatina-3-oxima-O) Cd(II)] ₂ .H ₂ O- complexo 1	80
5.3.3. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ .H ₂ O.DMSO-complexo 2.....	91
6. CONCLUSÃO.....	100
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	101
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
9. ANEXOS	109

1. INTRODUÇÃO

Há um contínuo interesse na química das bases de Schiff e seus complexos, por apresentarem atividade biológica como antidepressivos, antimicrobianos, antitumorais, nematocidas e outros agentes medicinais (BATI et al. 2006), (XU et al. 2008), (MONTAZEROZHORI et al. 2009). Outras aplicações também são descritas, como, por exemplo: cristais líquidos, corantes, luminóforos, estabilizadores de polímeros e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, refletindo em potenciais aplicações dentro das áreas de catálise, eletrônica molecular, magnetismo e fotoquímica (RAHAMAN et al. 2005).

Nosso trabalho fica restrito ao estudo das oximas, grupo funcional pertencente às bases de Schiff. Estudos recentes mostram que derivados de oximas, apesar de serem ligantes clássicos, exibem uma grande variedade de modos de coordenação e reatividade (KARAPINAR et al. 2006), reforçando a importância das investigações acerca de suas estruturas.

Durante as últimas duas décadas, a química de coordenação de oximas / oximatos vem passando por uma redescoberta, com aplicações em áreas como bioinorgânica ou magneto-química. A vantagem indiscutível dessa classe de ligantes orgânicos é a sua capacidade para coordenar o centro metálico nas formas neutra ou desprotonada, dando origem a espécies neutras ou carregadas, que apresentam diferentes dimensões. Um grande número de publicações sobre os diferentes aspectos da química de oximas / oximatos metálicos inclui várias estratégias sintéticas e as suas aplicações analíticas (CROITOR et al. 2009).

O trabalho de VAIDYA et al. 2004, investiga novos ligantes oximas, e neles, quais átomos poderiam atuar como doadores de elétrons frente a íons metálicos na formação de complexos, revelando, assim, três sítios de coordenação: o oxigênio do anel furano, o nitrogênio do agrupamento azometina e o oxigênio do grupo hidroxila. Em nosso estudo, a molécula isatina-3-oxima, conforme Figura 01, pode apresentar dois sítios de átomos doadores: o oxigênio da carbonila e o nitrogênio da azometina; eventualmente, pode-se ainda observar três sítios de átomos doadores: os dois já citados e o oxigênio do grupo hidroxila.

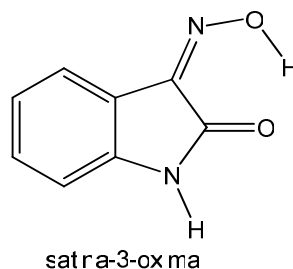


Figura 01: A estrutura da molécula isatina-3-oxima.

As oximas são importantes ligantes que podem atuar também como ponte, aspecto que garante sua ampla aplicação no magnetismo molecular para obtenção de complexos polinucleares. (ISKENDEROV et al. 2009)

A capacidade da isatina-3-oxima de formar complexos e suas aplicações dentro da química analítica são conhecidas há muito tempo. O referido composto tem sido utilizado para a determinação gravimétrica de urânio (IV) e para a determinação polarográfica de vários metais. Na literatura encontram-se a descrição das sínteses e as caracterizações de diversos complexos com diferentes centros metálicos. (HÚDAK et al.1999)

O desenvolvimento de polímeros de coordenação e unidades supramoleculares com fortes ligações covalentes, envolvendo também forças fracas não covalentes, é uma área de pesquisa em ascendência, que tem implicações para o uso de materiais funcionais em nível molecular. O estudo de tais interações é interessante para a construção de polímeros inorgânicos funcionais e supramoleculares, através da variação de ligantes e suporte de íons metálicos no ambiente de coordenação.

Compostos de coordenação de metais de transição bivalentes com oximas têm sido investigados, dadas suas aplicações como reagentes em sistemas de extração de solvente em hidrometalurgia. (KURUP et al.2000) Recentemente complexos com metais do grupo 12 têm recebido grande atenção nos campos da química inorgânica, bioquímica e química ambiental. (MONTAZEROZHORI et al. 2009) Os compostos com metais como zinco (II) e cádmio (II) podem apresentar diferentes estruturas e propriedades luminescentes, devido a sua configuração eletrônica. (CROITOR et al. 2009), (HOLLÓ et al. 2009), (MONTAZEROZHORI et al. 2009)

Os átomos de cádmio e zinco estão envolvidos em muitas reações bioquímicas. No entanto, o cádmio, além de ser um metal pesado tóxico, pode influenciar indiretamente a geração de radicais livres. (HOLLÓ et al. 2009) Há também um substancial interesse na química de coordenação de cádmio e mercúrio, devido ao efeito tóxico ambiental. Por isso,

a mobilização e a imobilização dos metais em foco, no meio ambiente, nos organismos e em alguns processos químicos, dependem significativamente da complexação desses íons por ligantes doadores de nitrogênio. (MONTAZEROZOHORI et al. 2009)

Este trabalho apresenta complexos com o íon cádmio(II), cuja escolha se deve à importância da configuração eletrônica d^{10} , permitindo uma variedade de simetria e de números de coordenação para esses complexos.

A isatina como reagente de partida presente na molécula do ligante é um composto endógeno identificado em seres humanos, com uma vasta gama de aplicações biológicas. (PANDEYA et al. 2005) A versatilidade sintética da isatina (1H-indol-2,3-diona) e de seus derivados levou ao uso extensivo desse composto em síntese orgânica, resultando no estudo de propriedades biológicas e farmacológicas. (PELOSI et al. 2005), (MESROPYAN et al. 2009), (KONSTANTINOVIĆ et al. 2007), (YU et al. 2009)

A isatina é um reagente versátil para a obtenção de corantes, medicamentos, pesticidas, estimuladores de crescimento das plantas e para uso na química analítica. Além disso, é considerado um composto de partida para a preparação de um grande número de compostos heterocíclicos. (MESROPYAN et al. 2009).

O nosso trabalho tem como objetivo principal apresentar a síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio e de dois complexos de cádmio(II), com a devida discussão através da caracterização por análise elementar, espectroscopia de radiação infravermelha, espectroscopia de ultravioleta-vísivel e difração de raios-X em monocristal.

2. OBJETIVOS

A partir da ampla aplicação e da importância descrita de compostos derivados de oximas, a realização do presente trabalho foi motivada, considerando que há poucos complexos com oximas cujas estruturas cristalinas e moleculares encontram-se descritas na literatura. No entanto, o trabalho teve como objetivos principais a síntese e a caracterização da molécula isatina-3-oxima, seguidos do estudo da sua atividade quelante frente a metais de transição. O trabalho descreve o complexo de sódio(I) e os complexos de cádmio (II), permitindo, com isso, um estudo nas estruturas referentes à atividade quelante, com a possibilidade de uma posterior análise das suas atividades biológicas e farmacológicas, tendo em vista a química de coordenação e estrutural dos compostos. Assim, durante o trabalho, constituíram nossos objetivos específicos:

1. Sintetizar o ligante derivado de oxima e os seus complexos, utilizando como reagente de partida a isatina.
2. Estudar o comportamento desse ligante, que contém átomos doadores, com possíveis propriedades quelantes frente a diversos centros metálicos.
3. Caracterizar os compostos sintetizados mediante a utilização de métodos espectroscópicos de infravermelho e de ultravioleta-vísivel.
4. Caracterizar e elucidar a estrutura cristalina e molecular do ligante e dos complexos sintetizados, baseados nos estudos estruturais por difração de raios-X em monocristal.
5. Verificar o comportamento de outros ligantes como N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilsulfóxido, piridina, picolina, acetato entre outros, atuando como coligantes, com a proposta de completar a esfera de coordenação do centro metálico e, assim, obter novas estruturas.
6. Investigar a química de coordenação do ligante e dos complexos, com enfoque nas possíveis interações intermoleculares e intramoleculares no estado sólido, via ligações de hidrogênio.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A descoberta, ou melhor, a síntese dos primeiros compostos de coordenação, deu-se no século XIX. A aparente não obediência dessa classe de compostos às regras de valência então estabelecidas tornava-os particularmente desafiadores para os químicos, quer do ponto de vista experimental, quer do ponto de vista teórico. Daí o emprego do termo complexo para essa classe de compostos (FARIAS et al. 2005).

O interesse dentro da química de coordenação no estudo de ligantes oximas se deve as várias possibilidades de geometrias, substituintes e aplicações. Nos complexos, as oximas geram certa estabilidade e estimulam os estudos de suas propriedades eletrônicas. As investigações das propriedades redox desses tipos de complexos também são de grande interesse em termos de suas várias aplicações tecnológicas. O estado de oxidação do centro metálico, tipo e o número de átomos doadores e estruturas nucleares dos complexos são os principais fatores na determinação de relações função-estrutura dos mesmos (KILIC et al. 2008).

No entanto, a nossa intenção principal na revisão da literatura é selecionar e apresentar cronologicamente compostos semelhantes aos discutidos neste trabalho, realizando comentários sobre algumas propriedades e características estruturais. No primeiro momento serão discutidos trabalhos de alguma forma relacionados com a molécula isatina-3-oxima e estruturas de oximas semelhantes, num segundo momento serão apresentados alguns complexos com ligantes derivados de isatina e de oximas e por último mostraremos exemplos de ligações de hidrogênio presentes em oximas.

3.1 OXIMAS

A química de coordenação de oximas e oximatos tem sido investigada desde o início do século XX, ressaltando os seus aspectos tradicionais, tais como rotas sintéticas, química estrutural e aplicações analíticas (KUKUSHKIN et al. 1999), (CROITOR et al. 2009). Estudos sobre oximas revelam-nas como versáteis moléculas orgânicas que atuam como excelentes ligantes dentro da química analítica, inorgânica e bioinorgânica (GERASIMCHUK et al. 2008).

3.1.1. Molécula isatina-3-oxima

A molécula isatina-3-oxima foi sintetizada em 1938 (HOVORAK et al. 1938), e na literatura temos acesso ao seu estudo espectroscópico na região do infravermelho, bem como de moléculas semelhantes com diferentes substituintes (O'SULLIVAN et al.1957), onde as análises detiveram-se ao estudo de alguns complexos com este ligante (ZENTKOVÁ et al. 1994), (HUDÁK et al. 1999), (LAXMI et al. 2001), (RAJENDRAN et al. 2007) e de suas propriedades analíticas (HOVORKA et al. 1938), (HOVORKA et al. 1947), (MALOWAN L.S. 1959), mas em todo o trabalho publicado não há descrição da estrutura cristalina desta molécula.

O trabalho de O'SULLIVAN et al.(1957), relata dados espectroscópicos na região do infravermelho da isatina-3-oxima (Figura 2b) e para compostos semelhantes com diferentes substituintes (Figura 2a) além de descrever a presença de interações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio em seus compostos (Figura 03).

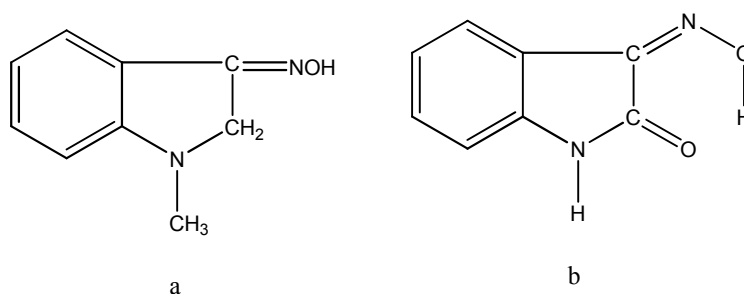


Figura 02: Representação estrutural: a. *N*-metilindoxil oxima e b. isatina-3-oxima. [O'SULLIVAN, et al.1957]

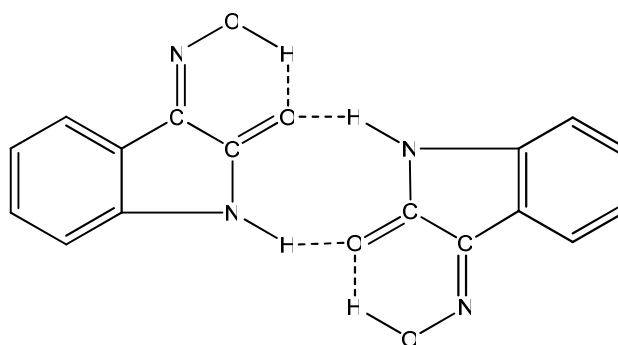


Figura 03: Representação estrutural das interações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio da molécula isatina-3-oxima. [O'SULLIVAN et al.1957]

Há estudos sobre as propriedades magnéticas descritos, ZENTKOVÁ et al. (1994), para complexos de ferro (III), cobalto (II) e níquel (II) com isatina-3-semicarbazona e isatina-3-oxima. Com os dados de medidas magnéticas foi possível propor sugestões de estruturas para complexos de cobalto (II) e níquel (II) com isatina-3-oxima (Figura 04) os complexos de ferro (III) necessitavam de investigações mais detalhadas para tal proposição.

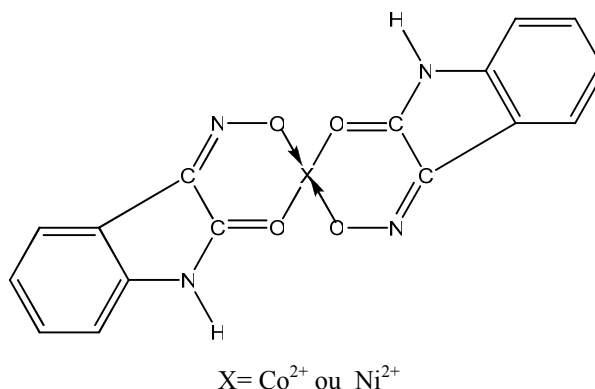


Figura 04: Proposta estrutural de complexos de Co(II) e Ni(II) com a isatina-3-oxima. [ZENTKOVÁ et al. 1994]

No artigo HUDÁK et al. (1999) apresentam a síntese e caracterização por análise elementar, estudos espectroscópicos na região do infravermelho, decomposição térmica e difração de raios-X de pó da isatina-3-oxima e seus complexos com Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ag(I), Cd(II) e Hg(II). Os dados espectroscópicos permitiram observar o comportamento da molécula isatina-3-oxima como ligante bidentado mononegativo, coordenando via ligações da carbonila e da hidroxila, essa última depois da desprotonação, para os íons Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Cd (II). No caso do complexo de Ag (I) o ligante age como monodentado mononegativo coordenando através do oxigênio enólico da isatina, e no complexo de Hg (II) o ligante se comporta como bidentado binegativo coordenando através do oxigênio enólico da isatina e o oxigênio do grupo hidroxila, depois da desprotonação, como mostram as seguintes propostas de estruturas (Figura 05).

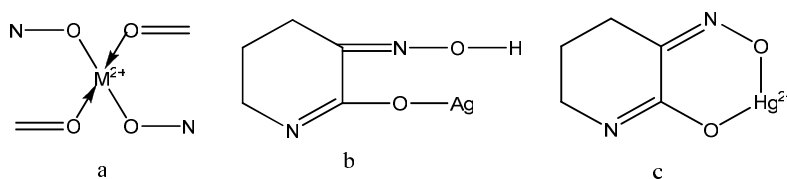


Figura 05: Representação estrutural da coordenação dos complexos descritos no artigo a partir dos dados espectroscópicos no infravermelho: a. ligante bidentado mononegativo, b. ligante monodentado mononegativo e c. ligante bidentado binegativo. [HUDÁK et al. 1999]

No trabalho publicado por LAXMI et al.(2001) descrevem a síntese dos complexos de metais de transição: Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II), Fe(II) e Fe(III) com o ligante isatina-3-oxima e a caracterização por análise elementar, condutância molar, suscetibilidade magnética, ressonância paramagnética, estudo espectroscópico na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear ^1H e ^{13}C entre outros estudos.

RAJENDRAN et al. (2007) sintetizaram e caracterizaram por estudo espectral, análise térmica, condutância molar e análise elementar o complexo de dioxurânio (VI) com isatina-3-oxima, que atua como ligante bidentado, coordenando através do nitrogênio da azometina e do oxigênio carbonílico do grupo isatina.

3.1.2. Ligantes com Isatina e/ou Oximas

Nossa busca nesta revisão envolve moléculas oximas de comportamento bidentado semelhante à molécula isatina-3-oxima que atuem com a mesma forma de coordenação com ou sem a desprotonação do mesmo.

LABISLAL et al. (2000) sintetizaram e caracterizaram complexos de tiossemicarbazonas utilizando isatina como reagente de partida obtendo dessa forma duas estruturas cristalinas, sendo um complexo de zinco (II) (Figura 06) e outro de chumbo (II). A partir da caracterização das estruturas observa-se a coordenação do ligante através de átomos de nitrogênio imina e o enxofre tiolato com evidências de fracas ligações do oxigênio da carbonila presente no fragmento da isatina.

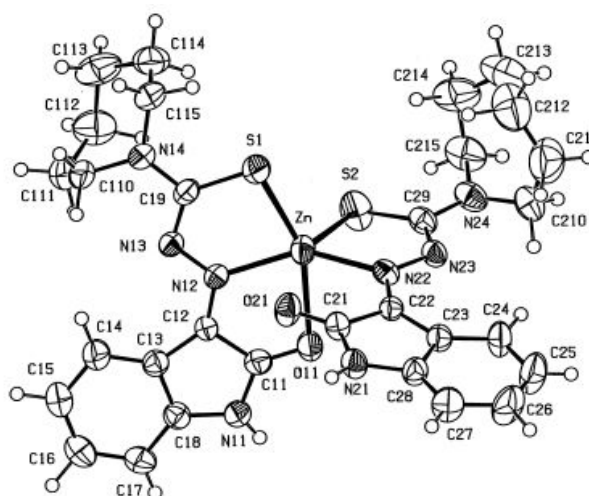


Figura 06: Representação estrutural e molecular do complexo de zinco (II). [LABISLAL et al. 2000]

O trabalho de KURUP et al. (2000) descreve a síntese de complexos de zinco (II), cádmio(II) e mercúrio (II) a partir do ligante *o*-vanilina oxima e a sua caracterização por espectroscopia na região do infravermelho revelando um comportamento bidentado do ligante, coordenando os centros metálicos através do nitrogênio do grupamento azometina e o oxigênio fenólico presente na estrutura do ligante. A proposta das estruturas dos complexos de cádmio e mercúrio (II) é a formação de dímeros com a desprotonação do ligante no oxigênio fenólico. Na caracterização observou-se a presença de bandas de acetato agindo como ligante monodentado dentro da esfera de coordenação. Na Figura 07 está a representação estrutural do ligante *o*-vanilina oxima.

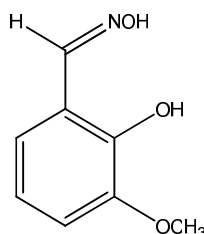
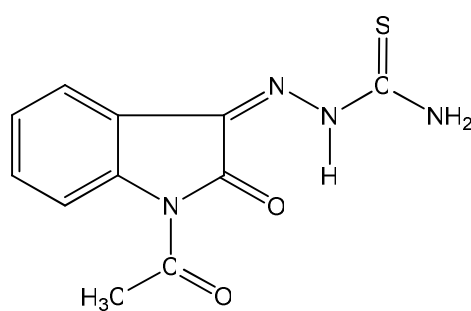


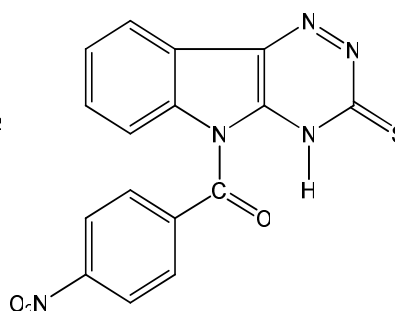
Figura 07: Representação estrutural do ligante *o*- vanilina oxima.[KURUP et al.2000]

SELEEM et al. (2002); VATSA et al. (2005); KONSTANTINOVIĆ et al. (2007) sintetizaram compostos isatina-3-tiossemicarbazona e seus derivados com alguns íons metálicos e os caracterizam por métodos espectroscópicos. Nas Figuras 08, 09 e 10 temos a representação genérica dos ligantes isatina-3-tiossemicarbazona.



N- acetilisatina-3-tiossemicarbazona

(a)



5-(*p*- nitrobenzoyl)-1,2,4-triazeno[5,6-*b*] indol-3-tiona

(b)

Figura 08: Representação estrutural (a)*N*-acetilisatina-3-tiossemicarbazona e (b) 5-(*p*-nitrobenzoyl)-1,2,4-triazeno[5,6-*b*]indol-3-tiona. [SELEEM et al. 2002].

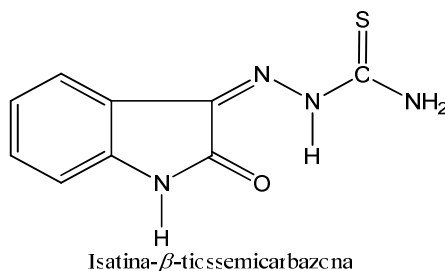
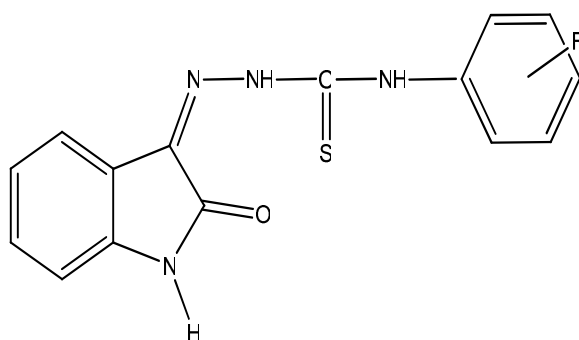


Figura 09: Representação estrutural da isatina- β -tiossemicarbazona. [SELEEM et al. 2002]
[KONSTANTINOVIĆ et al. 2007]



R=H(IPTH₂), 2-CH₂(ICMTH₂), 4-CH₂(IPMTH₂), 2-OCH₂(ICMETH₂), 4-OCH₂(IPMETH₂)

Figura 10: Representação genérica de derivados de isatina-3-tiossemicarbazonas. [VATSA et al.2005]

SMITH et al. (2003), realizaram um estudo sobre as estruturas de oximas fenólicas de fórmula geral $(R_1)_x-2-OH-C_6H_{4-x}C(R_2)NOH$ e seus complexos. Na Figura 11 está a representação estrutural da oxima fenólica. Estas oximas têm ampla utilização na indústria, principalmente como extratores de cobre e anticorrosivos. Esse ligante desprotonado pode atuar como um ligante bidentado a partir do átomo de oxigênio fenólico e o átomo de nitrogênio da oxima, ou comporta-se como ligante tridentado através dos átomos de oxigênio fenólico, nitrogênio e oxigênio presentes na oxima, com a tendência de formar complexos polinucleares com a possível formação de pontes através da oxima ou do fenolato.

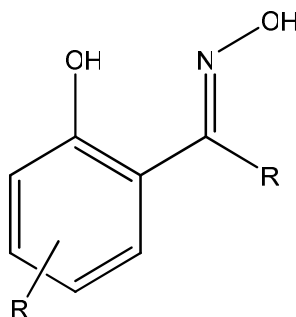


Figura 11: Representação estrutural genérica do ligante oxima fenólico. [SMITH et al. 2003]

VAIDYA et al. (2004) na caracterização por radiação infravermelha das duas oximas descritas abaixo revelaram a presença de água como solvato. Na Figura 12 está representação estrutural das oximas.

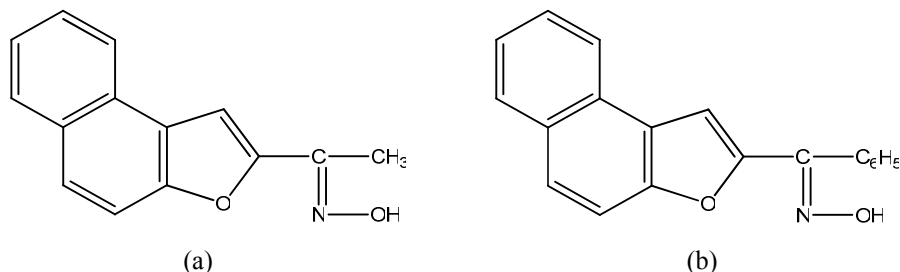


Figura 12: Representação estrutural das oximas. [VAIDYA et al. 2004]

PELOSI et al. (2005) sintetizaram e caracterizaram duas estruturas, a isatina-3-semicarbazona de fórmula molecular $C_9H_8N_4O_2$, e a 1-metil isatina-3-semicarbazona de fórmula molecular $C_{10}H_{10}N_4O_2$, ambos compostos apresentam uma configuração *Z* em torno da imina na ligação $C=N$ presente nas estruturas. A estrutura cristalina apresenta um comprimento de ligação de 1,505(3)Å para C(2)-C(9) no ligante coordenado, cuja a distância é menor que na isatina livre de comprimento de 1,555(3)Å. A ligação O(2)-C(9) apresenta comprimento de ligação 1,230(2)Å e para N(3)-C(2) com 1,293(3)Å para ambas moléculas disposta na Figura 13.

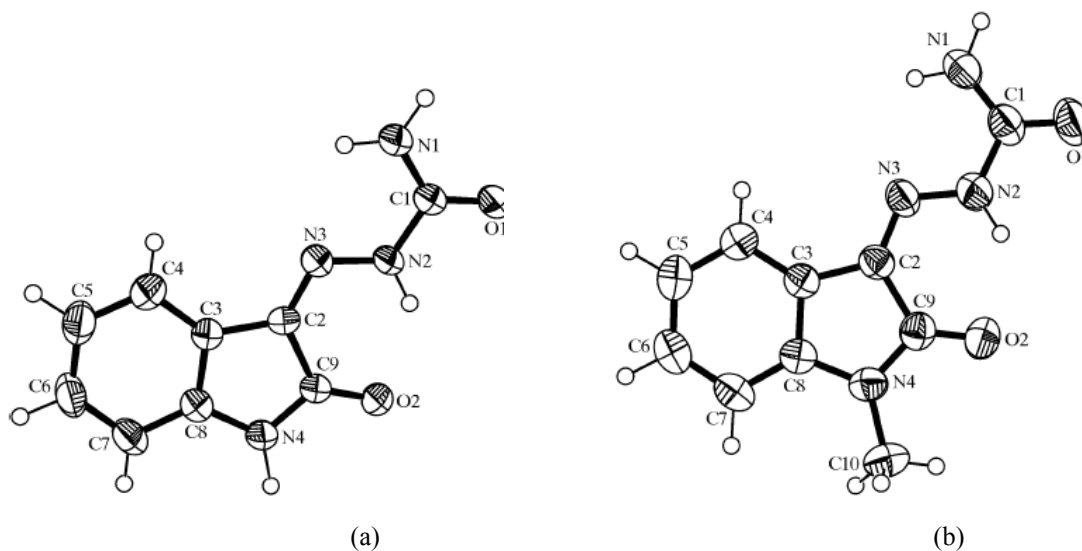


Figura 13: Representação estrutural e molecular da (a) isatina-3-semicarbazona e da (b) 1-metil isatina-3-semicarbazona. [PELOSI et al. 2005]

KUMAR et al. (2006) e YILMAZ et al. (2008) sintetizaram compostos bases de Schiff e os caracterizaram por análise elementar, espectroscopia de radiação infravermelha, espectroscopia de radiação ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear 1H e ^{13}C .

No entanto, o grupo de KUMAR et al.(2006) estudou também as propriedades termais e YILMAZ et al.(2008) os caracterizaram por fluorescência e voltametria.

BATI et al. (2006) sintetizaram o composto oxima e o caracterizaram por diversos métodos inclusive por espectroscopia de radiação ultravioleta-vísivel ressaltando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para o anel aromático. Na Figura 14 está a representação estrutural da oxima.

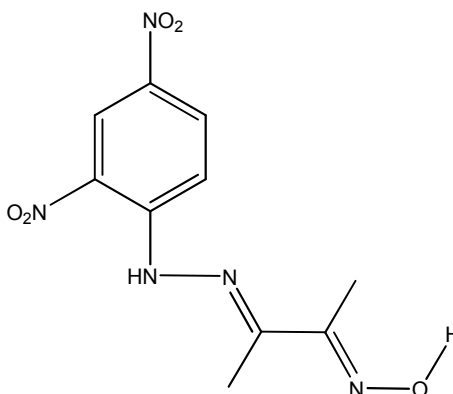


Figura 14: Representação estrutural da oxima. [BATI et al. 2006]

XU et al. (2008), estudaram a estrutura da benzamida oxima ($C_7H_8N_2O$). O ligante oxima tem um comprimento de ligação de 1,292Å para o grupamento azometina (N(2)-C(7)), e o ângulo de ligação para C(7)-N(2)-O(1) é 109,99°. A estrutura cristalina apresenta moléculas conectadas via ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo N-H...O e O-H...O, levando a uma estrutura supramolecular unidimensional. Na Figura 15 está representação estrutural e molecular da benzamida oxima obtida por difração de raios-X em monocristal.

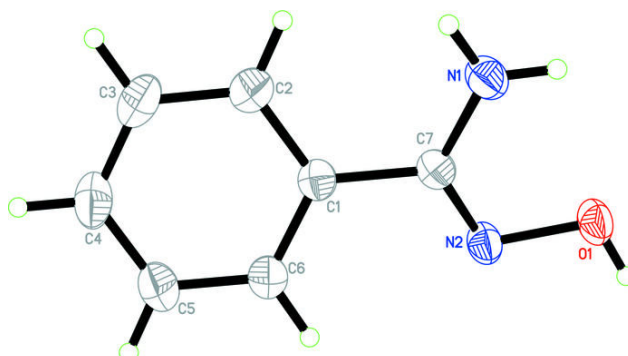


Figura 15: Representação estrutural e molecular da benzamida oxima. [XU et al. 2008]

SHENG et al. (2008) apresentaram a estrutura molecular da (*E*)-6-metoxi-9-metil-1,2,3,4-tetrahidro-9*H*-carbazol-4-ona oxima de fórmula molecular $C_{14}H_{16}N_2O_2$. A estrutura

é aproximadamente planar com interação de hidrogênio intramolecular de C(5)-H(5)···N(1) resultando na formação de um anel de seis membros observado na Figura 16.

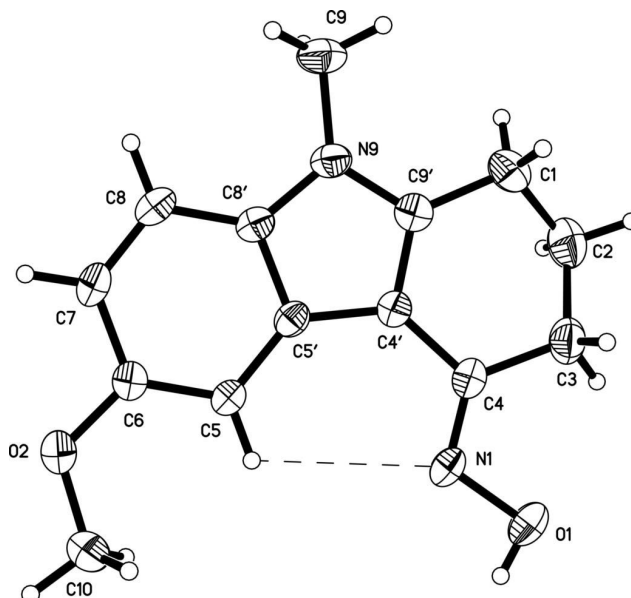


Figura 16: Representação estrutural e molecular da (*E*)-6-metoxi-9-metil-1,2,3,4-tetrahydro-9*H*-carbazol-4-ona oxima. [SHENG et al. 2008]

MONTAZEROZOHORI et al. (2009) realizaram a síntese e o estudo espectroscópico de complexos de cádmio (II) e de mercúrio(II) com um novo ligante base de Schiff simétrico bidentado destacado na Figura 17.

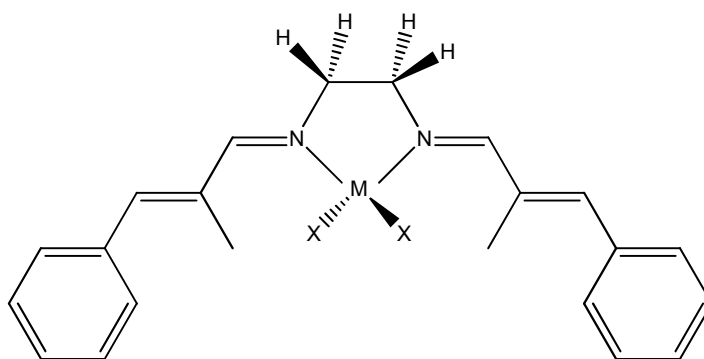


Figura 17: Representação estrutural do composto a base de Schiff.(M=Cd(II) e Hg(II); X=Cl⁻, Br⁻ e I⁻) [MONTAZEROZOHORI et al.2009]

YU H. (2009), sintetizou e caracterizou a molécula oxima descrita abaixo de fórmula molecular C₈H₆N₂O₃ com o sistema indol-2-ona aproximadamente planar apresentada na Figura 18. A estrutura apresenta para carbonila em C(7)-O(2) um comprimento de ligação de 1,233(3)Å e para o fragmento da oxima C(8)-N(2)-O(3) um ângulo de ligação de 111.6°(3), comprimento de ligação 1,286(4)Å para C(8)-N(2), 1,361(3)Å para N(2)-O(3) e 0,820Å para O(3)-H3A. A estrutura cristalina apresenta ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares e interações π-π entre o sistema

anel indol, o que favorece a estabilidade da estrutura. No composto há presença de uma amida revelando um ângulo de ligação $124,2^\circ$ para C(4)-N(1)-H(1A).

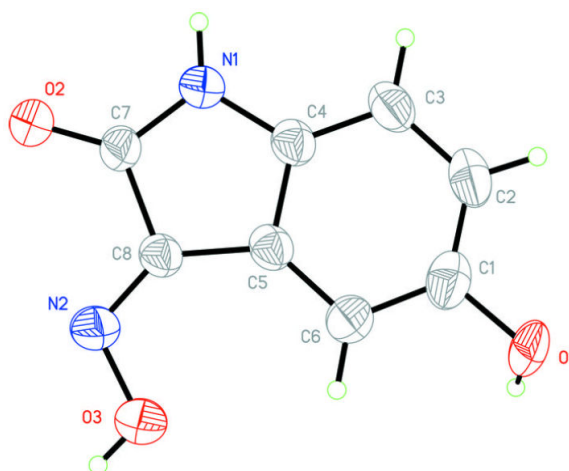


Figura 18: Representação estrutural e molecular da oxima ($C_8H_6N_2O_3$) [YU H. 2009]

ISKENDEROV et al. (2009) descreveram a estrutura de uma oxima na forma de um composto iônico constituído por um cátion $C_7H_{16}N_3O_3^+$ e um ânion $C_3H_4NO_3^-$ mostrado na Figura 19. As distâncias de ligações para o grupamento oxima na estrutura catiônica para C(5)-N(2) é $1,281(2)\text{\AA}$; N(2)-O(4) é $1,386(18)\text{\AA}$ o ângulo de ligação é $114,45(14)^\circ$ para C(5)-N(2)-O(4), enquanto a parte aniônica apresenta um comprimento de ligação para C(2)-N(1) de $1,284(2)\text{\AA}$; N(1)-O(3) de $1,409(18)\text{\AA}$ e o ângulo formado para C(2)-N(1)-O(3) de $111,74(14)^\circ$.

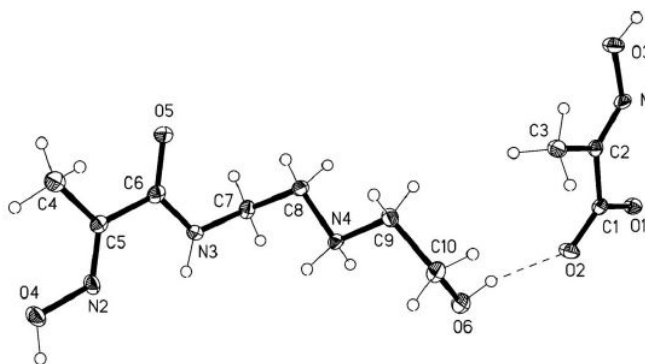


Figura 19: Representação estrutural e molecular da oxima na forma de um composto iônico. [ISKENDEROV et al. 2009]

LI et al. (2009), sintetizaram e caracterizaram a metil-2-hidroxiamina-3-fenilpropanato de comprimento de ligação $1,285(2)\text{\AA}$ para C(8)-N(1) e $1,395(2)\text{\AA}$ para N(1)-O(3) formando um ângulo de $113,65(13)^\circ$ para a ligação C(8)-N(1)-O(3). Na Figura 20 está representação estrutural e molecular da oxima.

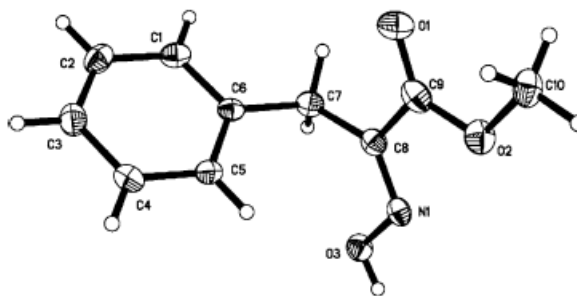


Figura 20: Representação estrutural e molecular da metil-2-hidroxi-3-fenil-propanato. [LI et al. 2009]

CHEN et al. (2010), sintetizaram e caracterizaram o ligante (*E*)-3-(*N*-óxido-metilamina) indolin-2-ona ($C_9H_8N_2O_2$) (Figura 21). Apresentados na forma de cristais de coloração amarela de sistema triclinico e grupo espacial *P*-1. A partir do estudo da estrutura cristalina observou-se que o anel indol é planar. O ângulo de ligação para C2-N2-O2 é 121.4 (3)°. A estrutura cristalina apresenta interações intermoleculares N-H...O responsáveis pela formação de dímeros e interações π - π entre a metade planar responsável por uma rede unidimensional.

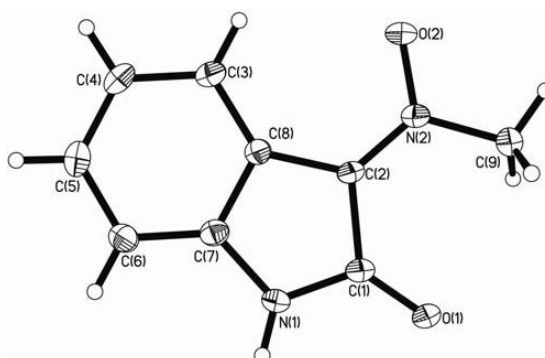


Figura 21: Representação estrutural e molecular do ligante (*E*)-3-(*N*-óxido-metilamina) indolin-2-ona. [CHEN et al. 2010]

LOW et al. (2010), discutiram a estrutura supramolecular do 1,3-difenil-propan-2-ona oxima ($C_{15}H_{15}NO$) Figura 22, formada por interações de hidrogênio intermoleculares via ligações O-H...N que geram um dímero.

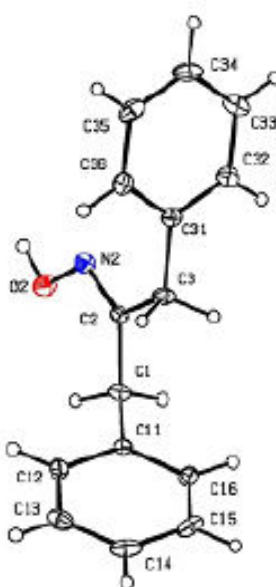


Figura 22: Representação estrutural e molecular da 1,3- difenil- propan-2-ona oxima. [LOW et al. 2010]

3.2. COMPLEXOS

Neste trabalho serão discutidas três estruturas de complexos a do sódio (I) e as do cádmio(II) com o ligante isatina-3-oxima, portanto a revisão da literatura se restringe às estruturas que possam trazer dados cristalográficos que sirvam de respaldo aos que serão apresentados. A escolha do metal cádmio (II) deve-se ao fato de, embora o íon seja de alta toxicidade aliado ao conhecimento de seu comportamento e estabilidade na forma de complexos pode indicar uma alternativa de tratamento contra intoxicações, uma vez que o ligante pode atuar como potente agente quelante.

RUIZ et al. (1993) sintetizaram e caracterizaram um complexo polinuclear de cobre (II) com a dimetilglioxima. Esse complexo (Figura 23) desempenha um papel importante dentro do magnetismo molecular devido à notável eficiência de sua ponte oximato (O(6)-N(6) e O(3)-N(3)) em transferir efeitos eletrônicos entre os íons metálicos.

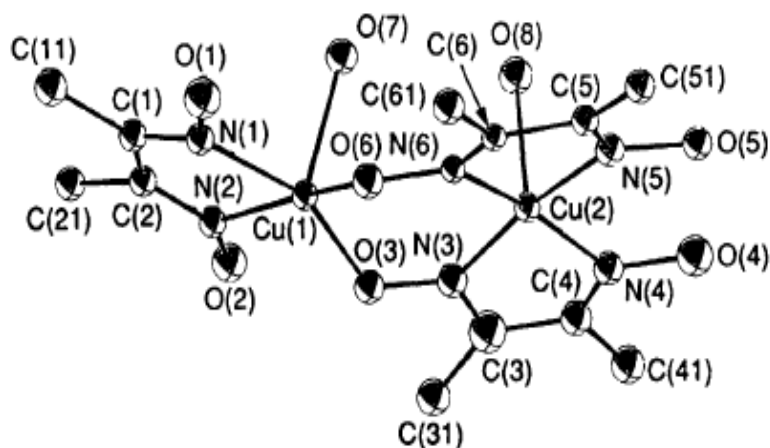


Figura 23: Representação estrutural e molecular do complexo de cobre (II) com dimetilglioxima. [RUIZ et al. 1993]

BROOK et al. (2000) apresentaram a síntese e a caracterização de complexos de mercúrio (II), zinco (II) e cádmio (II). O complexo de cádmio (II), na Figura 24, resulta em um complexo pentacoordenado através do nitrogênio piridínico, nitrogênio da imina e do oxigênio da carbonila presentes no ligante. As distâncias de ligação para Cd-N(5) para Cd-N(2) e para Cd-O são respectivamente 2,351(3)Å, 2,364(3)Å e 2,388(3)Å. A carbonila (C(1)-O) e azometina (C(2)-N(2)) presentes no ligante apresentaram comprimentos de ligação de 1,242(5)Å e 1,291(5)Å quando coordenadas.

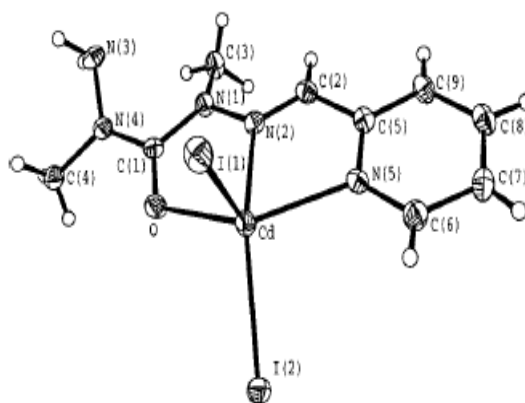


Figura 24: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio (II). [BROOK et al.2000]

YOU et al. (2001) apresentaram a elucidação estrutural de um dímero de cobre com o ligante oxima de fórmula molecular $C_{16}H_{30}C_{12}Cu_2N_8O_{14}$. A estrutura cristalina é constituída por dois íons de cobre coordenados por dois ligantes desprotonados e duas moléculas de água como solvato e com a presença de perclorato como contra-íon. O cátion é centrossimétrico consistindo em dois anéis quelatos de cinco membros e três anéis quelatos de seis membros. Todos os anéis são aproximadamente coplanares (desvio médio da planaridade=0,0931Å). As ligações nitrogênio-oxigênio: N(1)-O(1) (1,331(6)Å) e N(4)-

O(2) (1,395(6)Å) diferem no comprimento dada a ocorrência da coordenação via N e O no primeiro e apenas pelo N no segundo. Na Figura 25 temos a representação do dímero de cobre com o ligante oxima.

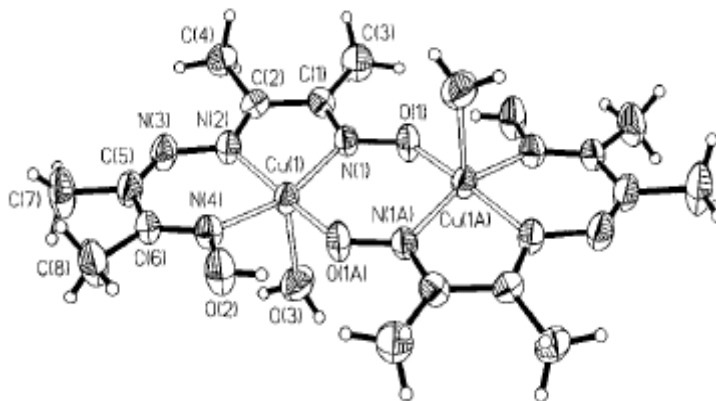


Figura 25: Representação estrutural e molecular do dímero de cobre com o ligante oxima. [YOU et al.2001]

BALDWIN et al. (2005) apresentaram o complexo de zinco (II) com ligante oxima, representado na Figura 26, onde o centro metálico está coordenado por cinco átomos; dois nitrogênios presentes em cada grupamento oxima, um nitrogênio da amina e os dois oxigênios dos dois ligantes acetato. Pela análise da difração de raios-X em monocristal foram encontrados os seguintes comprimentos de ligação: N(3)-Zn(1) (2,128(13)Å); N(2)-Zn(1) (2,101(13)Å); C(5)-N(3) (1,276(19)Å); C(2)-N(2) (1,278(2)Å); N(3)-O(3) (1,392(16)Å) e N(2)-O(2)(1,392(16)Å).

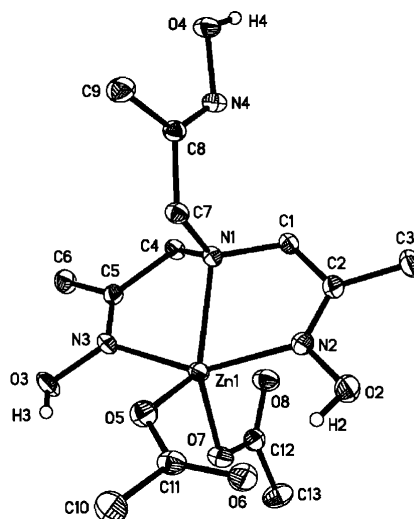


Figura 26: Representação estrutural e molecular do complexo de zinco (II) com o ligante oxima. [BALDWIN et al. 2005]

BOSE et al. (2004); RAHAMAN et al. (2005) sintetizaram e caracterizaram três complexos de cádmio com semicarbazona (NCS). Os complexos revelaram ambientes octaédricos e heptacoordenados com a presença de ligações de hidrogênios intermoleculares e interações C-H... π formando dimensões 1D e 2D. A estrutura de fórmula $C_8H_8N_6S_2Cd$ (Figura 27a) apresenta sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$ e a estrutura de fórmula $C_{14}H_{10}N_4S_2Cd$ (Figura 27b) tem sistema cristalino triclínico e grupo espacial $P-1$. Os comprimentos de ligação para N-M estão entre 2,24-2,33 Å.

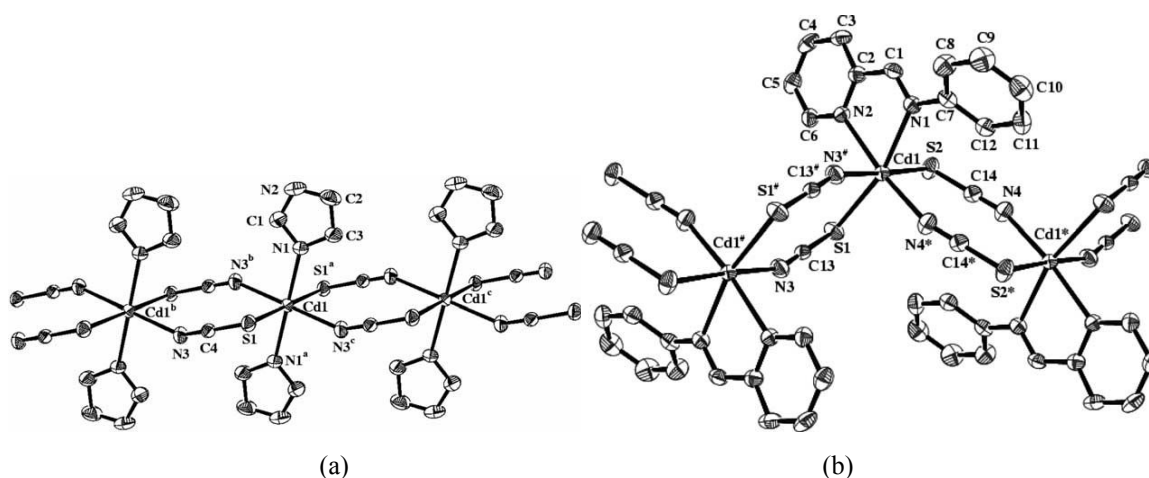


Figura 27: Representação estrutural e molecular do complexo de fórmula $C_8H_8N_6S_2Cd$ (a) e do complexo de fórmula $C_{14}H_{10}N_4S_2Cd$ (b). [BOSE et al.2004]

O complexo de cádmio publicado por RAHAMAN et al. (2005) além da coordenação pela base de Schiff (N3,N5),(N2,N4), (N6), apresenta em sua esfera de coordenação um tiocianato (N1), e o ânion perclorato (O1) monodentados. As distâncias Cd-N estão entre 2,353(6)-2,457(5)Å próximas aos valores de sistemas similares. Na Figura 28 temos o complexo tiocianato de cádmio (II).

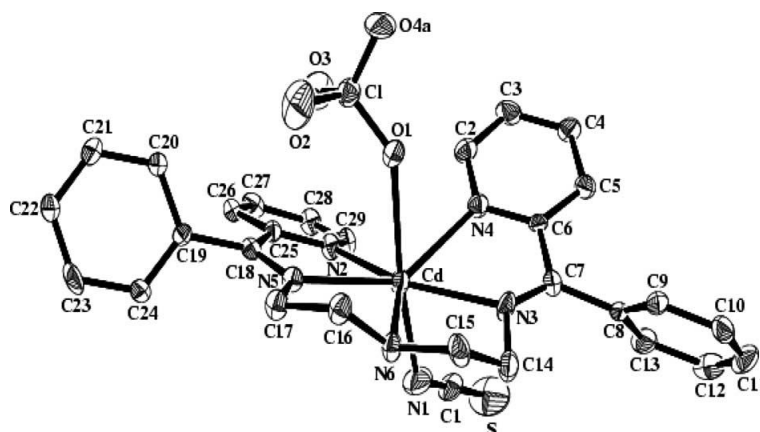


Figura 28: Representação estrutural e molecular do complexo tiocianato de cádmio (II). [RAHAMAN et al. 2005]

KAWAMOTO et al. (2008), descreveram a síntese e a caracterização de dois complexos de cádmio com ligantes base de Schiff. O complexo de fórmula molecular $C_{32}H_{32}CdN_2S_2$ apresenta uma distância de 2,34Å para a ligação Cd-N. No complexo binuclear de fórmula molecular $C_{60}H_{60}Cd_2N_8S_4$ há um centro de inversão entre os dois cádmios com uma distância de 3,818Å. Na estrutura foram encontradas as distâncias de 2,345Å para Cd-N1 e para Cd-N2 2,766Å, essa última consideravelmente maior que a soma dos raios covalentes dos átomos de cádmio e do nitrogênio (2,15Å). As representações estruturais e moleculares dos complexos de cádmio estão na Figura 29.

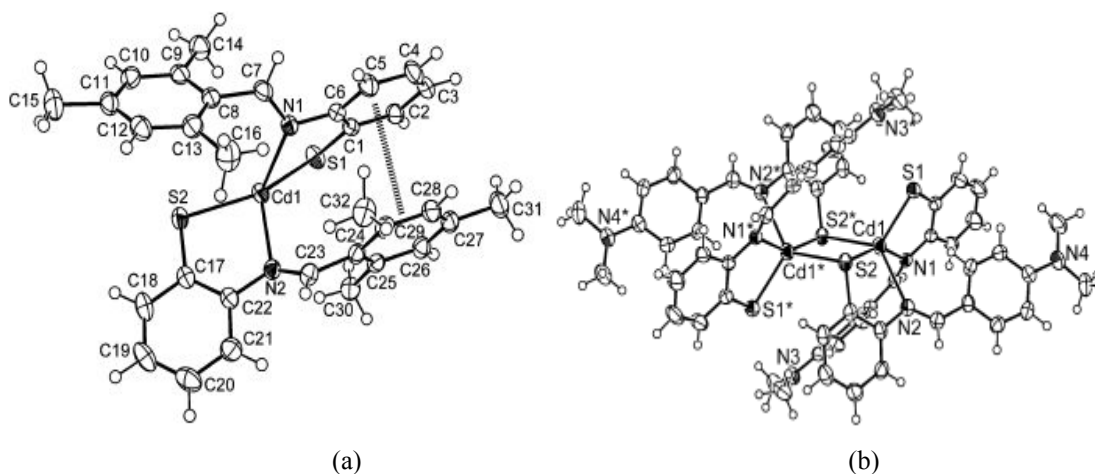


Figura 29: Representação estrutural e molecular do complexo $C_{32}H_{32}CdN_2S_2$ (a) e do complexo $C_{60}H_{60}Cd_2N_8S_4$ (b). [KAWAMOTO et al. 2008]

KEYPOUR et al. (2008), descreveram a síntese de complexos de cádmio com bases de Schiff macrocíclicas e os caracterizaram por espectroscopia de radiação infravermelha e por difração de raios-X em monocristal. No complexo $[Cd(NO_3)(L_5)(\mu-NO_3)Cd(NO_3)(L_5)]0.5Cd(NO_3)_4$, na Figura 30, verifica-se a geometria dodecaédrica distorcida de face triangular. A estrutura do complexo $[Cd(NO_3)(CH_3OH)L_5]ClO_4$, na Figura 31, apresenta uma geometria bipiramidal pentagonal distorcida com um plano N_3O_2 pentagonal.

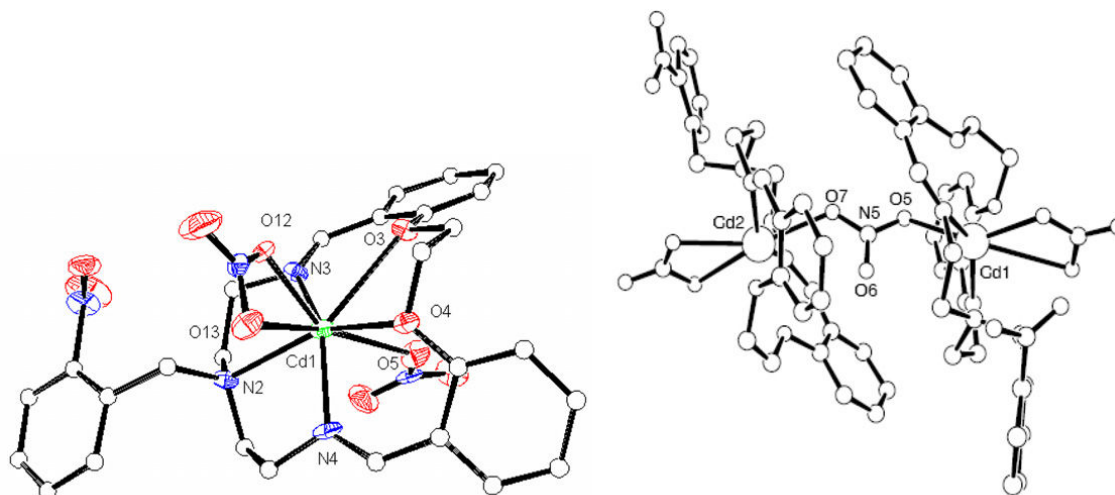


Figura 30: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio (II)- complexo $[Cd(NO_3)(L_5)(\mu-NO_3)Cd(NO_3)(L_5)] \cdot 0.5Cd(NO_3)_4$ [KEYPOUR, et al. 2008]

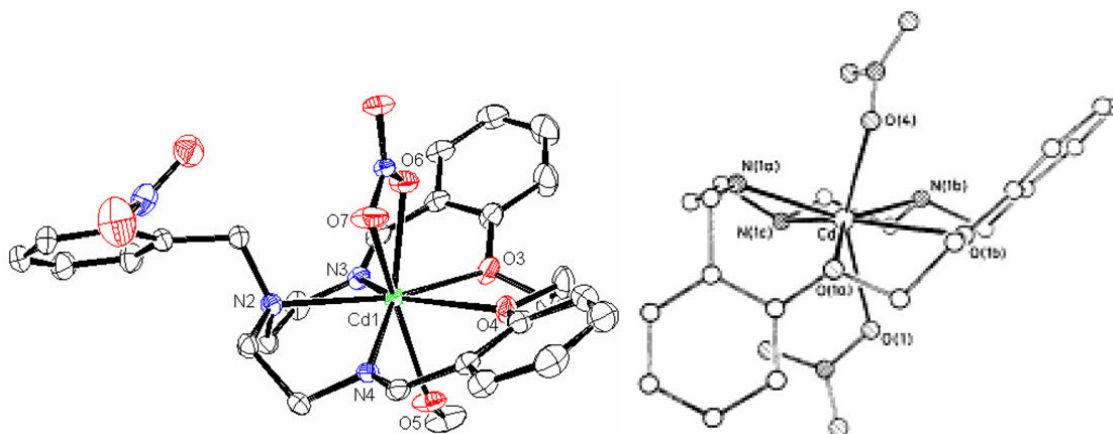


Figura 31: Representação molecular e estrutural do complexo de cádmio (II)- complexo $[Cd(NO_3)(CH_3OH)L_5]ClO_4$. [KEYPOUR et al. 2008]

PAPATRIANTAFYLLOPOULOU et al. (2009), sintetizaram e descreveram um complexo de cádmio com o ligante oxima de fórmula molecular $[Cd(SO_4)\{(py)C(Me)NOH\}(H_2O)]_n \cdot [Cd(SO_4)\{(py)-C(Me)NOH\}(H_2O)_2]_n$, apresentado na Figura 32. O complexo apresenta sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1$. Na estrutura cristalina destaca-se o comprimento de ligação 2,36Å para o nitrogênio da azometina com o íon cádmio (II) e o ângulo de ligação de 70° formado pela coordenação do ligante oxima (N(12)-Cd-N(11)) possibilitando a formação de um anel de cinco membros.

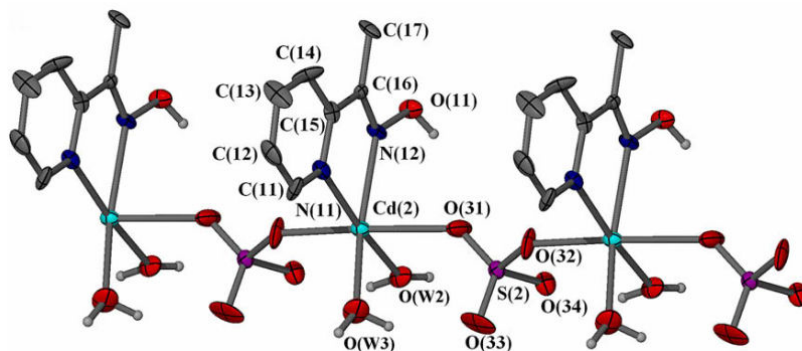


Figura 32: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio com o ligante oxima de formação 1D. [PAPATRIANTAFYLLOPOULOU et al. 2009]

RODRÍGUEZ- ARGÜELLES et al. (2009), sintetizaram e caracterizaram complexos de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II) com o ligante hidrazona em presença de isatina. O trabalho descreve estrutura cristalina do complexo de zinco (II) com o ligante hidrazona, representado na Figura 33, onde se pode observar a presença da carbonila C101-O101(1,293(18)Å) e C201-O201 (1,283(18)Å), o grupamento azometina C102-N102 (1,27(2)Å) e C202-N202(1,273(19)Å). As distâncias para a coordenação são: O101-Zn1 (2,053(11)Å), O201-Zn1 (2,062(11)Å), N102-Zn1 (2,086(15)Å), N202-Zn1 (2,002(14)Å) .

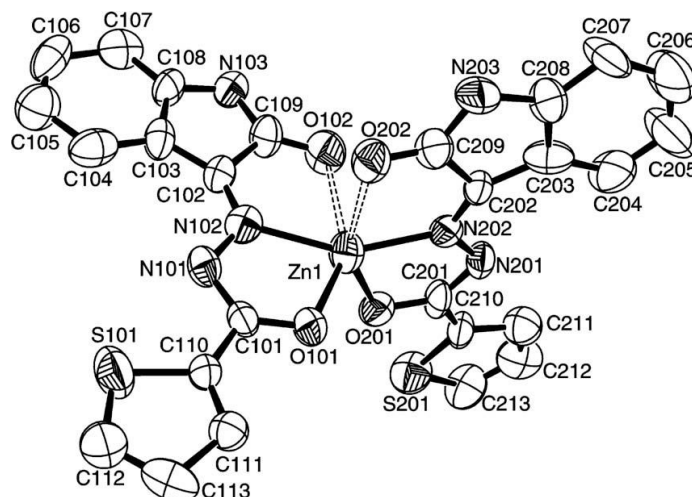


Figura 33: Representação estrutural e molecular do complexo de zinco (II).
[RODRÍGUEZ-ARGÜELLES et al. 2009]

CROITOR et al. (2009) estudaram a reação do acetato de cádmio e do acetato de zinco com ligante oxima e a 4,4'-bipiridina resultando em quatro complexos, onde destacamos o complexo de fórmula molecular $C_{26}H_{36}Cd_2N_6O_{14}$, sendo ele um complexo binuclear com centro de inversão, sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$. O comprimento de ligação entre o cádmio e o nitrogênio da oxima encontra-se em torno de 2,357-2,372Å com um ângulo de 66,86° para (N(1)-Cd(1)-N(2)). A representação

estrutural e molecular, do complexo de cádmio com o ligante oxima e a 4,4'-bipiridina encontra-se na Figura 34.



Figura 34: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio ($C_{26}H_{36}Cd_2N_6O_{14}$) [CROITOR et al. 2009]

HOLLÓ et al. (2009) relataram um complexo binuclear de cádmio com o ligante a base de Schiff de fórmula molecular $C_{24}H_{40}N_{16}Cl_2Cd_2(NO_3)_2$ na Figura 35. A estrutura evidencia um complexo centrossimétrico onde os dois centros metálicos estão a uma distância de 3,816 Å.

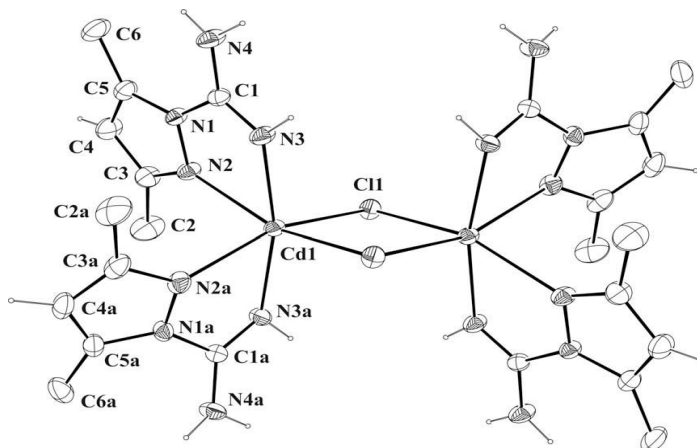


Figura 35: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio ($C_{24}H_{40}N_{16}Cl_2Cd_2(NO_3)_2$) com o ligante a base de Schiff. [HOLLÓ et al. 2009]

LIU et al. (2009), sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-X em monocristal a estrutura do complexo de cádmio (II) com o ligante oxima de fórmula molecular $[Cd(C_{12}H_{10}N_2O)_3](NO_3)_2$, sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P-1$. O complexo apresenta uma geometria octaédrica distorcida, coordenado através de seis nitrogênios de três ligantes oximas. A distância de ligação Cd-N está dentro da faixa esperada de 2,320 (3)- 2,402 (3) Å. Os três ligantes oximas coordenados com o centro metálico geram três anéis de cinco membros com os ângulos menores de 90°: N(6)-Cd-N(5) (68°(11)), N(4)-Cd-N(3) (69,06°(11)), N(2)-Cd-N(1)(68,22°(12)). Na estrutura

cristalina as interações de hidrogênio intermoleculares em O-H...O e C-H...O levam as moléculas a uma estrutura supramolecular tridimensional. A representação estrutural e molecular do complexo $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)](\text{NO}_3)_2$ encontra-se na Figura 36.

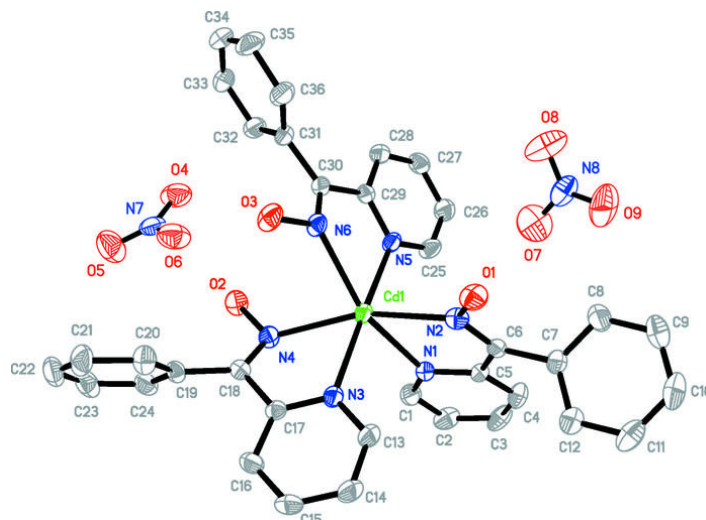


Figura 36: Representação estrutural e molecular do complexo de cádmio (II) de fórmula molecular $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)](\text{NO}_3)_2$. [LIU et al. 2009]

WU et al. (2010) elucidaram a estrutura do complexo sódio-5-amino-1,3,4-tiodiazol-2-tiolato di-hidrato ($\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) evidenciando a ligação do sódio com o oxigênio da água e com o nitrogênio da estrutura apresentando um comportamento semelhante ao da nossa molécula isatina-3-oxima que se apresenta como um polímero de sódio. Na Figura 37 encontra-se a representação estrutural e molecular de uma unidade assimétrica do ânion com o ângulo diedro de $84,64^\circ$ que coordena o cátion de Na^+ , bem como as moléculas de água.

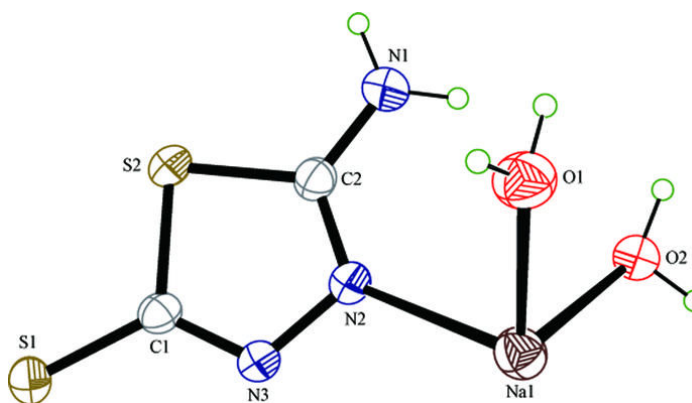


Figura 37: Representação estrutural e molecular do sódio-5-amino-1,3,4-tiodiazol-2-tiolato di-hidrato. [WU et al. 2010]

3.3. INTERAÇÕES DE HIDROGÊNIO

A ocorrência de interações de hidrogênio é uma das principais características das estruturas oximas, o resultado é a alta densidade das interações de hidrogênio doador e receptores da mesma ou de outra molécula. Dentro da estrutura do complexo com ligante oxima fenólica pode-se observar as interações intermoleculares de hidrogênio entre as estruturas dos ligantes favorecendo a estabilidade termodinâmica devido à formação de pseudo-macrocíclicos presente na figura 38. (SMITH et al. 2003)

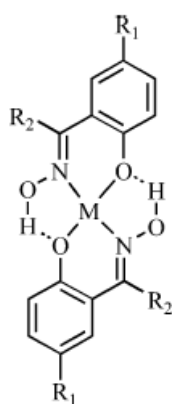


Figura 38: Representação estrutural do ligante oxima fenólica agindo como bidentado com o centro metálico com interações intermoleculares de hidrogênio dentro da esfera de coordenação. [SMITH et al. 2003]

As interações intramoleculares de hidrogênio (Figura 39) entre o átomo de hidrogênio fenólico e o nitrogênio do grupo oxima gerando um anel de seis membros.

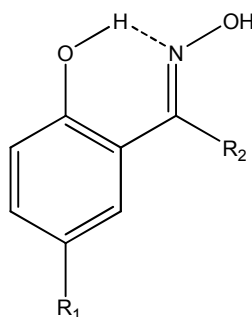


Figura 39: Representação estrutural de interações intramoleculares de hidrogênio formando anel de seis membros. [SMITH et al. 2003]

STRASHNOVA et al. (2008), sintetizaram e caracterizaram duas oximas onde na estrutura cristalina da oxima de fórmula molecular $C_{13}H_6N_5O_{10}$ permitiu observarmos a presença de interações de hidrogênio intermoleculares entre o fragmento da oxima presente no ligante e o átomo de nitrogênio do solvente acetonitrila com distâncias para $O-H\cdots N$

2,715(10) e 2,856(6)Å. Percebemos, na Figura 40, as interações intermoleculares de hidrogênio do ligante com o solvente utilizado na cristalização.

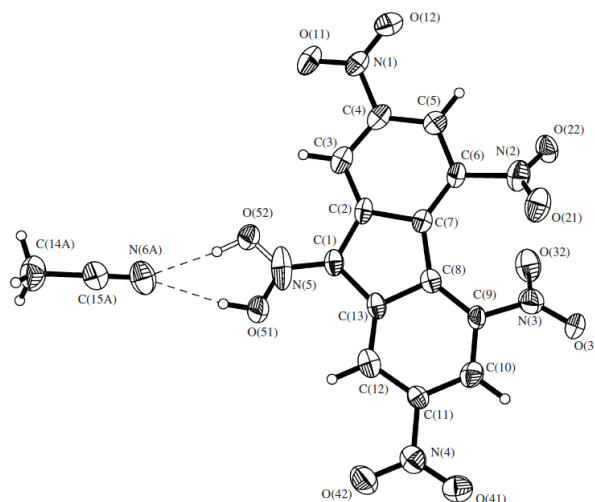


Figura 40: Representação estrutural e molecular da interação intermolecular de hidrogênio da acetonitrila com ligante oxima. [STRASHNOVA et al. 2008]

XU et al. (2008), avaliaram, na estrutura benzamida oxima, a existência de moléculas conectadas via interações intermoleculares de hidrogênio em N-H...O e O-H...N para formar uma estrutura supramolecular bidimensional, as interações R_2^2 , conforme Figura 41.

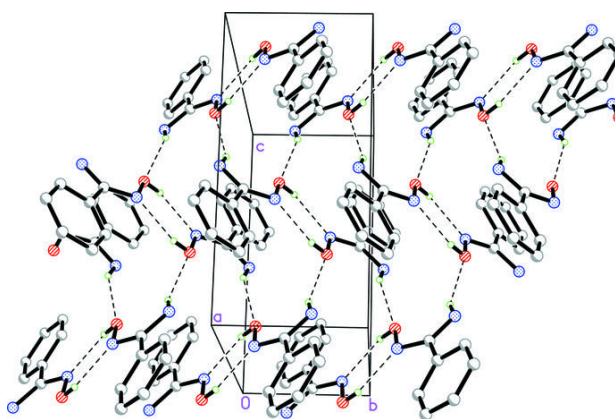


Figura 41: Representação estrutural das interações intermoleculares da estrutura benzamida oxima. [XU et al. 2008]

No trabalho de LOW et al. (2010) os autores relataram que as ligações de hidrogênio são consideradas como as mais fortes e direcionais das interações moleculares e, assim, desempenham um papel importante na formação de estruturas supramoleculares. As oximas são normalmente associadas via ligações de hidrogênio O-H...N de

comprimento em torno de 2,8 Å. As modalidades de ligações de hidrogênio, os dímeros R_2^2 e as cadeiras C_3 estão presentes em inúmeras estruturas. As representações estruturais dessas duas formas de ligações de hidrogênio estão apresentadas na Figura 42.

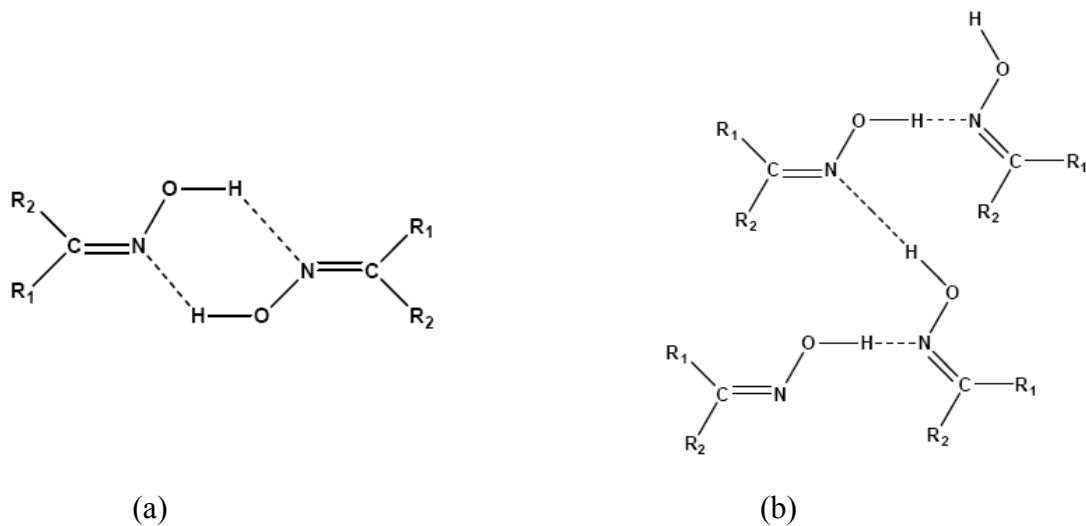


Figura 42: Representação estrutural de ligações de hidrogênio dentro oximas: anéis R_2^2 (a) e cadeiras C_3 (b).
[LOW et al. 2010]

4. PARTE EXPERIMENTAL

A síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio e dos complexos de cádmio (II) envolveram reagentes e solventes orgânicos sem prévio tratamento. Para a caracterização dos compostos obtidos foram utilizados o ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia ultravioleta-vísivel e difração de raios-X em monocristal.

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Reagentes e Solventes

Para a síntese do ligante e dos complexos, foram utilizados reagentes e solventes da marca Vetec[®], Fluka[®], Synth[®], ACS[®]. Os reagentes e os solventes usados nas sínteses eram de grau P.A. e não receberam tratamento prévio. Segue a lista dos reagentes e solventes utilizados no presente trabalho para a síntese dos compostos.

- Cloridrato de hidroxilamina P.A. ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), MM: 69,49 g/mol ; PF: 151-152°C
- Isatina 98% ($\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$); MM: 147,13g/mol; PF: 198°C -202°C
- Acetato de cádmio dihidratado P.A. ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); MM: 266,67 g/mol; PF: 256°C
- Hidróxido de potássio P.A. (em pó) (KOH)
- Bicarbonato de sódio (NaHCO_3)
- Etanol Absoluto (CH_3OH); Ácido Clorídrico P.A. (HCl); N,N'-Dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$), N,N'-Dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)

4.1.2. Ponto de Fusão

A determinação dos pontos de fusão para cada composto foi realizada no aparelho modelo Fisaton 430D do Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (EQA/FURG). O aparelho permite a leitura da amostra numa faixa de 0 a 300°C.

4.1.3. Análise Elementar

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e oxigênio presente no precipitado do ligante isatina-3-oxima foi realizada no Analisador Elementar CHN Perkin Elmer 2400, pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1.4. Espectroscopia no Infravermelho

A caracterização dos compostos pela espectroscopia no infravermelho foi feita na região de infravermelho médio, que abrange a janela espectral de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Shimadzu-IR PRESTIGE-21 (EQA/FURG). As amostras foram caracterizadas na forma sólida, utilizando a técnica de refletância difusa, sendo empregado cerca de 100mg de brometo de potássio (KBr) em 1mg de amostra.

4.1.5. Espectroscopia no Ultravioleta-Vísivel

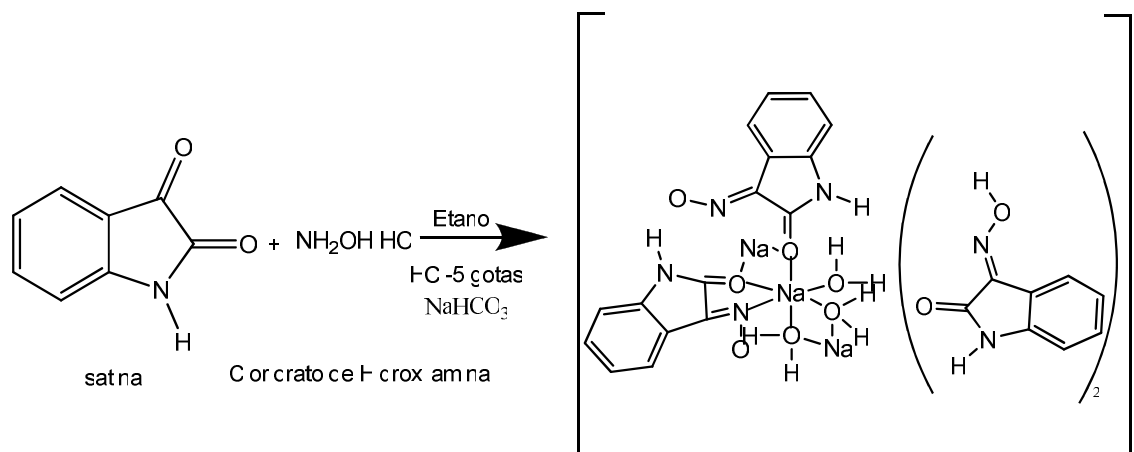
A caracterização dos compostos pela espectroscopia no ultravioleta-vísivel foi feita sob método de varredura cujo comprimento de onda abrange $190\text{-}800\text{nm}$, no espectrofotômetro ultravioleta-vísivel modelo Shimadzu 2450-2500 (EQA/FURG). As amostras foram caracterizadas empregando o método de diluição em N, N'-dimetilformamida, em cubetas de quartzo, sob temperatura ambiente.

4.1.6. Difração de Raios-X em monocristal

Para a determinação das estruturas cristalinas e moleculares da molécula do ligante e dos complexos, foi utilizada a técnica de difração de raios-X em monocristal. Os dados de difração foram coletados em temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Bruker Apex II, com detector de área CCD, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.2. Procedimentos Experimentais

4.2.1. Síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio.



Esquema 01: Reação de síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio.

No trabalho de HOVORKA et al. (1938) foi publicada a síntese do composto isatina-3-oxima, cujo produto é o mesmo apresentado neste trabalho, porém com algumas adaptações no procedimento para sua obtenção.

A síntese do complexo isatina-3-oxima de sódio (Esquema 01) ocorreu mediante reação de 1,3g (1mmol) de isatina dissolvido em 40 mL de etanol e 0,61g (1mmol) de cloridrato de hidroxilamina dissolvido em 20 mL de etanol; ambas as soluções foram aquecidas lentamente até a completa dissolução. Logo após, as soluções foram misturadas e acrescentaram-se cinco gotas de ácido clorídrico para, então, colocar a mistura sob refluxo durante seis horas. A solução-mãe foi neutralizada com bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 10% e resfriada. O complexo foi isolado por evaporação em evaporador rotatório, obtendo um sólido amarelo brilhante de rendimento de 98% em relação ao reagente cloridrato de hidroxilamina. Os cristais foram obtidos por lenta evaporação do solvente no ensaio realizado em etanol.

Caracterização:

Ponto de Fusão: 234°C-237°C

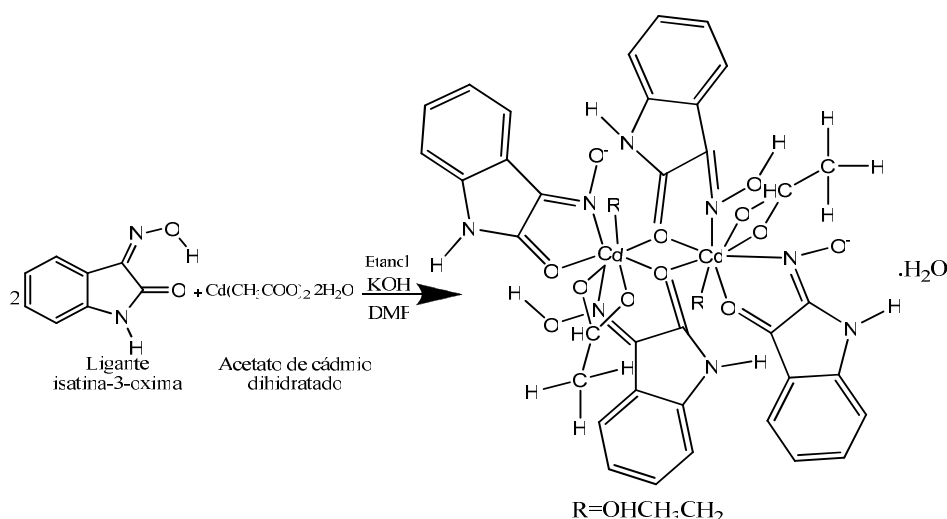
Análise Elementar (Teórico/Experimental) do precipitado: C (59,26%/59,22%); H (3,73%/3,26%); N (17,28%/16,96%).

A análise da Espectroscopia no Infravermelho por reflectância difusa e os dados da Difração de raios-X em monocristal serão discutidos nas páginas 53 e 70.

4.2.2. Sínteses dos complexos do ligante isatina-3-oxima com cádmio (II)

Na síntese do complexo de cádmio com o ligante isatina-3-oxima, HUDÁK et al. (1999) utilizaram uma razão estequiométrica de 1:1 do nitrato ou cloreto do sal de cádmio em água com a solução do ligante em etanol desprotonado com alguns mililitros de uma solução 1M de hidróxido de sódio. Como resultado obteve-se um precipitado amarelo para o complexo de cádmio. Podemos verificar algumas semelhanças com as nossas sínteses; contudo, em nosso trabalho obtivemos duas estruturas cristalinas e moleculares inéditas, portanto, ainda não descritas na literatura.

4.2.2.1. Complexo bis[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂-Complexo (1)



Esquema 02: Reação de síntese do complexo (1)

A síntese do complexo de cádmio (Esquema 02) ocorre mediante reação do ligante isatina-3-oxima e acetato de cádmio dihidratado na proporção molar 2:1. A reação partiu de 0,25g (1,54 mmol) de ligante isatina-3-oxima para 0,20g (0,75 mmol) acetato de cádmio, ambos dissolvidos em 15mL de etanol. Na solução que continha o ligante, foi adicionada uma pequena quantidade de hidróxido de potássio, visando à desprotonação do mesmo. Após a completa dissolução, as soluções foram misturadas e mantidas sob refluxo por três horas. A solução foi filtrada e em um dos ensaios de cristalização separou-se 5mL de mistura, onde foram adicionadas 10 gotas de N,N'-dimetilformamida. Com a

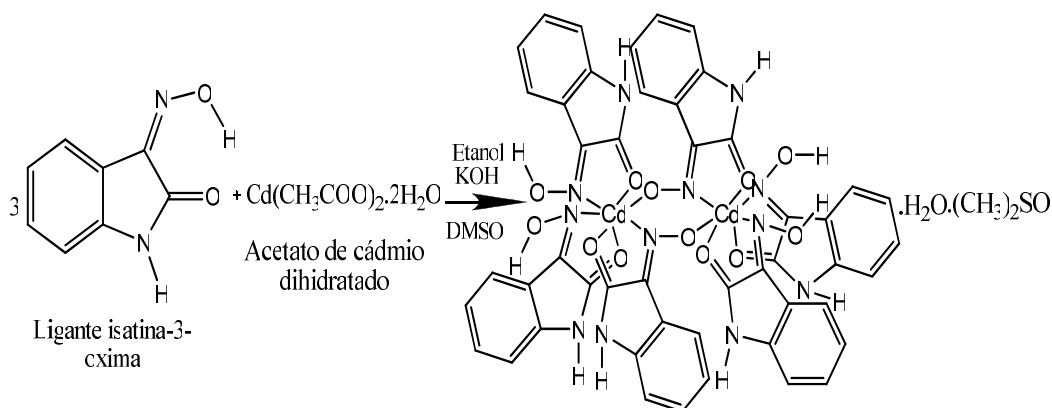
evaporação lenta dos solventes, isolaram-se cristais amarelos aptos à difração de raios-X em monocristal de rendimento 15% em relação ao acetato de cádmio.

Caracterização:

Ponto de Fusão: > 300°C

A análise da Espectroscopia no Infravermelho por reflectância difusa e os dados da Difração de raios-X em monocristal serão discutidos nas páginas 55 e 80.

4.2.2.2. Complexo [(di-isatina-3-oxima,N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- Complexo 2



A síntese do complexo de cádmio (Esquema 03) ocorre mediante reação do ligante isatina-3-oxima e acetato de cádmio dihidratado na proporção molar 3:1. A reação partiu 0,25g (1,54mmol) de ligante isatina-3-oxima dissolvido em 10mL de dimetilsulfóxido para 0,14g(0,52mmol) acetato de cádmio dissolvido em 15mL de etanol. Na solução contendo o ligante, foi adicionada uma pequena quantidade de hidróxido de potássio, visando à desprotonação do mesmo. Após a completa dissolução, as soluções foram misturadas e mantidas sob refluxo por três horas. A solução foi filtrada e, com a evaporação lenta dos solventes, isolaram-se cristais amarelos aptos à difração de raios-X em monocristal de rendimento 15% em relação ao acetato de cádmio.

Caracterização:

Ponto de Fusão: $> 300^{\circ}\text{C}$

A análise da Espectroscopia no Infravermelho por reflectância difusa e os dados da Difração de raios-X em monocristal serão discutidos nas páginas 59 e 91.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia no infravermelho é certamente mais uma das técnicas analíticas importantes para a química moderna, pois fornece informações fundamentais sobre as estruturas de moléculas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. (BARBOSA 2007)

Como cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração e como dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em dois ambientes levemente diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou espectro infravermelho, em duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente idênticos. Apesar de as frequências absorvidas nos dois casos poderem ser iguais, jamais os espectros infravermelhos (os padrões de absorção) de duas moléculas diferentes serão idênticos. Assim, o espectro infravermelho pode servir para moléculas da mesma forma que impressões digitais servem para seres humanos. Quando se comparam os espectros infravermelhos de duas substâncias que se acredita serem idênticas, é possível descobrir se elas são, de fato, idênticas. Se os espectros infravermelhos coincidirem pico a pico (absorção a absorção), na maioria das vezes, as duas substâncias serão idênticas. (PAVIA et al. 2010)

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm^{-1} . A região que apresenta número de ondas entre 4000-400 cm^{-1} é a mais comumente utilizada, sendo denominada de infravermelho médio. (BARBOSA 2007)

Os modos de movimento vibracional em uma molécula, ativos no infravermelho que dão origem a absorções, são os modos de estiramento e deformação. Observa-se que dois modos de vibração resultam em alteração no comprimento das ligações, sendo os mesmos denominados estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{ass}). O terceiro modo resulta apenas na variação no ângulo das ligações, sendo denominado deformação angular (δ). No caso do estiramento assimétrico, observa-se que, enquanto uma ligação se torna mais curta, a outra se alonga. No estiramento simétrico, as duas ligações sempre

apresentam o mesmo tamanho. Cada uma dessas vibrações ocorre em um número de onda específico.

Para fins de identificação estrutural, não é necessário fazer a atribuição de todas as bandas de absorção. Assim, será suficiente, na maioria das vezes, indicarmos os estiramentos pelo símbolo ν e as deformações angulares genericamente pelo símbolo δ .

O espectro de infravermelho das oximas e seus complexos possuem bandas características. A observação do deslocamento ou supressão de bandas no espectro do complexo, quando comparado ao espectro do ligante, indica a ocorrência do novo composto. Tais modificações se devem à deslocalização de carga observada com a desprotonação do ligante e o comprometimento de alguns átomos ligados ao centro metálico na estrutura do complexo.

Neste trabalho a técnica de radiação infravermelha é um complemento às demais técnicas como espectroscopia no ultravioleta-visível e difração de raios-X em monocristais para a determinação das estruturas moleculares dos nossos compostos.

A análise por espectroscopia no infravermelho para o ligante isatina-3-oxima e os complexos de cádmio (II) forneceu espectros que serão apresentados e discutidos respectivamente no presente trabalho. No entanto, os referidos espectros apresentaram bandas de absorção consideradas características dos grupos funcionais que determinam as espécies químicas, e assim, condizem com os dados da literatura.

5.1.1. Espectro de Radiação Infravermelho do ligante isatina-3-oxima

O espectro na região do infravermelho para o ligante isatina-3-oxima foi realizado a partir do seu precipitado é apresentado na figura 41, onde se podem observar as bandas referentes aos estiramentos de ligações e as deformações angulares do composto.

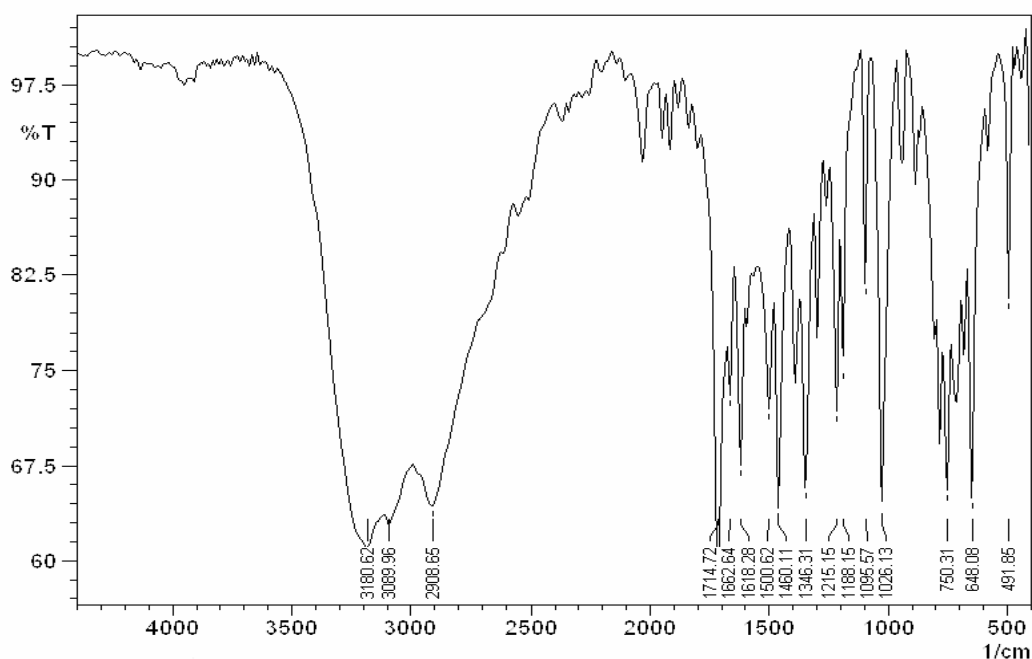


Figura 43: Espectro na região do infravermelho abrangendo a região entre 4500 – 500 cm^{-1} para o ligante isatina-3-oxima.

As principais bandas selecionadas para o ligante isatina-3-oxima estão apresentadas na Tabela 01; elas ajudam a interpretar o espectro de infravermelho em comparação ao que é apresentado na literatura referente a esse composto.

Há cinco bandas de interesse destacadas na tabela: $\nu\text{C}=\text{N}$, $\nu\text{N}-\text{O}$, $\nu\text{O}-\text{H}$, que caracterizam o fragmento oxima e o $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu\text{N}-\text{H}$ do grupamento da isatina.

Tabela 1: Comparação entre as principais bandas da região do infravermelho obtidas para o ligante isatina-3-oxima e as descritas na literatura para compostos semelhantes. (HUDÁK et al. 1999; VATSA et al. 2005; PAVIA et al. 2010).

Atribuição	Ligante isatina-3-oxima		Literatura	
	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
$\nu\text{C}=\text{N}$	1662	f	1664	f
$\nu\text{N}-\text{O}$	1026	F	1026	MF
$\nu\text{O}-\text{H}$	2908	m	2904	m
$\nu\text{C}=\text{O}$	1714	MF	1680	-----
$\nu\text{N}-\text{H}$	3180	F	3180	-----

Onde: MF=muito forte, F=forte, m=médio, f=fraco

Na literatura (VATSA et al. 2005), encontramos a síntese e a caracterização das tiosemicarbazonas (Figura 44) e seus complexos de titânio, que apresentam parte do fragmento da isatina. A banda referente ao estiramento amida lactama corresponde ao

número de onda 3180 cm^{-1} , o mesmo o número de onda atribuído ao estiramento $\nu\text{N-H}$ observado para o nosso composto. A banda de absorção da carbonila no espectro do ligante isatina-3-oxima apresenta uma banda de alta intensidade em 1714 cm^{-1} próximo ao número de onda 1680 cm^{-1} , observado no composto sintetizado e descrito por (VATSA et al. 2005).

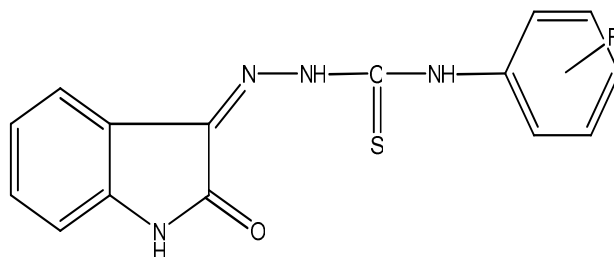


Figura 44: Representação estrutural derivados da isatina-3-tiossemicarbazona [VATSA, et al. 2005]

No espectro na região do infravermelho para o ligante isatina-3-oxima, já descrito na literatura por HUDÁK et al. (1999), podem-se observar bandas características como: 1664 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 2904 cm^{-1} , que caracterizam respectivamente o $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{N-O}$, $\nu\text{O-H}$; as vibrações apresentadas são bastante semelhantes às obtidas para o nosso composto, descrito neste trabalho. No estudo espectral de oximas (R-CH=N-O-H) de PAVIA et al. (2010), temos a atribuição de uma banda de absorção para ligação C=N na faixa de 1690 e 1640 cm^{-1} e uma absorção com banda larga para a ligação O-H entre 3650 e 2600 cm^{-1} , estando de acordo com os números de onda encontrados para a molécula do ligante descrito em nosso trabalho.

A partir do espectro na região do infravermelho, podemos ainda observar a presença de bandas de absorção características, como: $[\nu\text{C-H}_{\text{arom.}}\ 3089\text{ cm}^{-1}]$, $[\nu\text{C=C}_{\text{arom.}}\ 1618\text{ cm}^{-1}\text{ e }1460\text{ cm}^{-1}]$, $[\nu\text{C-C}_{\text{arom.}}\ 1215\text{ cm}^{-2}]$ e $[\delta\text{C-H}_{\text{arom.}}\ 750\text{ cm}^{-1}]$ para deformação fora do plano, que são concordantes com os valores atribuídos encontrados na literatura (HUDÁK et al. 1999) (BARBOSA 2007).

5.1.2. Espectro de Radiação Infravermelho do bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O]Cd(II)]₂. H₂O (complexo 1)

O espectro de infravermelho para o complexo **1** é apresentado na Figura 45, onde se pode observar as bandas referentes aos estiramentos de ligações e deformações angulares do composto.

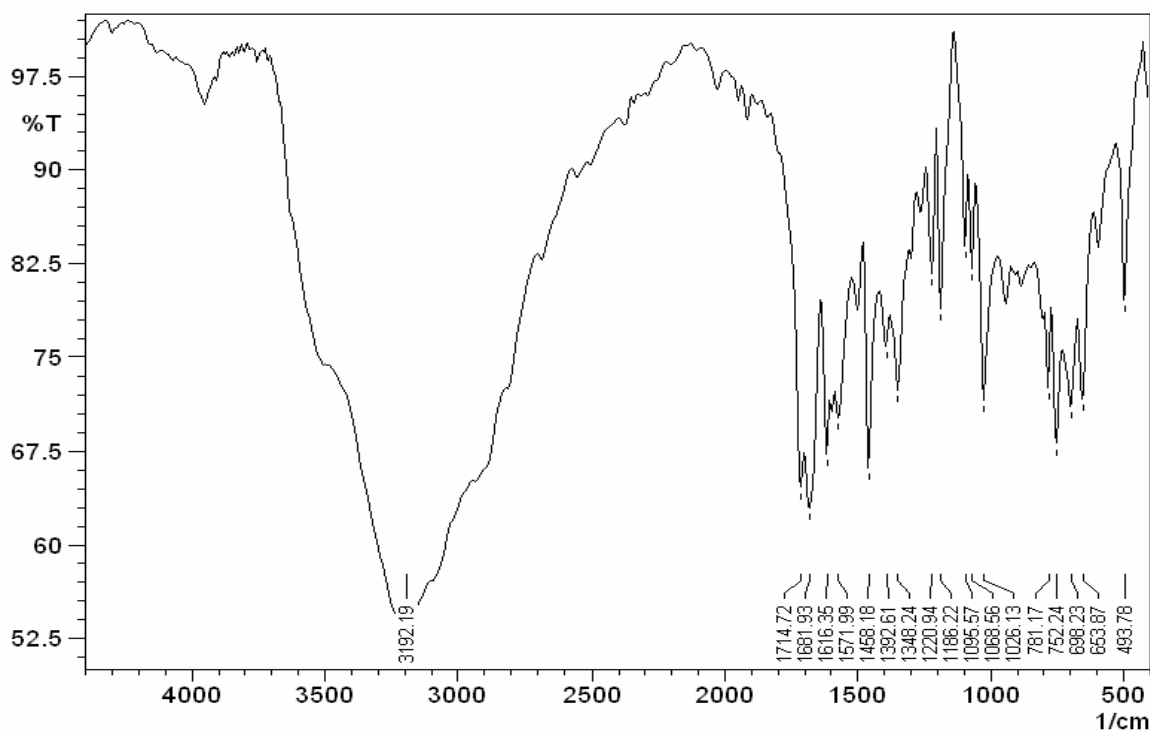


Figura 45: Espectro na região no infravermelho abrangendo a região entre 4500 – 500 cm^{-1} para o complexo **1**.

As principais bandas do complexo de cádmio (II) com o ligante isatina-3-oxima estão apresentadas na Tabela 02; as alterações dessas bandas podem sugerir a forma de coordenação do ligante, em função das modificações nos estiramentos e deformações angulares de determinadas ligações, cujos átomos doadores estariam comprometidos com as ligações ao centro metálico. Dessa forma, a interpretação dos espectros na região do infravermelho auxilia a determinação das estruturas e são respaldadas pelos dados discutidos na literatura referentes a compostos semelhantes.

Tabela 02: Comparação entre as principais bandas da região do infravermelho obtidas para o complexo **1**.

Ligante isatina-3-oxima			Complexo de cádmio (II) Complexo 1	
Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
$\nu\text{C}=\text{N}$	1662	f	1681	m

$\nu\text{N-O}$	1026	F	1026	F
$\nu\text{O-H}$	2908	m	3192	F
$\nu\text{C=O}$	1714	MF	1714	M
$\nu\text{N-H}$	3180	F	3192	F

Onde: MF=muito forte, F=forte, m=médio, f=fraco

A comparação entre o espectro do ligante e do complexo de cádmio (II) permite ressaltar um alargamento na banda na região 3192 cm^{-1} , indicando o envolvimento do grupo na coordenação com o íon metálico ou possivelmente uma sobreposição de bandas entre o $\nu\text{O-H}$ do grupamento oxima e o $\nu\text{N-H}$ do grupo isatina, referentes às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que serão discutidas com a estrutura cristalográfica (página 80).

O aumento no número de onda para o $\nu\text{C=N}$, comparado ao espectro do ligante isatina-3-oxima também indica o envolvimento do átomo de nitrogênio do grupo azometina com o íon metálico, indicando uma possível coordenação nessa posição. De acordo com a literatura (KEYPOUR et al. 2008), a mudança da banda referente ao grupo imina para número de onda superior no espectro do complexo sugere a coordenação do átomo de nitrogênio da imina.

O estudo espectral do complexo **1** revela que os $\nu\text{N-O}$ e $\nu\text{C=O}$ não apresentaram alteração no número de onda do ligante para o complexo, sugerindo que o oxigênio presente na ligação N-O não participa como átomo doador de elétrons da ligação ao centro metálico. No entanto, para o $\nu\text{C=O}$, observamos uma diminuição da intensidade da banda dentro do complexo, sugerindo uma possível coordenação do oxigênio com o centro metálico.

As observações destacadas referentes à estequiometria da reação sugerem que, dentro do complexo, o átomo de nitrogênio presente na azometina e o átomo de oxigênio no grupamento isatina atuam como átomos doadores de elétrons e estão envolvidos na formação das ligações coordenativas com o cátion cádmio (II). No complexo **1**, o ligante comporta-se como bidentado aniônico, coordenando-se através do nitrogênio da ligação C=N do grupo azometina e do oxigênio da ligação C=O da carbonila, presente no fragmento isatina, conforme demonstrado na figura 46:

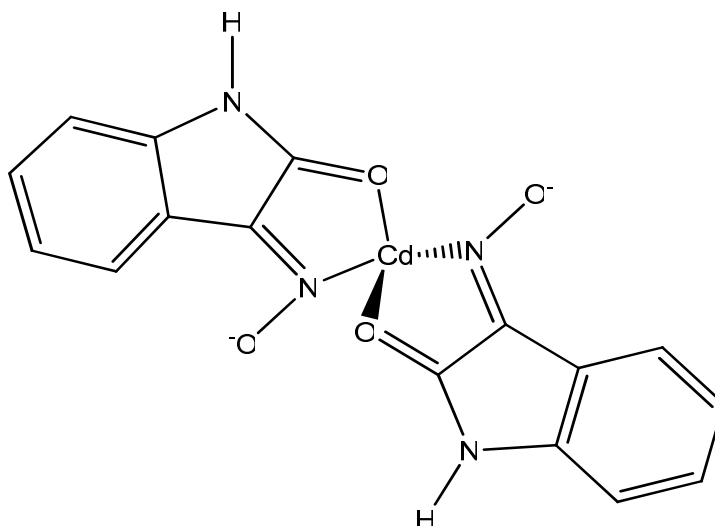


Figura 46: Sugestão da representação do modo de coordenação bidentado, imposto pelo ligante, no complexo **1**.

Uma vez que o ligante isatina-3-oxima comportou-se como bidentado, podemos observar a formação de um anel estável de cinco membros e a presença dos dois ligantes quelatos ao centro metálico, apresentando uma configuração *trans*.

Segundo HUDÁK et al. (1999), em complexos de cádmio com o ligante isatina-3-oxima, os ligantes comportam-se como base de Schiff simétricas bidentadas aniônicas, coordenando-se através dos grupos C=N e C=O, depois da possível desprotonação do ligante, fato, observado em nosso trabalho diante das bandas selecionadas e discutidas.

Na literatura, KURUP et al.(2000) consideraram a faixa de absorção entre 400-600cm⁻¹ as bandas referentes às ligações M-N. Para o complexo **1**, aqui apresentado, a absorção de média intensidade em 493 cm⁻¹ atribuída à ligação cádmio (II) com o nitrogênio da azometina é próxima à observada na literatura para o dímero de cádmio com o ligante *o*-vanilina oxima, de número de onda 490 cm⁻¹ de forte intensidade (KURUP et al.2000).

Resumidamente, ao comparar as bandas do ligante com as do complexo de cádmio (II), percebemos que houve um acréscimo no número de onda do ligante para o complexo e uma diminuição na intensidade das bandas da maioria das ligações destacadas na coordenação do metal de configuração d¹⁰.

Na esfera de coordenação do cádmio, há presença de íons acetatos atuando como ligantes bidentados, cujas bandas são: $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$ 1616 cm⁻¹ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ 1348 cm⁻¹, com intensidades forte e média, respectivamente. Na literatura (KURUP et al. 2000), temos a descrição das bandas referentes ao ligante acetato, coordenando, de forma monodentada,

com números de onda: $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$ 1603 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ 1340 cm^{-1} , ambos com intensidade forte, que se assemelham às apresentadas neste trabalho.

Cabe ainda salientar, que na leitura espectral do complexo **1**, a presença de bandas em 1571, 781,752 cm^{-1} atribuídas à presença de água não coordenada, está de acordo com relatos de VAIDYA et al. (2004), onde essa banda ocorre em 1598, 890, 755 cm^{-1} .

A discussão realizada a partir dos dados espectroscópicos no infravermelho vem a ser confirmada com os dados cristalográficos do complexo de cádmio com o ligante isatina-3-oxima na página 80. Na discussão cristalográfica, confirma-se a presença dos ligantes isatina-3-oxima, acetato e etanol bem como a presença de água como solvato de cristalização.

5.1.3. Espectro de Radiação Infravermelho do [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo 2.

Na Figura 47, apresentamos o espectro de infravermelho para o complexo **2**, no qual podemos observar bandas referentes aos estiramentos de ligações e deformações angulares do composto.

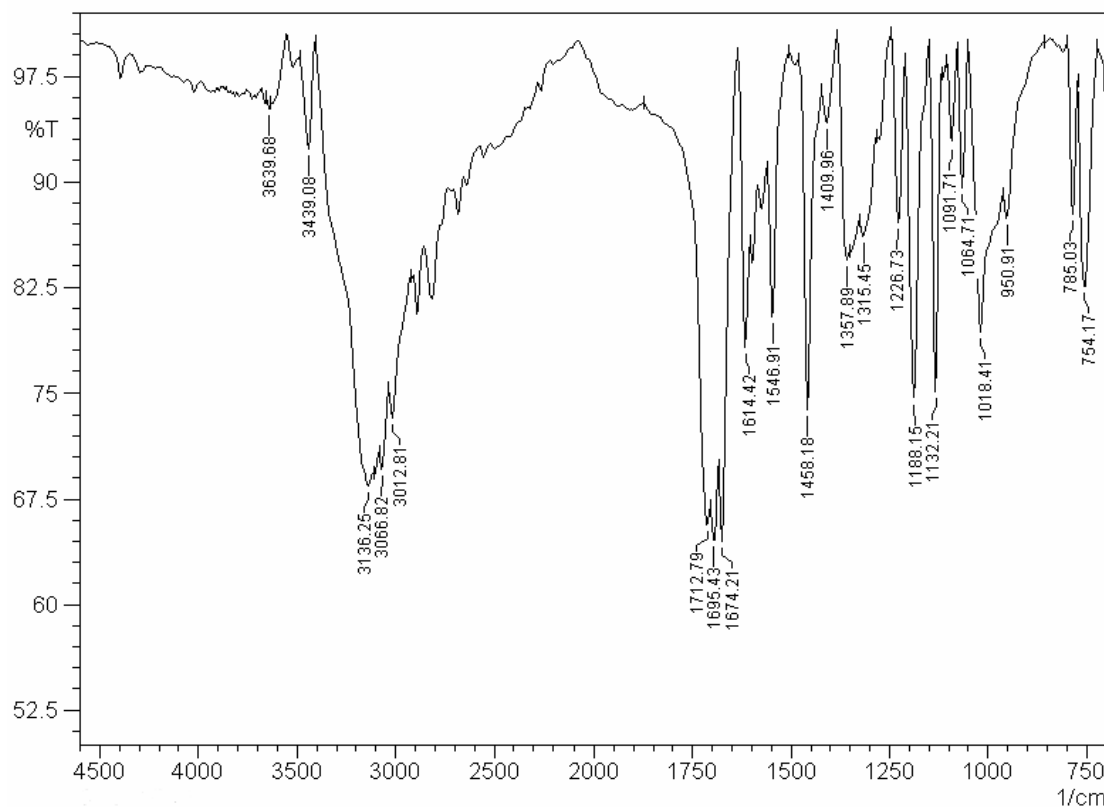


Figura 47: Espectro na região do infravermelho abrangendo a região entre 4500 – 500 cm^{-1} para o complexo **2**.

As principais bandas do complexo **2** estão apresentadas na Tabela 03; as alterações dessas bandas podem sugerir a forma de coordenação do ligante. Assim, a interpretação do espectro na região do infravermelho auxilia a determinação da estrutura comparada aos dados encontrados na literatura, referentes a compostos semelhantes.

Tabela 03: Comparação entre as principais bandas da região do infravermelho obtidas para o complexo **2**.

Ligante isatina-3-oxima			Complexo de cádmio Complexo 2	
Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade	Número de onda (cm^{-1})	Intensidade
$\nu\text{C}=\text{N}$	1662	f	1674	MF
$\nu\text{N}-\text{O}$	1026	F	1018	F
$\nu\text{O}-\text{H}$	2908	m	-----	-----
$\nu\text{C}=\text{O}$	1714	MF	1712	F
$\nu\text{N}-\text{H}$	3180	F	3136	F

Onde: MF=muito forte, F=forte, m=médio, f=fraco

O nitrogênio presente no grupamento azometina apresenta o mesmo comportamento nos dois complexos, pois na leitura espectral de radiação infravermelha, revela um aumento no número de onda da ligação C=N, comparado ao ligante isatina-3-oxima, indicando a possível coordenação. Na literatura, KUMAR et al. (2006) descreveram a síntese e a caracterização de ligantes bases de Schiff e seus complexos de zinco (II), onde os dados espectroscópicos de infravermelho revelam a vibração do grupo azometina do ligante livre na faixa entre 1610-1640 cm^{-1} . Nos complexos, tais bandas foram deslocadas para a alta frequência, indicando que o átomo nitrogênio do grupo azometina é coordenado ao íon metálico. O espectro do ligante hidrazona derivado de isatina relatado por RODRÍGUEZ-ARGÜELLES et al. (2009) apresentou um aumento no número de onda para $\nu\text{C}=\text{N}$ nos complexos de zinco (II), cobalto (II), cobre (II) e níquel (II). Segundo RODRÍGUEZ ARGÜELLES et al. (2009), a ligação coordenativa é o efeito que provoca o aumento no número de onda para o $\nu\text{C}=\text{N}$, expressando a participação do átomo de nitrogênio do grupamento hidrazona na coordenação. No complexo aqui discutido este estiramento ocorre em 1674 cm^{-1} .

A diferença encontrada para o número de onda atribuído para o $\nu\text{N}-\text{O}$ entre o ligante e o complexo **2** permite inferir a coordenação do oxigênio da oxima com o íon cádmio (II). No entanto, a ausência do $\nu\text{O}-\text{H}$ no espectro do complexo sugere a desprotonação da molécula do ligante, favorecendo a coordenação desse oxigênio com o íon cádmio (II).

LABISBAL et al. (2000) relataram a descrição da síntese e a caracterização do ligante tiosemicarbazona derivado de isatina e seus complexos, atribuindo, através da leitura espectral de infravermelho, o $\nu\text{C}=\text{O}$ em 1667 cm^{-1} para o complexo de cádmio (II) e 1682 cm^{-1} para o complexo de zinco(II), demonstrando, dessa forma, a possível coordenação do oxigênio da carbonila presente no fragmento isatina ao centro metálico, fato este, possivelmente observado em nosso complexo cujo estiramento $\nu\text{C}=\text{O}$ se deu em 1712 cm^{-1} .

A partir da comparação da leitura espectral do $\nu\text{N}-\text{H}$ do ligante com o do complexo **2**, observamos uma pequena variação nos comprimentos de onda, delimitando o possível envolvimento dessa ligação em interações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares dentro do sítio de coordenação no complexo.

Podemos atribuir pelo estudo espectral do complexo **2** o $[\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}} 1614 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ e $1458 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$]; $[\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}} 3066 \text{ cm}^{-1}(\text{f})]$ e $[\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom}} 754 \text{ cm}^{-1}(\text{m})]$, os quais estão em concordância com os dados encontrados na literatura, onde temos: o $[\nu\text{C}=\text{C}_{\text{arom}} 1618 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$ e $1456 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$]; $[\nu\text{C}-\text{H}_{\text{arom}} 3046\text{-}3049 \text{ cm}^{-1}(\text{f})]$ e $[\delta\text{C}-\text{H}_{\text{arom}} 750 \text{ cm}^{-1}(\text{m})]$ (HUDÁK et al. 1999) (MONTAZEROZHARI et al.2009).

A figura 48 representa um possível modo de coordenação sugerido a partir da estequiometria da reação para o complexo **2**, diante dos dados espectrais analisados.

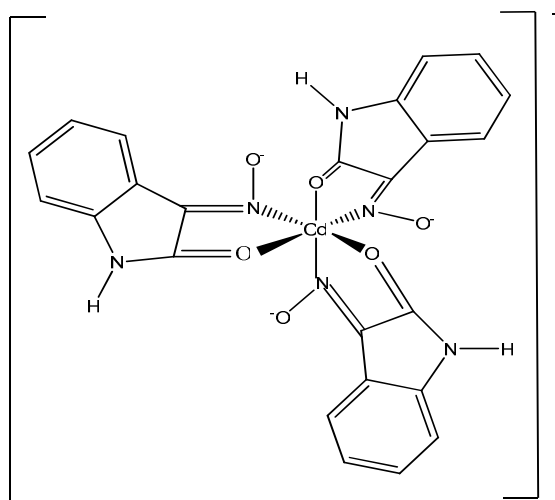


Figura 48: Sugestão da representação estrutural do complexo **2**, o ligante agindo como um ligante bidentado.

Dessa forma, a molécula isatina-3-oxima pode comportar-se no complexo **2**, como um ligante bidentado, através da coordenação com o centro metálico via átomos de nitrogênio presente na azometina e o oxigênio da carbonila, o que possibilita a formação de anéis estáveis de cinco membros. A referida representação estrutural propõe um número de coordenação seis, submetendo-os a uma geometria octaédrica.

5.2. ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VÍSEL

A maioria das moléculas e dos grupos funcionais é transparente nas regiões do espectro eletromagnético, que chamamos de ultravioleta (UV) e visível (VÍSEL), isto é, as regiões onde os comprimentos de onda vão de 190 nm a 800 nm. Consequentemente, a espectroscopia de absorção tem pouca utilidade nessa faixa de comprimento de onda. Contudo, em alguns casos, podemos obter informações úteis dessas regiões do espectro,

combinadas com detalhes fornecidos por espectros no infravermelho e de difração raios-X em monocristal, podendo gerar propostas de estruturas inéditas.

A absorção de radiação ultravioleta-visível resulta da excitação de elétrons do estado fundamental, localizados nos núcleos, determinando a força com a qual são ligados e influenciando no espaçamento de energia entre o estado fundamental e o excitado. No entanto, a energia característica de uma transição e o comprimento de onda da radiação absorvida são propriedades de um grupo de átomos e não dos elétrons individualmente (PAVIA et al. 2010). Os grupos de átomos com centros absorvedores que apresentam ligações π são chamados de cromóforos (FARIAS et al. 2005).

Na espectroscopia no ultravioleta-visível, há três faixas de comprimento de onda a serem consideradas: entre 190 e 380nm pertence à faixa do espectro luminoso conhecido como ultravioleta de quartzo; a faixa entre 380 e 780nm pertencente à faixa do visível e a região com comprimentos de onda maiores (entre 780 e 900-1000nm). Essa última faixa do espectro luminoso pertence ao infravermelho próximo (FARIAS et al. 2005).

A partir da varredura dos precipitados feita da molécula do ligante e do bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O - complexo **1** em N,N'-dimetilformamida, os nossos compostos apresentaram bandas na faixa do espectro luminoso, de comprimento de onda entre 190 e 380nm.

5.2.1. Espectro molécula isatina-3-oxima, bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1 e acetato de cádmio dihidratado.**

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível da molécula isatina-3-oxima, bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O - complexo **1** e acetato de cádmio dihidratado foram medidos em cubetas de quartzo no solvente N,N'-dimetilformamida a temperatura ambiente, feito a partir de varreduras em triplicatas numa faixa de 260-800 nm, apresentada na Figura 49.

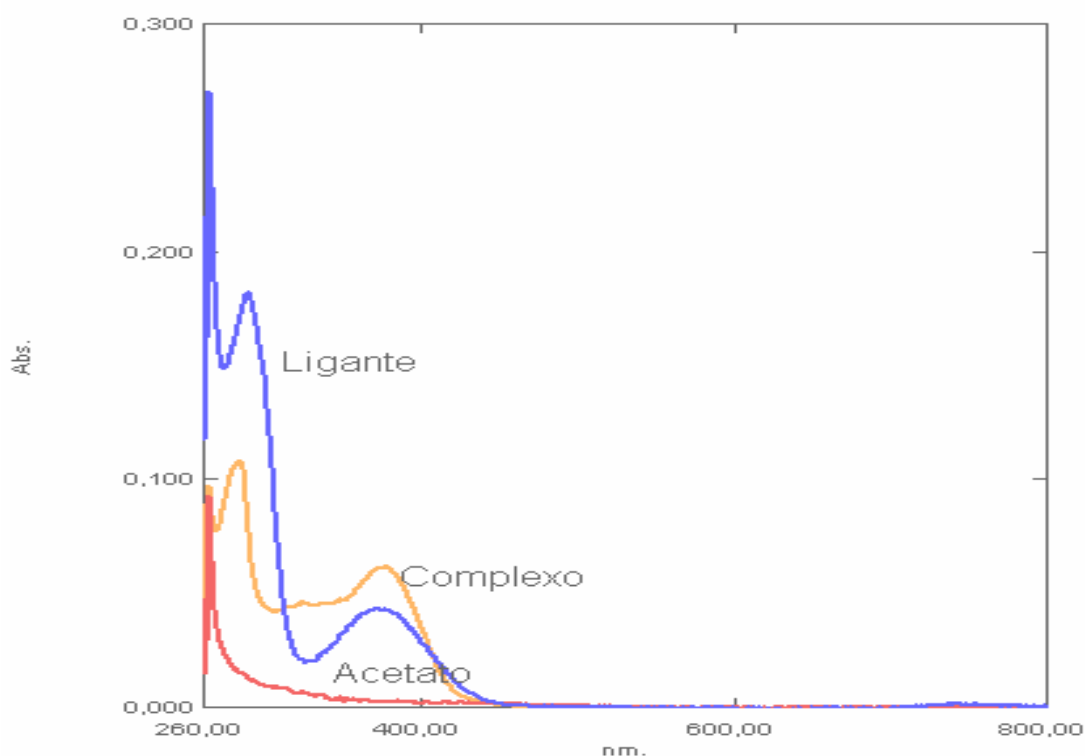


Figura 49: Espectro eletrônico da molécula isatina-3-oxima, bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1** e acetato de cádmio dihidratado medidos em N,N'-dimetilformamida dentro da faixa de 260-800nm.

Ao observar o espectro eletrônico na Figura 49, podemos perceber a presença de três grupos cromóforos na molécula do ligante e no complexo **1**. A partir do estudo espectral da molécula isatina-3-oxima e do complexo, não atribuímos os sistemas ligados contendo ligações σ . Moléculas que contenham apenas ligações simples e sem átomos, com pares isolados de elétrons, são designadas transições eletrônicas do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Essas transições são de energia tão alta que acabam absorvendo energia ultravioleta em comprimentos de onda curtos, encontrando-se fora dos limites acessíveis por espectrofômetros típicos, correspondendo à frequência na região ultravioleta de vácuo. Moléculas saturadas que contêm átomos com pares isolados de elétrons, como os alcoóis, éteres, aminas e compostos de enxofre, são transições de energia um tanto altas do tipo $n \rightarrow \sigma^*$. Os alcoóis e aminas absorvem na faixa que vai de 175 a 200 nm, enquanto tióis orgânicos e sulfetos absorvem entre 200 e 220 nm (PAVIA et al. 2010). Tais transições costumam ser menos energéticas do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e ocorrem na região entre 150 e 260 nm (FARIAS et al. 2005). A maioria dessas absorções ocorrem abaixo dos limites dos solventes comuns; em nosso estudo espectral foi utilizado N,N'-

dimetilformamida; segundo FARIAS et al. (2005), apresenta-se na faixa entre 180 a 800nm, com possibilidade de as transições do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ serem sobrepostas por transições de nível menor de energia; por isso, as referidas transições não são observadas.

Para o estudo espectral dos dois compostos, destacamos em tabelas os diferentes comprimentos de onda, absorvidade molar, transição eletrônica e, posteriormente a comparação dos compostos em análise com a literatura. Na Tabela 04, estão destacados os dados obtidos através da espectroscopia no ultravioleta-visível para o anel aromático e parte indol da molécula isatina-3-oxima e o bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**.

Tabela 04: Dados obtidos através da espectroscopia no ultravioleta-visível para o anel aromático e parte indol da molécula isatina-3-oxima e o bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**.

	Comprimento de Onda λ (nm) Ligante/Complexo	Absorvidade Molar ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹) Ligante/Complexo	Transição Eletrônica
Anel Aromático	263,7/ 263,7	1842/ 17541	$\pi \rightarrow \pi^*$
Indol	288,5/ 283,7	1344/ 18790	

A partir dos dados da Tabela 04, podemos observar um deslocamento hipsocrômico nessa parte da molécula do ligante (anel aromático e fragmento indol) para o complexo, um deslocamento de uma absorção para frequências (energia) mais altas, e dessa forma, transições $\pi \rightarrow \pi^*$.

O espectro ultravioleta-visível de hidrocarbonetos aromáticos é caracterizado pelo aparecimento de três bandas decorrentes da transição $\pi \rightarrow \pi^*$. São elas: a banda B (benzenóide) e as duas bandas ditas etilênicas (bandas E₁ e E₂). O benzeno apresenta uma banda B larga em 256 nm, composta de picos múltiplos com estrutura fina e de menor intensidade ($\epsilon_{\text{máx.}}=200$). A banda E₁ em 184 nm é a mais intensa ($\epsilon_{\text{máx.}} \sim 60.000$); porém, seu pico se encontra fora dos limites clássicos da espectroscopia ultravioleta-visível. Somente

com substituições no anel aromático que forcem um deslocamento batocrômico podemos observá-la. A banda E_2 aparece em 204 nm e é menos intensa ($\epsilon=7.900$) do que a banda E_1 (FARIAS et al.2005).

Em nossa molécula isatina-3- oxima, foi atribuído o anel aromático à banda E_2 em 264nm, ocorrendo na estrutura um deslocamento batocrômico, isto é, o aumento no comprimento de onda pelo efeito da conjugação do anel indol presente na estrutura. No espectro ultravioleta-vísivel, podemos observar estruturas finas de alta à média intensidade características de aromáticos polinucleares substituídos. As bandas B e E_1 não foram observadas, podendo estar fora dos limites clássicos espectroscópicos ultravioleta-vísivel, ou devido à utilização do solvente N,N'-dimetilformamida ou à possível sobreposição de bandas. As moléculas heterocíclicas têm transições que incluem combinações de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Em nosso estudo espectral, não atribuímos as bandas de transição $n \rightarrow \pi^*$ por serem de menor intensidade, podendo, no entanto, serem sobrepostas pelas bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Atribuímos para a molécula isatina-3-oxima a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para a parte do anel aromático e a parte indol presente na estrutura. Segundo a literatura (BATI et al. 2006), o espectro eletrônico do composto oxima exibe uma banda intensidade média dentro região 239- 263nm para transições $\pi \rightarrow \pi^*$, a qual não é significativamente alterada dentro da formação do complexo, conforme observado em nosso estudo espectral. Para o composto isatina- β -tiossemicarbazona lido em 75% v de etanol/ água (SELEEM et al. 2002), tem-se em 247,5 e 251,5nm uma banda de energia moderada, designando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para anel aromático e o fragmento indol da estrutura. O composto isatina- β -tiossemicarbazona em N,N'-dimetilformamida (KONSTANTINOVIĆ et al. 2007) demonstrou para o anel aromático e a parte indol da molécula a transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ com comprimentos de onda de 251nm e 281nm, respectivamente. Respaldados pela literatura (BATI et al. 2006), (SELEEM et al. 2002), (KONSTANTINOVIĆ et al. 2007), podemos afirmar que compostos semelhantes e a utilização de diferentes solventes na leitura espectroscópica apresentam comprimentos de onda próximos aos atribuídos para o anel aromático e a parte do indol presente na nossa molécula isatina-3-oxima.

Na Tabela 05, são apresentados os dados referentes às duas bandas atribuídas ao grupamento azometina para a molécula isatina-3-oxima e o bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**.

Tabela 05: Dados atribuídos pela espectroscopia no ultravioleta-vísivel para o grupamento azometina na molécula isatina-3-oxima e no bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**.

	Comprimento de Onda λ (nm) Ligante/Complexo	Absorvidade Molar ϵ (dm ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹) Ligante/Complexo	Transição Eletrônica
Azometina	-----/ 323	-----/8345	$n \rightarrow \pi^*$
	371,5/ 375,7	319,4/ 10786	

A Tabela 05 permite a observação do efeito batocrômico a partir do comprimento de onda de absorção da molécula isatina-3-oxima comparado ao do complexo, evidenciando um deslocamento de energia para um comprimento de onda maior, atribuído à transição $n \rightarrow \pi^*$, devido à coordenação do nitrogênio do grupamento azometina ao centro metálico.

Segundo a literatura (YILMAZ et al. 2008) e (KUMAR et al. 2006), o grupamento azometina está associado à transição $n \rightarrow \pi^*$, com comprimento de onda em torno de 380nm no ligante livre; dentro dos complexos, essa banda é deslocada para uma região de baixa energia. As transições $n \rightarrow \pi^*$ dos grupos imina dos complexos deslocam para maiores comprimentos de onda, confirmando a coordenação da azometina (C=N), grupo doador de elétrons, ao centro metálico.

Na leitura espectral do bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**, observa-se uma banda na região de 323nm, de intensidade inferior à transição $n \rightarrow \pi^*$. O sinal pode ter ocorrido devido à interferência do solvente N,N'-dimetilformamida; segundo PAVIA et al.(2010), o solvente polar pode ter a capacidade de influenciar no comprimento de onda na luz ultravioleta que será absorvida por meio da estabilização, seja do estado fundamental, seja do excitado. Solventes polares não formam ligações de hidrogênio tão facilmente com os estados excitados de moléculas polares quanto com seus estados fundamentais, e esses solventes polares aumentam as energias de transições eletrônicas nas moléculas, deslocando transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ para menores comprimentos de onda.

Na leitura espectral molécula isatina-3-oxima e do bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**, não observamos a presença da carbonila (C=O), pois, de acordo com a literatura (PAVIA et al. 2010), esse grupo é designado por transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, por volta 280 a 290 nm ($\epsilon=15$) e $\pi \rightarrow \pi^*$ em 188 nm ($\epsilon = 900$). A transição $n \rightarrow \pi^*$ é o tipo mais comum de transição proibida. O grupo carbonila, sendo parte de um sistema conjugado de ligações duplas, tanto a banda $n \rightarrow \pi^*$ quanto a $\pi \rightarrow \pi^*$ são deslocadas para comprimentos de onda maiores. Contudo, a energia da transição $n \rightarrow \pi^*$ não diminui tão rapidamente quanto a banda $\pi \rightarrow \pi^*$, que é mais intensa, podendo até mesmo sobrepor a banda de menos intensidade.

Em recente artigo, MONTAZEROZHARI et al.(2009) relataram dados espectrais para complexos de mercúrio e cádmio com composto a base de Schiff bidentado assimétrico, lidos em N,N'-dimetilformamida e descrevem que o espectro eletrônico de elementos d^{10} geralmente consiste em transferência de carga do ligante para metal dentro de seus complexos. De acordo com o artigo tomado como referência, (MONTAZEROZHARI et al. 2009), na leitura espectroscópica do complexo de cádmio (II), não foram observadas transições do tipo d-d e bandas de transferência de carga do centro metálico para o ligante, designados altos comprimentos de onda de baixa energia devido à configuração eletrônica do cádmio (d^{10}), podendo ocorrer o mesmo com o nosso bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O- complexo **1**.

5.3. DISCUSSÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS E MOLECULARES

Difração raios-X em monocristal é uma técnica usada para estudo de arranjos de átomos e moléculas em materiais cristalinos, com a qual se obtém características importantes da estrutura do composto. O sólido cristalino consiste em um arranjo de átomos ordenados com periodicidade regular, numa rede tridimensional, bem-definida e contínua, denominada rede cristalina, podendo ser visualizada como resultado da repetição contínua, em três dimensões, de uma unidade de construção estrutural- a célula unitária. A forma e o tamanho da célula unitária podem ser determinados por três vetores, a, b e c, denominados eixos cristalográficos, descritos também em termos de comprimentos e dos respectivos ângulos formados α , β e γ , os quais podem ajudar a identificar os sistemas de cristalização. A técnica permite obter informações importantes, como, por exemplo,

ângulos e distâncias dentro da estrutura cristalina; e também distâncias um pouco mais longas, como as distâncias de Van der Waals, entre átomos de diferentes moléculas ou ainda podemos estudar as ligações de hidrogênio por forças intermoleculares e intramoleculares.

Os compostos resolvidos por difração raios-X em monocristais desempenham um papel importante numa gama de aplicações científicas. Ao conhecer a estrutura de um dado composto, é possível correlacionar estrutura e função e compreender certas propriedades físicas, químicas e biológicas. Os químicos obtêm informações úteis para produzir sínteses, modificar compostos e planejar mecanismos de reações químicas. Os bioquímicos partem de conhecimentos estruturais para planejar testes com novos compostos em cobaias, visando obter novos medicamentos e drogas (VENCATO I.1988).

O monocristal de cada uma das três amostras foi fixado em um fio de vidro submetido à coleta de dados de difração à temperatura ambiente em um difratômetro Bruker APEX II CCD, com detector de área e radiação Mo-K α monocromatizada com monocromador de grafite. A redução dos dados e a correção de absorção foram executadas pelos os programas SAINT e SADABS. As três estruturas foram resolvidas com Métodos Diretos e refinadas utilizando fatores estruturais ao quadrado (F^2) e matrizes completas, empregando-se parâmetros térmicos anisotrópicos para todos os átomos não-hidrogenóides. As coordenadas fracionárias dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos e fenila foram obtidas geometricamente e refinados na forma atachada aos respectivos átomos de carbono e parâmetros térmicos isotrópicos, com valores U_{iso} (H) relacionados a $1.2U_{eq}Csp^2$. Os átomos de hidrogênio, por sua vez, ligados a nitrogênios e a oxigênios foram encontrados experimentalmente pelo mapa de Fourier- diferença. Tabelas com parâmetros cristalográficos e detalhes referentes às coletas de dados foram geradas com o programa *WinGX* e as representações gráficas das estruturas e/ou detalhes estruturais discutidos, foram gerados com o programa DIAMOND 3.2. Os parâmetros básicos das três estruturas foram determinados e descritos em tabelas a serem apresentadas na sequência.

5.3.1. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio

A partir dos dados revelados de difração de raios-X em monocristal do complexo isatina-3-oxima de sódio percebe-se a presença de duas moléculas de isatina-3-oxima protonadas, duas moléculas de água e um isatina-3-oximato de sódio, cristalograficamente independentes. A tabela apresentada a seguir dispõe todos os parâmetros cristalográficos, detalhes da coleta de dados e refinamento da estrutura da molécula.

Tabela 06: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/ molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio. O desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Fórmula empírica	$[\text{Na}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
Massa Molar	544,45 g/mol
Nome	Isatina-3-oxima de sódio
Temperatura	293(2)K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1 (2)
Dimensões da cela unitária	$a=7,2987(3)\text{Å}$ $\alpha=95,369(2)^\circ$ $b=11,9269(5)\text{Å}$ $\beta=102,871(2)^\circ$ $c=15,0756(6)\text{Å}$ $\gamma=102,631(2)^\circ$
Volume	1234,36(9)Å ³
Número de fórmulas elementares (Z)	2
Densidade calculada	1,465 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,127 mm ⁻¹
F(000)	564
Tamanho do cristal	0,74x0,23x0,18 mm ³
Coloração do cristal	Amarelo
Região angular de varredura para coleta de dados	2,09 a 30,07°
Região de índices	$-8 \leq h \leq 10, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 20$
Reflexões coletadas	25159
Reflexões independentes	7175 [$R_{\text{int}}=0,0293$]
Complementos para teta =30,08°	98,8%
Transmissão máxima e mínima	0,9775 e 0,9120
Método de refinamento	matriz completa, mínimos quadrados sobre F^2
Dados/Restrições/Parâmetros	7175/0/388
S , Índice de confiança incluindo F^2	1,037
Índices finais de discordância [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0,0489, wR_2=0,1144$
Índices finais de discordância de todas as reflexões	$R_1=0,0981, wR_2=0,1350$
Densidade eletrônica residual (máxima e mínima)	0,341 e -0,353 e.Å ⁻³

- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio.

Na Figura 50, está representado o composto $[\text{Na}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, onde são observadas duas moléculas de isatina-3-oxima protonadas, duas moléculas de água e um isatina-3-oximato de sódio, cristalograficamente independentes.

O cátion de sódio é hexacoordenado em um ambiente de coordenação octaédrico distorcido: um oximato bidentado “N, O- doador” e duas moléculas de água são cristalograficamente independentes. Um oximato monodentado doador O ($1-x$, $1-y$, $-z$) e uma molécula de água gerada por simetria ($-x$, $1-y$, $-z$) completam a esfera de coordenação (Figura 51).

Em trabalho de pesquisa, WU et al. (2010) elucidaram o composto de fórmula molecular $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde relatam a distorção dos átomos de oxigênio presentes nas moléculas de águas, causada pelos cátions de sódio coordenados.

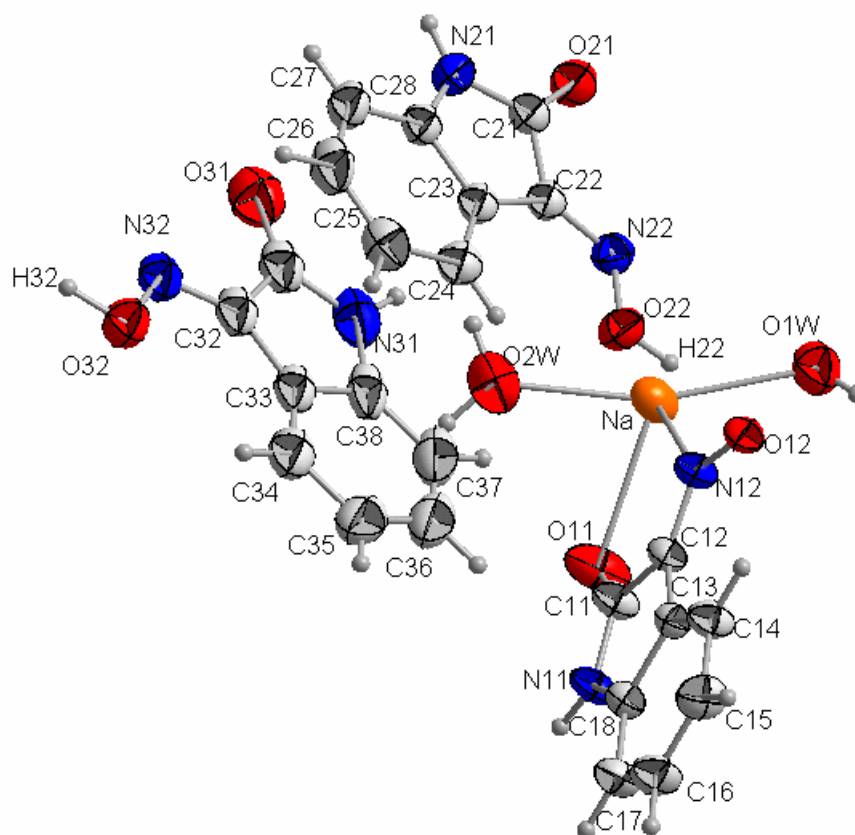


Figura 50: Representação anisotrópica estrutural e molecular do $[\text{Na}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. As elipsóides térmicas estão representadas com a probabilidade de 50%.

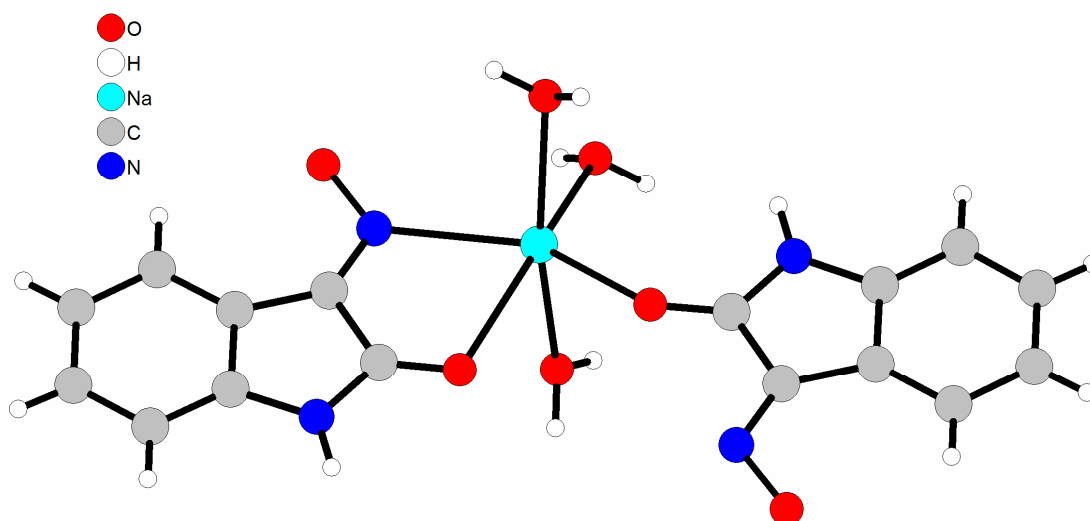


Figura 51: Representação da unidade assimétrica estrutural do complexo formado entre o ligante isatina-3-oxima, água e o íon sódio.

A estrutura de coordenação polimérica é constituída em um dos lados por duas moléculas de água em ponte: uma cristalograficamente independente e uma gerada por simetria $(-x, 1-y, -z)$; e o outro lado apresenta uma ponte de átomo oxigênio de um oximato cristalograficamente independente e um oxigênio de um oximato gerado por simetria $(1-x, 1-y, -z)$. Esses átomos de oxigênio em ponte formam uma cadeia 1-D em zigue-zague de complexos de sódio no estado sólido (Figuras 52 e 53). Para o sódio (I), as distâncias (Å) das ligações da esfera de coordenação são: Na-O11 = 2,572(2); Na-O11 $(1-x, 1-y, -z)$ = 2,328(2); Na-O2W = 2,361(1), Na-O1W = 2,412(2); Na-O1W $(-x, 1-y, -z)$ = 2,485(3); Na-N12 = 2,491(2), de acordo com os dados coletados. Os ângulos selecionados ($^{\circ}$): O11-Na-O1W $(-x, 1-y, -z)$ = 158,74(0); O2W-Na-O1W = 162,92(0); O11 $(1-x, 1-y, -z)$ -Na-N12 = 141,63(0) que originam o octaedro distorcido, apresentado na Figura 53.

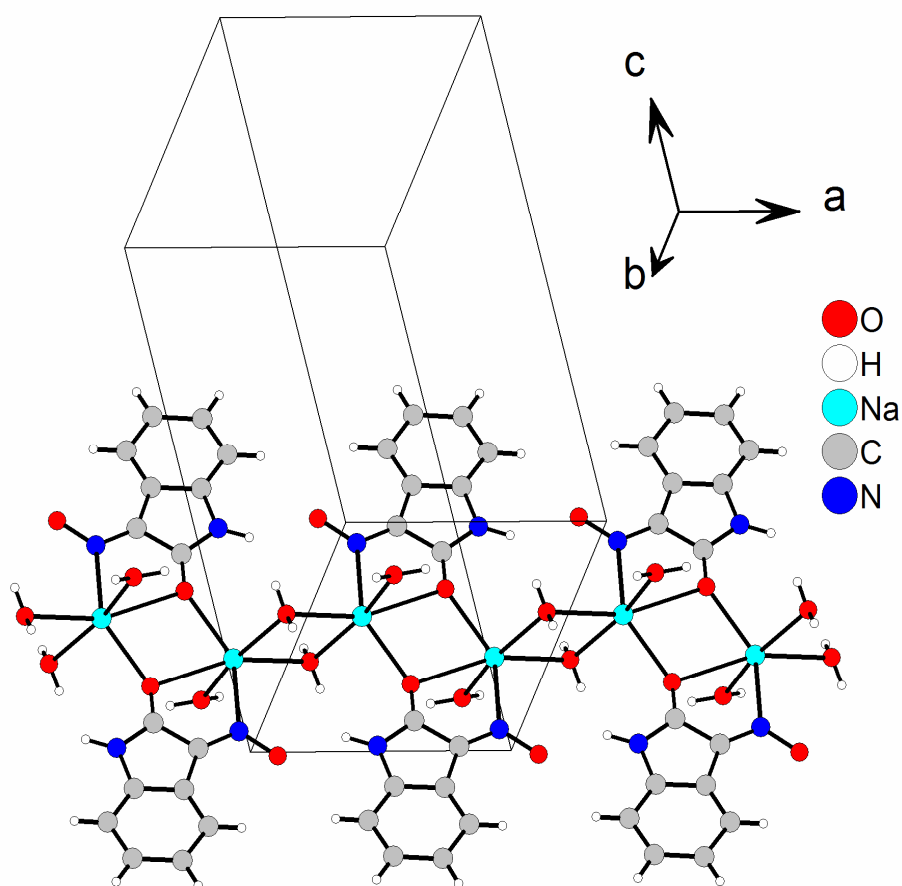


Figura 52: Representação do polímero de coordenação formado pelo ligante isatina-3-oxima e o íon sódio (I).

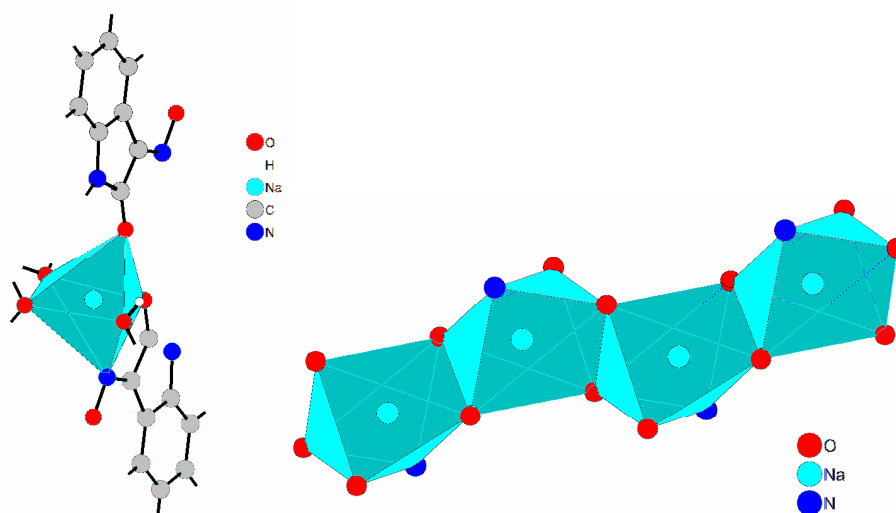


Figura 53: Representação do octaedro distorcido, formado pelos complexos de sódio e a cadeia em zigue zague unidimensional.

- Discussão da estrutura cristalina e molecular da molécula isatina-3-oxima na forma protonada e desprotonada.

Uma vez que a molécula isatina-3-oxima comporta-se como ligante nos complexos de cádmio (II) discutidos no decorrer deste trabalho, vamos nos restringir a discutir detalhes dos comprimentos e ângulos de ligação do ligante isatina-3-oxima que sejam importantes para a descrição das demais moléculas.

Conforme, exposto, o ligante apresenta-se na forma protonada (Figura 54) e desprotonada (Figura 55); portanto, a comparação das distâncias e ângulos de ligação dessas duas espécies permite o estudo aprofundado das modificações estruturais decorrentes da coordenação aos centros metálicos.

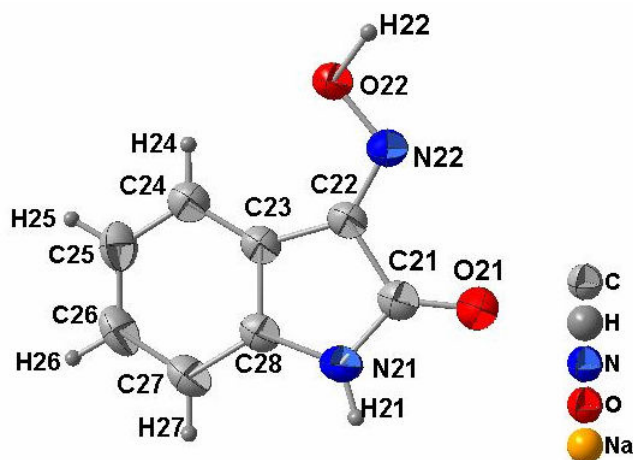


Figura 54: Representação estrutural e molecular da molécula isatina-3-oxima protonado. As elipsóides térmicas estão representadas com a probabilidade de 50%.

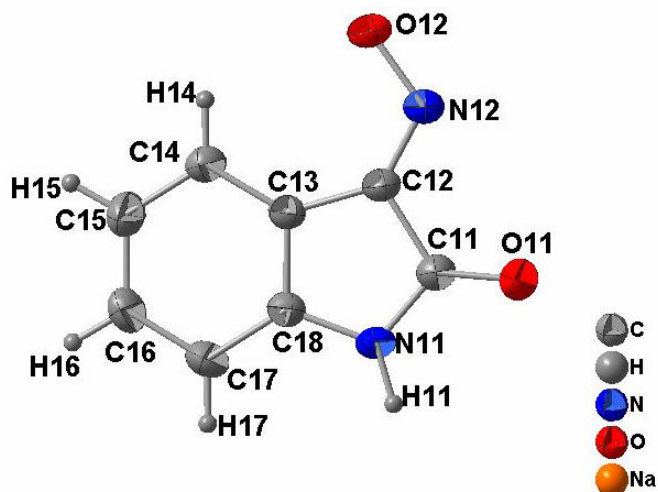


Figura 55: Representação estrutural e molecular da molécula isatina-3-oxima desprotonado. As elipsóides térmicas estão representadas com a probabilidade de 50%.

Na estrutura da molécula isatina-3-oxima, a presença do grupo azometina de conformação espacial *Z* em relação à ligação entre o C(22)-N(22) na forma protonada e a ligação C(12)-N(12) na forma desprotonada, com o comprimento de ligação 1,290(2)Å e

1,295 (19)Å, respectivamente, está de acordo com o comprimento para ligação dupla C=N, uma vez que a soma dos raios covalentes é 1,36 Å; dessa forma, a ligação C=N confirma a obtenção da molécula isatina-3-oxima, a partir do produto da reação entre o fragmento isatina e o grupo oxima. Na literatura, a descrição da estrutura da benzamida oxima (XU et al. 2008) a ligação C=N apresenta para N(2)-C(7) o comprimento de ligação 1,292(2)Å. No trabalho de LI et al. (2009), foi caracterizada a oxima com o comprimento de ligação 1,285(2)Å para C(8)-N(1). No entanto, esses dados da literatura são corroborados pelas análises anteriormente discutidas: leitura espectral da radiação infravermelha para o ν C=N, a partir da presença de uma banda de fraca intensidade em 1662 cm^{-1} (página 53) e o comprimento de onda em 371,8 cm^{-1} de transição $n \rightarrow \pi^*$, na leitura por espectroscopia ultravioleta-vísivel (página 63).

Para a ligação C-O, temos: C(21)-O(21) na forma protonada e a ligação em C(11)-O(11) na forma desprotonada, com os comprimentos de ligação de 1,233(2)Å e 1,224(2)Å. Podemos afirmar que os valores dos comprimentos de ligação observados são menores, quando comparados ao somatório dos raios covalentes do carbono (0,68Å) e do oxigênio (0,68Å) igual a 1,36Å; desse modo, é possível afirmar a presença da ligação dupla na ligação C=O. A molécula oxima de fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ (YU, H. 2009) apresenta o grupamento isatina, atribuindo para a carbonila presente em C7-O2 um comprimento de ligação de 1,233(3)Å. Sendo assim, os dados da caracterização e da literatura confirmam a presença da carbonila no fragmento isatina presente na estrutura do nosso ligante. A leitura espectral por espectroscopia de infravermelho revela para o ν C=O uma banda de intensa absorção em 1714 cm^{-1} (página 53), reforçando nossa afirmação.

No grupamento oxima da forma protonada, o ângulo de ligação formado por C(22)-N(22)-O(22) é de 111,60°(14), enquanto na forma desprotonada, os átomos C(12)-N(12)-O(12), o ângulo de ligação é 114,48°(13). De acordo com a literatura (YU H. 2009), apresentou um ângulo de ligação de 111,6°(3) para o fragmento da oxima C8-N2-O3 presente na molécula e para grupamento oxima de ISKENDEROV et al. (2009) constituído por cátion $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3^+$ e um ânion $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3^-$, a estrutura catiônica apresentou um ângulo de ligação de 114,45(14)° para C(5)-N(2)-O(4) e, para estrutura aniônica, o ângulo de 111,74(14)°, formado por C(2)-N(1)-O(3), valores próximos aos obtidos neste trabalho.

O fragmento da carbonila presente em O(11)-C(11)-N(11) revela um ângulo de 126,48°(15) na forma desprotonada e, em O(21)-C(21)-N(21), um ângulo de 126,1°(17);

na forma protonada, os ângulos de ligação gerados são próximos ao ângulo ideal de 120° esperado para a hibridização sp^2 .

A Tabela 07 destaca os principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) da forma protonada e desprotonada da estrutura molecular isatina-3-oxima; a tabela completa encontra-se no Anexo 1.

Tabela 07: Tabela dos principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$) da molécula isatina-3-oxima. O desvio padrão entre parênteses.

Comprimento de ligação	[Å]	Operador de simetria
C(22)-N(22)	1,290(2)	1+x, y, z
C(12)-N(12)	1,2954(19)	1-x, 1-y, 1-z
C(21)-O(21)	1,233(2)	1+x, y, z
C(11)-O(11)	1,224(2)	1-x, 1-y, 1-z
Ângulo de ligação	[$^\circ$]	
C(22)-N(22)-O(22)-H(22)	111,60(14)	1+x, y, z
C(12)-N(12)-O(12)	114,48(13)	1-x, 1-y, 1-z
C(21)-N(21)-H(21)	122,1(14)	1+x, y, z
C(11)-N(11)-H(11)	122,0(13)	1-x, 1-y, 1-z
O(11)-C(11)-N(11)	126,48(15)	1-x, 1-y, 1-z
O(21)-C(21)-N(21)	126,21(17)	1+x, y, z

A estrutura protonada da molécula isatina-3-oxima, é praticamente plana com o ângulo diedro de $2,201^\circ(38)$, com o primeiro plano formado por H22O22N22C22C21O21 e o segundo plano formado por H21N21C28C27H27C26H26C25H25C24H24C23. A conformação espacial da estrutura desprotonada da molécula isatina-3-oxima demonstra proximidade da planaridade da molécula a partir do ângulo diedro de $0,278(74)^\circ$, formado por cinco átomos O12N12C12C11O11, no primeiro plano e sendo, o segundo plano, formado por doze átomos H11N11C18H17C17H16C16H15C15H14C14C13. O cálculo dos ângulos diedros permitiu também confirmar a hibridização sp^2 , presente na forma protonada nos átomos C(22), N(22), O(22), H(22) e, na forma desprotonada, nos átomos C(12), N(12), O(12). Na estrutura da oxima de fórmula molecular $C_9H_8N_2O_2$, CHEN et al.

(2010) afirmam que, a partir do estudo da estrutura cristalina, podemos observar que o anel indol é planar.

Na estrutura cristalina do complexo isatina-3-oxima de sódio, há presença de duas fórmulas elementares no interior da cela unitária, contendo interações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, expostas na Figura 56. As ligações intramoleculares C(24)-H(24)⋯O(22) e C(34)-H(34)⋯O(32) com distâncias para H⋯A= 2,56Å e 2,58Å e ângulos 111° e 112° são ligações conhecidas como ligações de hidrogênio não-clássicas. Essas distâncias de ligações são menores que o somatório dos raios de Van der Waals dos átomos hidrogênio e oxigênio, que geram um comprimento de ligação de 2,61Å, demonstrando, na estrutura, a presença da interação de hidrogênio intramolecular com a possível formação de anel de seis membros. Na literatura, há descrição da estrutura cristalina da oxima (QUI et al. 2008): aproximadamente planar, com interações de hidrogênio intramolecular de C(5)-H(5)⋯N(1), resultando uma possível formação de um anel de seis membros, conforme observado em nosso trabalho.

Há uma interação de hidrogênio intermolecular entre duas moléculas de isatina-3-oxima protonadas na ligação N(21)-H(21)ⁱ⋯O(21) com a distância de ligação para H⋯A=1,97(2)Å [*i* = -x-y, -y, -z] com um ângulo de 175°(2) formando a partir dessa ligação um anel de seis membros entre as duas estruturas e a partir do somatório dos raios Van der Waals (O-H= 2,61Å) podemos afirmar a possível presença dessa interação.

A presença das moléculas de água resultou na ocorrência de duas interações de hidrogênio intermoleculares entre o hidrogênio da água e a carbonila pertencente ao grupamento isatina na estrutura O2W-Hⁱⁱ⋯O(21), com a distância de ligação H⋯A=2,13(4)Å (ângulo 163,75°(3)) [*ii* = -x, -l-y, -z] e a outra interação dá-se a partir do nitrogênio presente na oxima na ligação O1W-Hⁱⁱⁱ⋯N(32), de distância H⋯A=2,36(4)Å e ângulo 168,94°(3) [*iii* = x, l+y, z]. O hidrogênio do grupamento oxima, presente na estrutura cristalina protonada, faz interações intermoleculares com o oxigênio e o nitrogênio da forma desprotonada no interior da cela unitária, com as ligações em O(32)-H(32)^{iv}⋯O(12) e O(32)-H(32)^{iv}⋯N(12) de distâncias de ligação para H⋯A= 1,64(3)Å e 2,38(3) Å (ângulos 171°(3) e 138°(2)) [*iv* = x, -l+y, z], onde o oxigênio age como doador bifurcado. A mesma interação de hidrogênio ocorre com o oxigênio da oxima na forma protonada atuando como um doador bifurcado realizando interações de hidrogênio intermoleculares com o nitrogênio (O(22)-H(22)^v⋯O(12) e o oxigênio (O(22)-H(22)^v⋯O(12) [*v* = -x, l+y, z] do fragmento oxima presente na molécula da isatina-3-oxima

na forma desprotonada com as distâncias de ligações para $H\cdots A=2,45(2)\text{\AA}$ ($140^\circ(2)$) e ($1,70(2)\text{\AA}$ ($171^\circ(2)$)). Podemos afirmar, a partir do somatório dos raios de Van der Waals ($O-H= 2,61\text{\AA}$ e $N-H= 2,61\text{\AA}$), que, na estrutura do complexo isatina-3-oxima de sódio, estão presentes todas as referidas interações de hidrogênio intermoleculares.

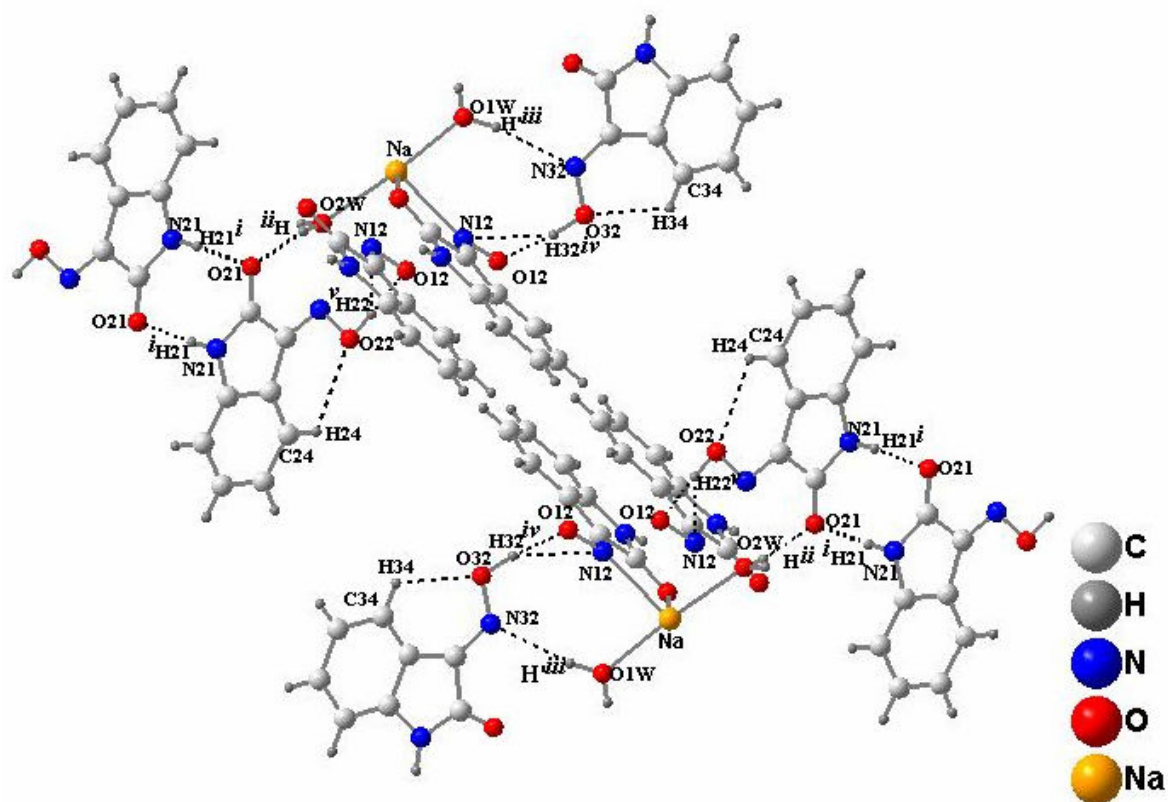


Figura 56: Representação estrutural e molecular do complexo isatina-3-oxima de sódio evidenciando as ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. Operadores de simetria: $[i=-x-l,-y,-z; ii=l-x,l-y,-z; iii=x,l+y,z; iv=x,-l+y,z; v=l+x,y,z]$.

Na Tabela 08, estão reunidas todas as distâncias e ângulos de ligações intra e intermoleculares de hidrogênio presentes.

Tabela 08: Comprimentos de ligação (Å) e ângulo de ligação (°) entre os átomos envolvidos com ligações de hidrogênio na estrutura do complexo isatina-3-oxima de sódio.

Doador-H...Aceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Operador de simetria
C(24)-H(24)···O(22)	0,93Å	2,56Å	3,027(2)Å	111°	
C(34)-H(34)···O(32)	0,93Å	2,58Å	3,047(3)Å	112°	
O(22)-H(22) ^v ···O(12)	0,94(2)	1,70(2)	2,633(3)	171°(2)	x, 1+y, z
O(22)-H(22) ^v ···N(12)	0,94(2)	2,45(2)	3,226(4)	140°(2)	x, 1+y, z
N(21)-H(21) ⁱ ···O(21)	0,87(2)	1,97(2)	2,846(5)	175°(2)	-x-1, -y, -z
O2W-H ⁱⁱ ···O(21)	0,91(4)Å	2,13(4)Å	3,015(3)Å	164(3)°	1-x, -y, -z
O1W-H ⁱⁱⁱ ···N(32)	0,89(4)Å	2,36(4)Å	3,245(3)Å	169(3)°	x, 1+y, z
O(32)-H(32) ^{iv} ···O(12)	1,01(4)Å	1,64(3)Å	2,6471(18)Å	171(3)°	x, -1+y, z
O(32)-H(32) ^{iv} ···N(12)	1,01(4)Å	2,38(3)Å	3,203(2)Å	138(2)°	x, -1+y, z

5.3.2. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O) Cd(II)]₂. H₂O -complexo 1

A resolução a partir da coleta de dados por difração de raios-X em monocristal determinou o complexo de cádmio (II) como uma unidade binuclear tendo os dados da coleta e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **1** na Tabela 09.

Tabela 09: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo bis[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O]Cd(II)]₂. H₂O-complexo **1**. O desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Fórmula empírica	[Cd(μ -C ₉ H ₆ N ₂ O ₂)(C ₉ H ₅ N ₂ O ₂ ⁻)(CH ₃ COO ⁻)(CH ₃ CH ₂ OH)] ₂ .H ₂ O
Massa Molar	558,82 g/mol
Nome	bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O]Cd(II)] ₂ .H ₂ O
Temperatura	293(2)K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁n</i>
Dimensões da cela unitária	$a=12,25210(10)$ Å $\alpha=90^\circ$ $b=14,0486(2)$ Å $\beta=109,0720(10)^\circ$ $c=13,0482(2)$ Å $\gamma=90^\circ$
Volume	2122,64(5)Å ³
Número de fórmulas elementares (Z)	4
Densidade calculada	1,749 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	1,086 mm ⁻¹
F(000)	1128
Tamanho do cristal	0,34x0,15x0,12 mm ³
Coloração do cristal	Amarelo
Região angular de varredura para coleta de dados	1,98 a 28,31°
Região de índices	$-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 18$, $-17 \leq l \leq 17$
Reflexões coletadas	20037
Reflexões independentes	5272[R(int)=0,0343]
Complementos para teta =28,31°	99,7%
Transmissão máxima e mínima	0,8807 e 0,7091
Método de refinamento	Matriz completa, mínimos quadrados sobre F ²
Dados/Restrições/Parâmetros	5272/0/386
S, Índice de confiança incluindo F ²	1,029
Índices finais de discordância [I>2 σ (I)]	R1= 0,0251, wR2= 0,0544
Índices finais de discordância de todas as reflexões	R1= 0,0347, wR2= 0,0580
Densidade eletrônica residual (máxima e mínima)	0,621 e -0,434 e.Å ⁻³

- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O – complexo 1.

A estrutura cristalina do complexo **1** é constituída por um composto binuclear de cádmio (II). Na esfera de coordenação, cada íon metálico é coordenado por dois ligantes isatina-3-oxima (um protonado e um desprotonado), onde os átomos de nitrogênio e oxigênio são os sítios doadores, sendo que um deles atua ainda como ponte entre os dois cátions de cádmio (II) através do átomo de oxigênio presente na carbonila do ligante protonado. O complexo apresenta ainda dois coligantes, completando a esfera de coordenação do cádmio (II): um de comportamento monodentado, o etanol, e o acetato atuando como bidentado. Na Figura 57, apresentamos a projeção da molécula do complexo **1** em elipsóides térmicas, com nível de probabilidade de 50%.

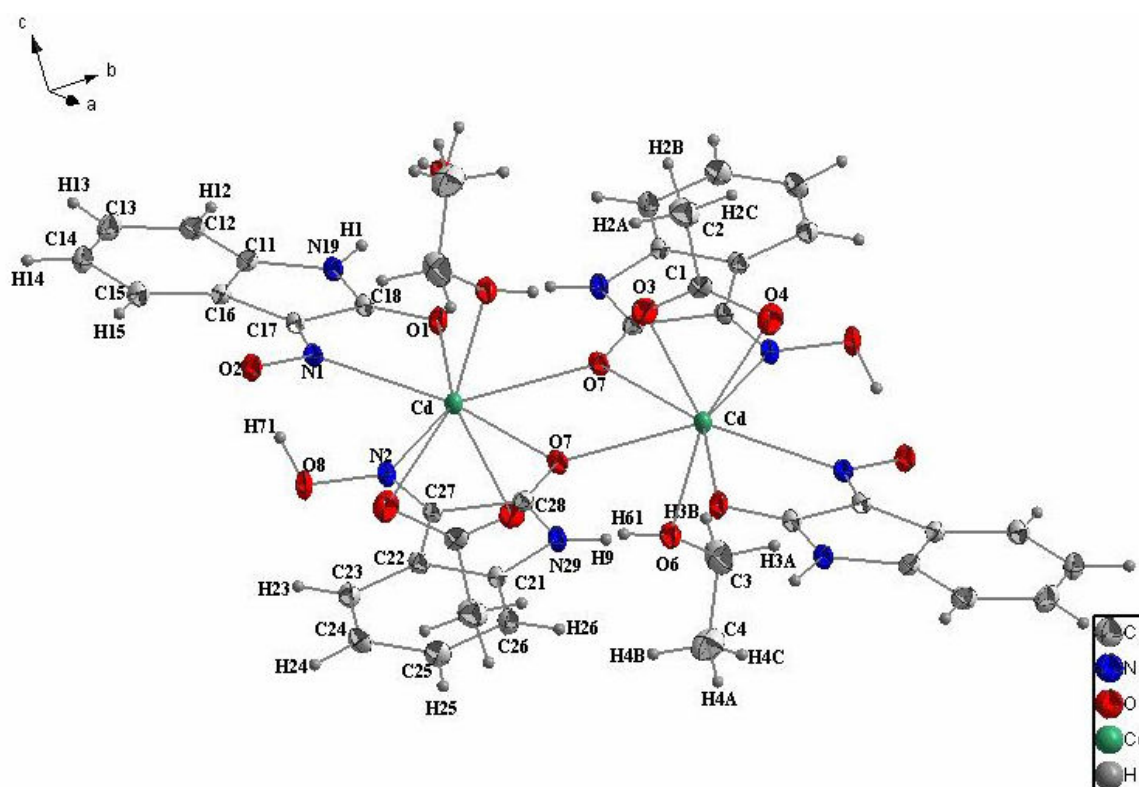


Figura 57: Projeção da estrutura cristalina e molecular do complexo bis [acetato (O,O') etanol (bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O – complexo **1**. A representação de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.

De acordo com representação estrutural, na Figura 58, onde removemos os ligantes secundários, observamos o comportamento dos ligantes isatina-3-oxima na forma protonada e desprotonada, coordenados a cada íon metálico de cádmio (II). A coordenação

do ligante com o centro metálico ocorre com o átomo de oxigênio presente na isatina de comprimento de ligação de 2,4161(14)Å para a ligação Cd-O(1) e através do átomo de nitrogênio da azometina, com as distâncias Cd-N(1) de 2,4174(17)Å e Cd-N(2) de 2,4645(17)Å. Na esfera de coordenação, o ligante protonado age como ponte entre os centros metálicos, através do átomo de oxigênio da carbonila presente na isatina. O comprimento da ligação dos átomos envolvidos na coordenação em ponte é Cd-O(7) 2,5177(14)Å e Cd-O(7)#1 de 2,5798(14)Å. A soma dos raios covalentes das ligações Cd-N e Cd-O é de 2,37Å, confirmando que tais comprimentos de ligação têm caráter covalente e conferem estabilidade ao composto.

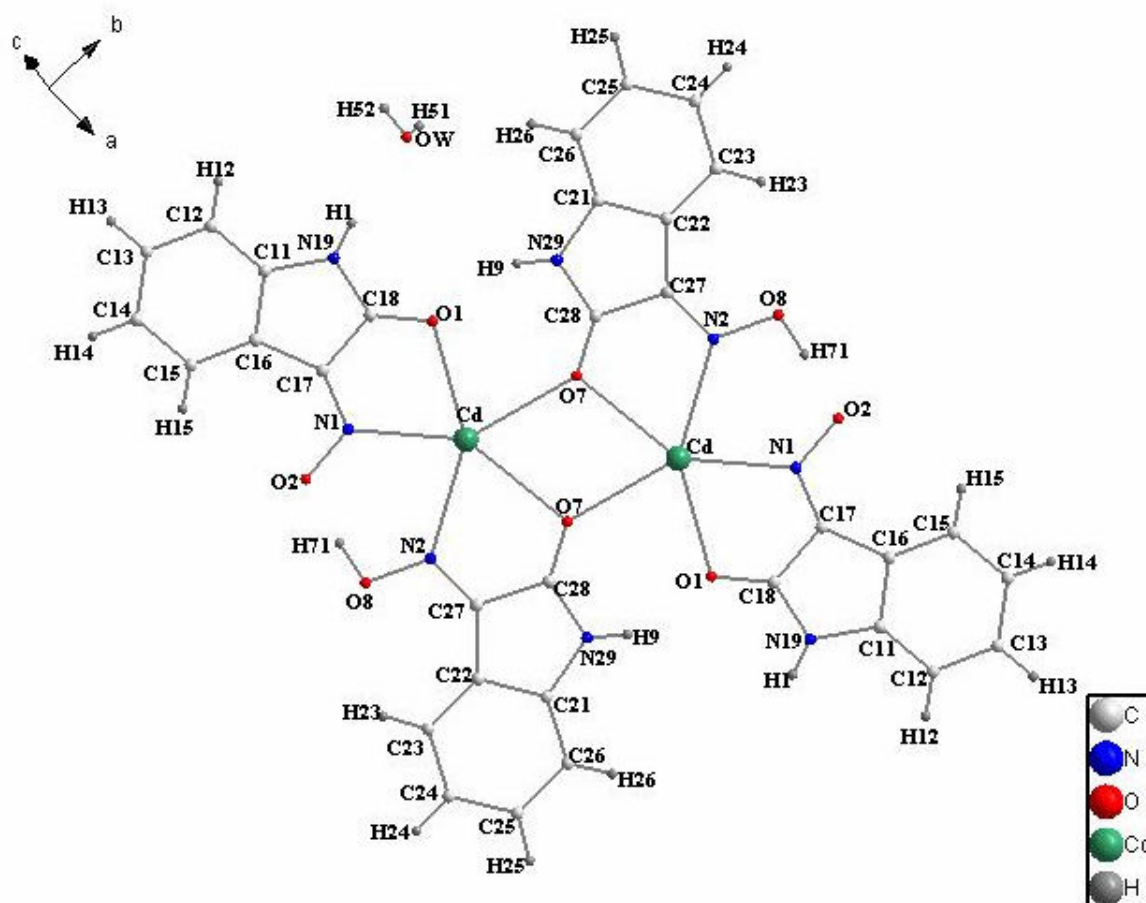


Figura 58: Projeção da estrutura cristalina e molecular simplificada do bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O]Cd(II)₂.H₂O– complexo 1 destacando a coordenação dos ligantes isatina-3-oxima.

Na literatura, encontramos alguns complexos de cádmio coordenados com diferentes bases de Schiff (BOSE et al.2004), (RAHAMAN et al.2005), (PAPATRIANTAFYLLOPOULOU et al. 2009), (CROITOR et al. 2009); portanto, a partir

dos valores dos raios covalentes e do estudo das estruturas descritas na literatura, podemos afirmar que, para a ligação do Cd-N os comprimentos variando de 2,27 a 2,44 Å estão respaldados pela literatura.

Na forma protonada, o comprimento de ligação para azometina no ligante livre em C(22)-N(22) é de 1,290(2)Å [*código de simetria: 1+x,y,z*], igual à ligação N(2)-C(27) de 1,290(2)Å [*código de simetria: x,y,z*] no interior do complexo. Observa-se o mesmo comportamento para os comprimentos de ligação do ligante para N(22)-O(22) (1,3730(19) Å) e C(21)-O(21) (1,233(2) Å) [*códigos de simetria: x,y,z*] em relação ao complexo com N(2)-O(8)(1,366(2) Å) [*código de simetria: x,y,z*] e C(28)-O(7)(1,232(2) Å) [*código de simetria: 2-x, 1-y, -z*]. A ligação N-O, no complexo, apresentou um pequeno decréscimo no comprimento, quando comparada ao ligante livre, podendo ocorrer devido ao deslocamento de carga. Na forma desprotonada, o comprimento de ligação da azometina no ligante em C(12)-N(12) 1,2954(19)Å [*código de simetria: 1-x, 1-y, 1-z*] e no complexo de cádmio (II) C(17)-N(1) 1,293(2)Å [*código de simetria: x,y,z*] apresenta similaridades. Enquanto, no complexo a distância de N(1)-O(2) 1,338(2)Å [*código de simetria: x,y,z*] é menor do que no ligante N(12)-O(12) 1,3598(19)Å [*código de simetria: 1-x, 1-y, 1-z*] indicando a possível deslocalização de carga dentro do complexo. O comprimento de ligação para carbonila é 1,243(2) Å(C(18)-O(1)) [*código de simetria: 2-x, 1-y, -z*], sendo superior à do ligante livre em C(11)-O(11) é 1,224(2) Å [*código de simetria: 1-x, 1-y, 1-z*], quando comparamos à soma dos raios covalentes do carbono e o oxigênio (1,36 Å), podendo afirmar, assim, a presença da ligação dupla da carbonila no complexo. Ao compararmos os comprimentos de ligações do ligante na forma protonada e desprotonada dentro do complexo com a soma dos raios covalentes (C-N 1,36 Å; N-O 1,36 Å; C-O 1,36 Å), confirmamos o caráter covalente dessas ligações no interior da estrutura.

A literatura dispõe de dados para confrontarmos com as ligações observadas em nossas estruturas, como o comprimento de ligação em torno de 1,29Å para a ligação azometina (C=N) no complexo de zinco, coordenado com uma base de Schiff (KAWAMOTO et al.2008). Outra fonte (BROOK et al. 2000) apresenta esse valor para um complexo de cádmio com o ligante hidrazona. No complexo de zinco com o ligante oxima (BALDWIN et al. 2005), tem, para a ligação N-O, um comprimento de 1,39Å, próximo ao valor obtido no nosso complexo de cádmio. Para o complexo de zinco formado por dois ligantes hidrazonas derivados de isatina, o comprimento de ligação para C=O é em torno de 1,28Å e 1,29Å (RODRÍGUEZ-ARGÜELLES et al. 2009).

Os dados espectroscópicos de radiação infravermelha complementam os dados da leitura da difração raios-X em monocristal para o complexo **1**, revelando o mesmo número de onda para ambas estruturas, para os estiramentos N-O e C=O e uma variação em torno de 19 cm^{-1} para o $\nu\text{C}=\text{N}$ do ligante para o complexo. Dessa forma, as técnicas se complementam, confirmando a presença do ligante no sítio de coordenação, nas formas protonada e desprotonada e a possível deslocalização de carga no interior do complexo.

No complexo **1** há, no total, quatro anéis quelatos de cinco membros formados por ligantes isatina-3-oxima, atuando na forma bidentada por átomos de nitrogênio e oxigênio (doador), e três anéis de quatro membros a partir do acetato e da ponte como pode ser visto nas Figuras 57 e 58. A ocorrência de anéis de cinco membros no complexo resulta em uma estrutura de considerável estabilidade, porque estão livres de tensão angular e são termodinamicamente favoráveis. Na projeção do complexo **1**, Figura 58, podemos ainda observar a presença de água como solvato de cristalização.

A representação estrutural do complexo **1**, na Figura 59, destaca a presença de coligantes de configuração *trans* na esfera de coordenação do complexo binuclear de cádmio (II). No entanto, o etanol age como coligante monodentado, através do átomo de oxigênio (O6), enquanto o acetato, comporta-se como um co-ligante bidentado através dos dois átomos de oxigênio (O3 e O4) doadores, formando um anel de quatro membros. Os comprimentos de ligação destacados são: O(3)-Cd $2,2576(15)\text{\AA}$, O(4)-Cd em $2,644(15)\text{\AA}$ e O(6)-Cd $2,2920(15)\text{\AA}$ com o ângulo de ligação O(4)-Cd-O(3) de $52,21^\circ(5)$.

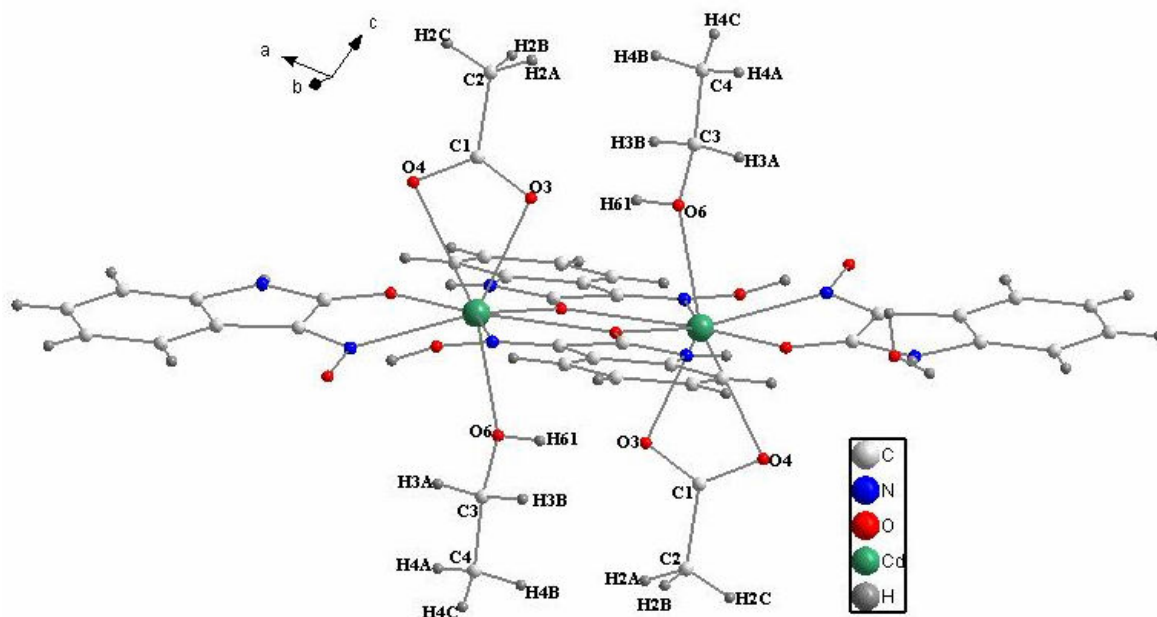


Figura 59: Projeção estrutural e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O]Cd(II)]₂.H₂O- complexo **1**, destacando a presença dos coligantes etanol e acetato.

Na Figura 60, temos a representação da esfera de coordenação dos íons Cd(II), formando o complexo binuclear, centrossimétrico, de número de coordenação oito. Os maiores ângulos de ligação presentes na coordenação do ligante ao centro metálico são: O(1)-Cd-N(2) 147, 67°(5) e o ângulo de ligação formado pelo etanol e o acetato em posições axiais O(6)-Cd-O(4) 164, 61°(5); os demais ângulos que completam a esfera de coordenação são menores. Na Tabela 10 são apresentados os principais comprimentos e ângulos de ligação aqui discutidos; a tabela completa está disposta no Anexo 2.

Tabela 10: Principais comprimentos e ângulos de ligação do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O]Cd(II)]₂.H₂O -complexo **1**. O desvio médio entre parênteses.

Comprimentos de ligação	[Å]	Operador de Simetria
N(1)-Cd	2,4174(17)	x,y,z
N(2)-Cd	2,4645(17)	x,y,z
O(7)-Cd	2,5177(14)	x,y,z
O(6)-Cd	2,2920(15)	2-x,1-y,-z
Cd-O(7)#1	2,5798(14)	2-x,1-y,-z
C(17)-C(18)	1,481(3)	x,y,z

C(28)-C(27)#1	1,499(3)	2-x,1-y,-z
O(3)-Cd	2,2576(15)	2-x,1-y,-z
O(4)-Cd	2,6444(15)	2-x,1-y,-z
Ângulos de ligação	[°]	
O(3)-Cd-O(4)	52,21(5)	2-x,1-y,-z
O(1)-Cd-N(2)	147,67(5)	x,y,z
O(6)-Cd-O(4)	164,61(5)	2-x,1-y,-z

A geometria do complexo é dodecaédrica, sendo que na parte axial temos a coordenação do acetato de forma bidentada e etanol monodentado, e a base pentagonal é formada por átomos doadores do ligante isatina-3-oxima, levando ao número de coordenação oito. A Tabela 11 apresenta os ângulos internos selecionados, em torno do centro metálico.

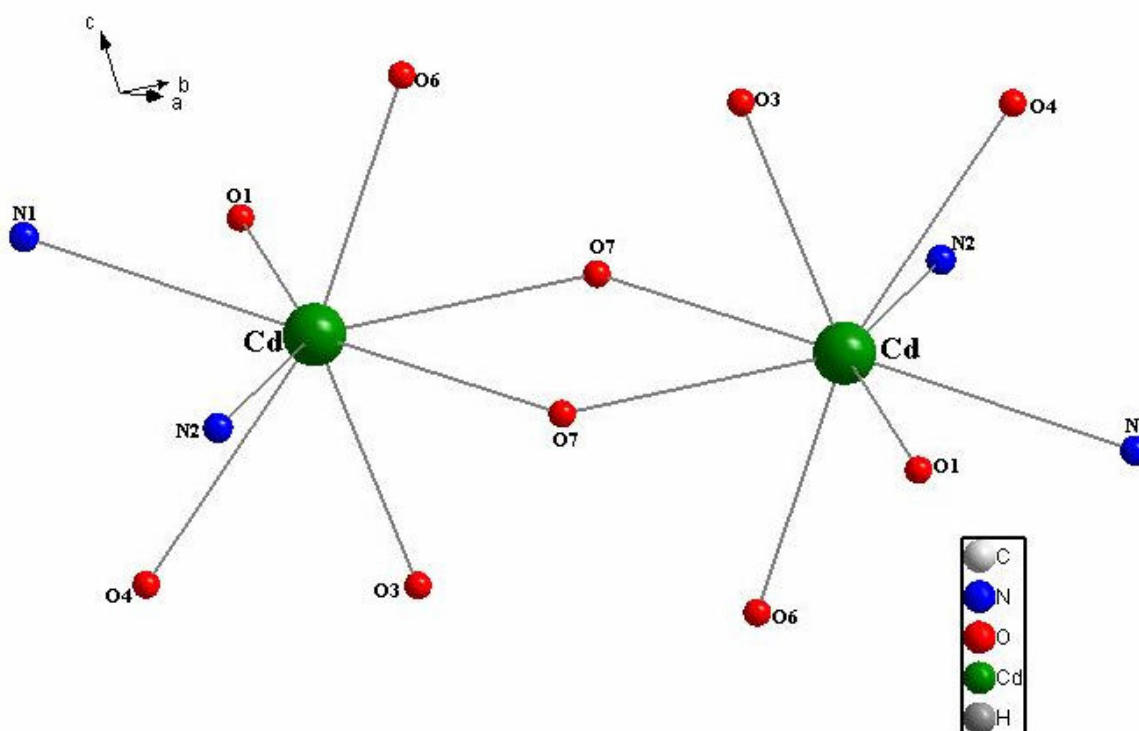


Figura 60: Representação estrutural e molecular da esfera de coordenação do complexo bis-[acetato (O, O') etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O- complexo 1.

Tabela 11: Ângulos internos obtidos para o complexo **1**. O desvio padrão está entre parênteses.

Ligações	Ângulo interno (°)	Operador de simetria
O(4)-Cd-O(3)	52,21(5)	2-x,1-y,-z
O(3)-Cd-O(7)	73,23(5)	x,y,z
O(3)-Cd-(7)#1	73,04(5)	2-x,1-y,-z
O(7)-Cd-O(7)#1	68,73(5)	2-x,1-y,-z
O(6)-Cd-O(7)	73,12(5)	x,y,z
O(6)-Cd-O(7)#1	77,53(5)	2-x,1-y,-z
O(6)-Cd-O(1)	91,95(5)	2-x,1-y,-z e x,y,z
O(1)-Cd-N(1)	70,78(5)	2-x,1-y,-z e x,y,z
N(1)-Cd-N(2)	77,35(5)	2-x,1-y,-z e x,y,z
N(2)-Cd-O(4)	90,98(5)	2-x,1-y,-z e x,y,z

No complexo **1**, a coordenação do ligante isatina-3-oxima é praticamente planar, com um ângulo diedro de 13,314° a partir do plano 1, formado por CdO1C18C17N1 e o plano 2, por CdN2C27C28O7. Também podemos atribuir o ângulo diedro de 13,143° entre o plano 1, formado por CdO1C18C17N1, e o plano 3, formado por CdN1O2H71O8N2. A relação entre o plano 2 e o plano 3 apresenta um ângulo diedro de 17,801°.

A estrutura cristalina do complexo revela quatro fórmulas elementares e a presença da molécula de água como solvato leva à formação de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. A Figura 61 destaca a projeção da estrutura cristalina e molecular do complexo com a coordenação apenas dos ligantes isatina-3-oxima e as ligações de hidrogênio.

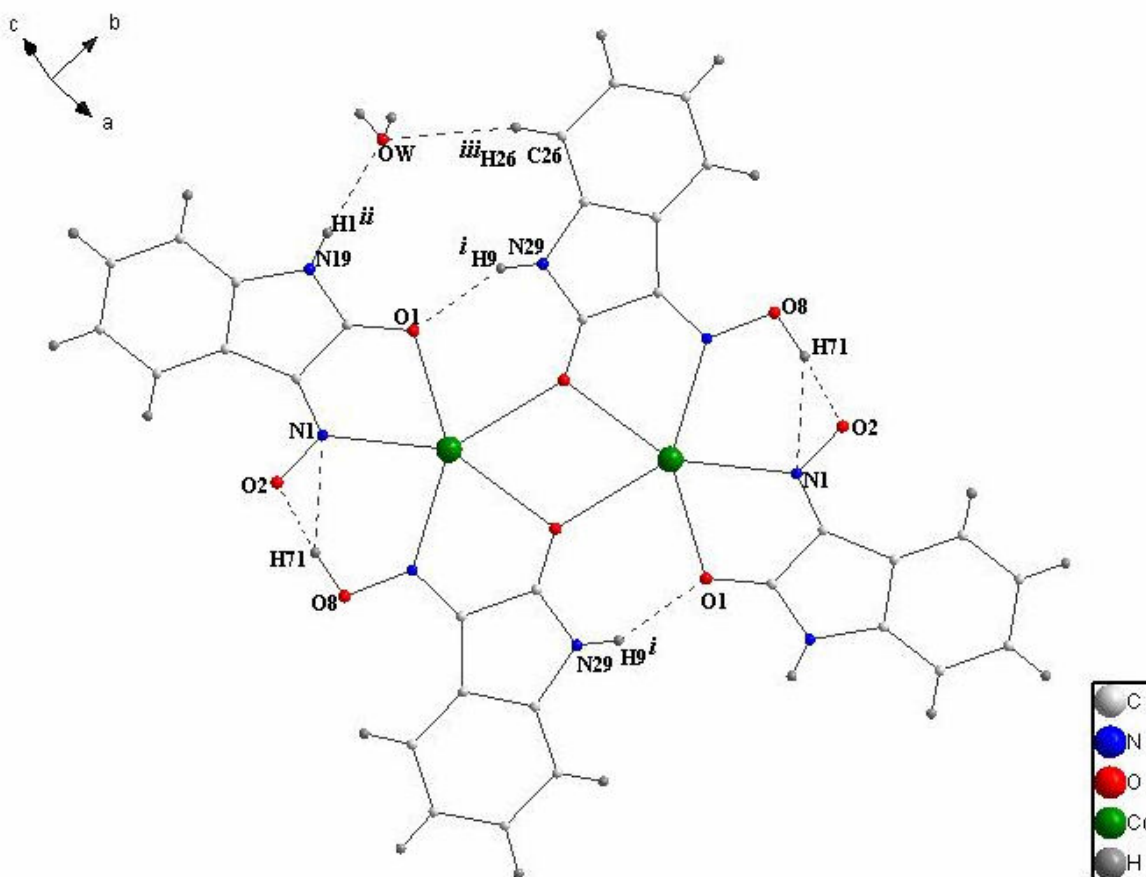


Figura 61: Projeção cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O]Cd(II)₂.H₂O— complexo 1 destacando a coordenação dos ligantes isatina-3-oxima. Operadores de simetria: $i = 1-x, -y, 1-z$; $ii = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; $iii = 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

De acordo com a Figura 61, podemos observar na estrutura do complexo 1 a presença da ligação de hidrogênio intramolecular N(29)-H(29)ⁱ...O(1), com comprimento de ligação H...A de 2,00(3)Å e ângulo de 151°(3) [$i = 1-x, -y, 1-z$], que é menor do que o somatório dos raios de Van der Waals do átomo de hidrogênio (1,09Å) e de oxigênio (1,52Å) (Σ 2,61Å), com formação de um anel de seis membros. Temos ainda interações intramoleculares a partir das ligações O(8)-H(71)...O(2) e O(8)-H(71)...N(1), em que o oxigênio atua como doador bifurcado de distâncias de ligações H...A de 1,48(4)Å (174°(4)) e 1,92(3)Å (173°(3)) essas são as menores distâncias presentes na estrutura, e portanto, há uma forte interação de hidrogênio (CALHORDA, M.J. 2000).

O oxigênio presente na água, que age como solvato, faz interações intermoleculares com o nitrogênio doador presente na amida na ligação N(19)-H(1)ⁱⁱ...Ow de comprimento de ligação H...A 2,05(3)Å (171(2)°) [$ii = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$]. O solvato permite ainda interações intermoleculares denominadas não clássicas para a ligação C(26)-H(26)ⁱⁱⁱ...Ow com a distância de H...A 2,53(2)Å (157°(2)) [$iii = 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$].

A Figura 62 mostra a projeção cristalina e molecular do complexo **1**, destacando as ligações de hidrogênio entre os coligantes (etanol e o acetato). A Tabela 12 dispõe as distâncias de ligação e os ângulos de ligação para as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares presentes na estrutura do complexo **1**.

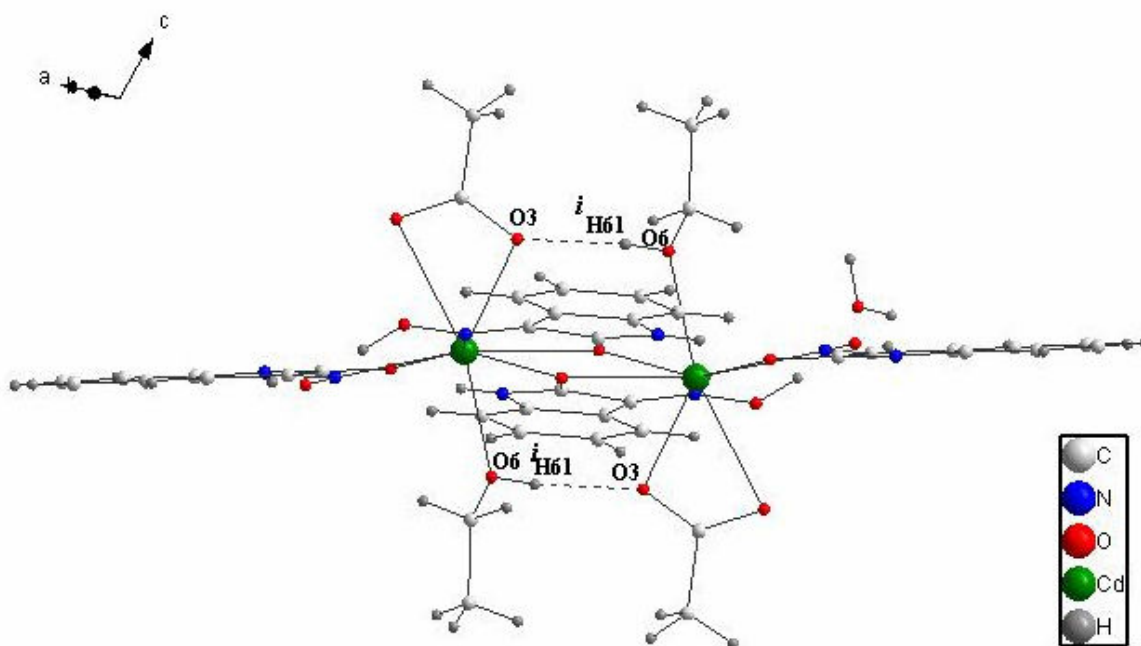


Figura 62: Projeção cristalina e molecular do complexo bis-[acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O– complexo **1** destacando as ligações de hidrogênio pelos coligantes (etanol e o acetato). Operadores de simetria: $[i=1-x, -y, 1-z]$

Há presença de uma forte interação intermolecular de hidrogênio entre os coligantes, através da ligação O(6)-H(61)^{*i*}...O(3), de comprimento de ligação para H...A de 1,92(3)Å [*i*= 1-*x*, -*y*, 1-*z*] com o ângulo de 173°(3); essas distâncias são menores que o somatório dos raios de Van der Waals (H-O= 2,61Å).

Tabela 12: Tabela de distâncias de ligação e os ângulos de ligação para as interações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares presentes na estrutura cristalina e molecular do bis-[acetato (O,O') etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O)-μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O– complexo **1**. O desvio padrão dentro dos parênteses.

Doador-H ^{...} Aceptor	D-H	H ^{...} A	D ^{...} A	D-H ^{...} A	Operador de simetria
N(29)-H(9) ⁱ ...O(1)	0,81(3)Å	2,00(3)Å	2,731(2)Å	151°(3)	2-x,1-y,-z
O(8)-H(71)···O(2)	1,02(4)Å	1,48(4)Å	2,494(2)Å	174°(4)	
O(8)-H(71)···N(1)	1,02(4)Å	2,23(4)Å	3,067(2)Å	138°(3)	
N(19)-H(1) ⁱⁱ ...Ow	0,76(3)Å	2,05(3)Å	2,803(3)Å	171°(2)	-1/2+x,1/2-y,1/2+z
C(26)-H(26) ⁱⁱⁱ ...Ow	0,89(2)Å	2,53(2)Å	3,367(3)Å	157°(2)	3/2-x,-1/2+y,1/2-z
O(6)-H(61) ⁱ ... O(3)	0,81(3)Å	1,92(3)Å	2,718(2)Å	173°(3)	1-x,-y,1-z

5.3.3. Dados da coleta e determinação da estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO-complexo **2**

A resolução a partir da coleta de dados por difração de raios-X em monocristal determinou a estrutura do complexo **2** como um composto binuclear de cádmio(II) com os dados da coleta e do refinamento da estrutura cristalina e molecular do complexo **2** estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13: Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO -complexo **2**. O desvio padrão é apresentado entre parênteses.

Fórmula Empírica	[Cd ₂ (μ-C ₈ H ₅ O ₂ N ₂) ₂ (C ₈ H ₆ O ₂ N ₂) ₄].H ₂ O.C ₂ H ₆ SO
Massa Molar	1415 g/mol
Nome	[(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)] ₂ .H ₂ O.DMSO
Temperatura	293(2)K
Comprimento de onda/Radiação	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁n</i>
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> =9,9944(2) Å <i>b</i> =14,9037(3) Å <i>β</i> =102,1010(10)° <i>c</i> =19,4802(5) Å
Volume	2837,17(11) Å ³
Número de fórmulas elementares (Z)	6
Densidade calculada	1,615 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	0,899 mm ⁻¹
F(000)	1396
Dimensões do cristal	0,28x0,26x0,22 mm ³
Coloração do cristal	Amarelo
Região angular de varredura para coleta dos dados	1,73 para 29,61°
Região de índices	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflexões coletadas	30396
Reflexões independentes	7963 [R _(int) =0,0201]
Complementos para teta=29,61°	99,9%
Transmissão máxima e mínima	0,8267 e 0,7868
Método de refinamento	matriz completa, mínimos quadrados sobre F ²
Dados/Restrições/Parâmetros	7963/0/401
<i>S</i> , Índice de confiança incluindo F ²	1,073
Índices finais de discordância [I > 2σ(I)]	R ₁ =0,0392; wR ₂ =0,1160
Índices finais de discordância de todas as reflexões	R ₁ =0,0473; wR ₂ =0,1227
Densidade eletrônica residual (máxima e mínima)	2,541 e -0,812 e. Å ⁻³

- Discussão da estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo **2.**

A estrutura cristalina do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO é constituída por uma unidade binuclear de cádmio (II). Na esfera

de coordenação, cada centro metálico é coordenado por dois ligantes isatina-3-oxima protonados, paralelos aos eixos cristalográficos *a* e *c*, tendo como ponte os átomos de nitrogênio e oxigênio (N,O) do fragmento oxima presente no ligante desprotonado, paralelo ao eixo cristalográfico *b*. Há presença de uma molécula de água e uma de N,N'-dimetilsulfóxido, atuando como solvato na estrutura cristalina do complexo **2**. Na Figura 63, apresentamos a projeção da molécula do complexo **2** em elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%. Na Tabela 15, estão dispostos os principais comprimentos e ângulos de ligação do complexo **2**; a tabela completa encontra-se no Anexo 3.

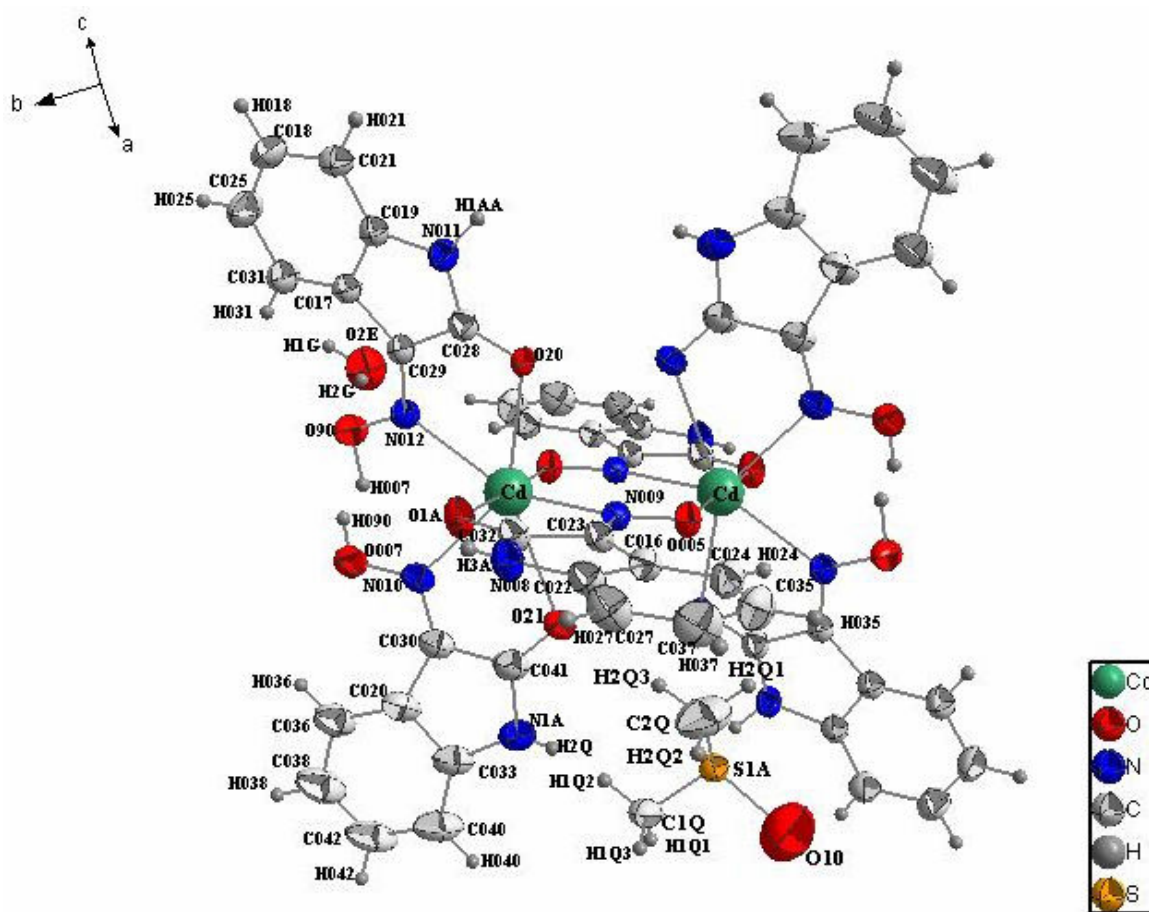


Figura 63: Projeção da estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo **2**. A representação de elipsóides térmicas com nível de probabilidade de 50%.

Na representação estrutural do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo **2**, há coordenação de dois ligantes protonados, que atuam como quelante, e um ligante desprotonado, atuando como quelante e ponte entre os dois centros metálicos. A coordenação com o centro metálico o cádmio (II) ocorre entre

os átomos de nitrogênio da oxima protonada; Cd(01)-N(10)=2,472(2)Å; Cd(01)-N(12)=2,385(2)Å, e através dos átomos de oxigênios da carbonila presente na isatina Cd(01)-O(21)=2,6241(3)Å; Cd(01)-O(20)=2,6513(0)Å. O ligante desprotonado coordena-se através das ligações Cd(01)-O(1A)#1= 2,3318(19)Å como quelato e através das ligações Cd(01)-(N009)#1=2,364(2)Å e Cd(01)-O(005)= 2,2003(18)Å como ponte. Ao compararmos os comprimentos de ligação com a soma dos raios covalentes desses átomos (Cd-O e Cd-N=2,37Å), confirmamos o caráter covalente e a estabilidade das ligações.

No complexo dinuclear de cádmio com o ligante base de Schiff, KAWAMOTO et al.(2008) relataram que os comprimentos de ligação, pela leitura da difração de raios-X em monocristal, são maiores do que a soma dos raios covalentes dos átomos de cádmio e nitrogênio. Na literatura, LIU et al.(2009) sintetizaram o complexo de cádmio (II) e o caracterizaram por difração de raios-X em monocristal, revelando comprimentos de ligação de 2,37 a 2,40Å para a ligação do cátion de cádmio (II) e o nitrogênio da azometina do grupamento oxima. No complexo de zinco (II) com hidrazona, RODRÍGUEZ-ARGÜELLES et al. (2009) apresentaram um comprimento de ligação entre 2,053-2,002 Å para a coordenação do oxigênio presente na carbonila da isatina com o centro metálico.

A coordenação de cada cátion de cádmio (II) com o ligante isatina-3-oxima origina anéis de cinco membros e a ponte formada entre dois centros metálicos gera um anel de seis membros. Os seis anéis de cinco membros presentes na estrutura do complexo **2** apresentam os seguintes ângulos de ligação: N(10)-Cd(01)-O(21) (66,71(8)°), O(1A)#1-Cd(01)-N(009)#1 (74,37(7)°) e N(12)-Cd(01)-O(21) (145,503(1)°).

Na literatura (LIU et al. 2009), temos o relato de três oximas coordenadas com o centro metálico, formando três anéis de cinco membros com ângulos também menores que 90°, (N(6)-Cd-N(5) 68(11)°, N(4)-Cd-N(3) 69,06(11)°, N(2)-Cd-N(1) 68,22(12)°).

Na Figura 64, podemos observar a representação estrutural e molecular do complexo **2**, com ênfase para o anel de seis membros, referente à ponte entre os centros metálicos e o ligante desprotonado, com ângulos 106,95(7)° para O(005)-Cd-N(009)#1. Na literatura, temos a descrição de um complexo binuclear de cobre (II) com ligante oxima (YOU et al. 2000), onde observamos a ocorrência de uma ponte similar à do nosso complexo, cujo ângulo para a ligação O(1A)-Cu-N(1) é 102, 9(2)°.

Dessa forma, podemos afirmar que a estrutura é consideravelmente estável por ser termodinamicamente favorável pela formação de anéis de cinco e seis membros de baixa tensão angular e estérica.

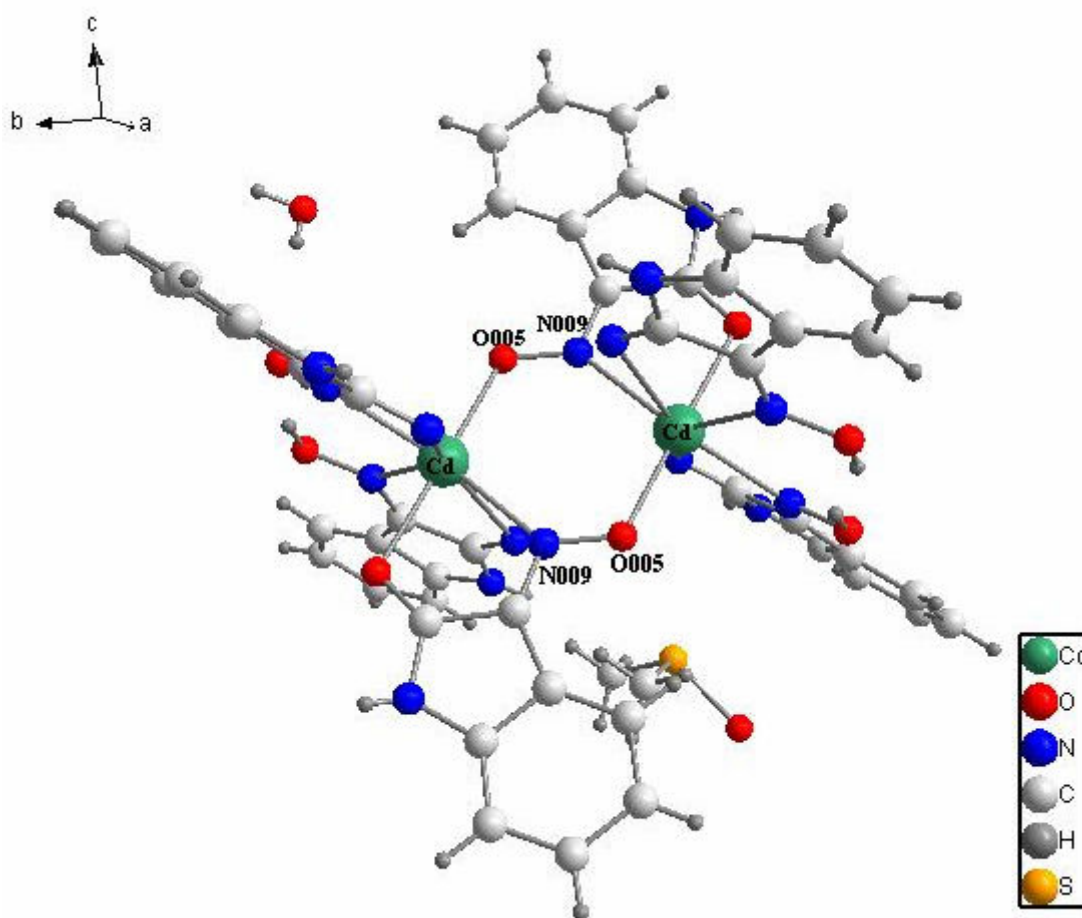


Figura 64: Representação estrutural e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO– complexo **2**.

Na estrutura cristalina do complexo **2**, a ligação da carbonila (C=O) da isatina e as ligações da oxima (C=N,N-O,O-H) presentes no ligante, apresentam um comportamento similar ao do complexo acetato(O,O')etanol(bis-isatina-3-oxima-N,O) μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O– complexo **1**, já descrito. No entanto, observamos, na estrutura do complexo, a presença do ligante em suas duas formas (protonado e desprotonado) com as distâncias, no complexo: (N(010)-C(030)=1,281(4)Å; N(012)-C(029)=1,290(3)Å; N(009)-C(23)=1,297(3)Å) para a ligação azometina (C=N), comparadas às do ligante: (C(22)-N(22)=1,290(2)Å, C(12)-N(12)=1,2954(19)Å), com poucas variações. Enquanto as ligações N-O, no complexo (O(007)-N(010)=1,349(3)Å; N(012)-O(90)=1,330(3)Å; O(005)-N(009)=1,321(3)Å), são mais curtas do que as do ligante: (N(22)-O(22)=1,3730(19)Å; N(12)-O(12)= 1,3598(2)Å), indicando a coordenação ao centro metálico e a deslocalização da densidade eletrônica. Para a ligação (C=O) presente no grupamento da isatina, os comprimentos de ligação no complexo são: (O(21)-

C(041)=1,231(4)Å; O(20)-C(28)= 1,240(3)Å; O(1A)-C(032)=1,237(3)Å), semelhantes às do ligante (C(21)-O(21)=1,233(2)Å; C(11)-O(11)=1,224(2)Å). Ao compararmos as ligações com a soma dos raios covalentes (C-N,N-O e C-O=1,36), confirmamos a presença dessas ligações dentro da estrutura no complexo **2**. Assim como na discussão do complexo **1** e os dados da literatura (KAWAMOTO et al.2008), (BROOK et al. 2000), (BALDWIN et al. 2005), (RODRÍGUEZ-ARGÜLLES, et al. 2009) respaldam também os dados do complexo **2**, apresentados Tabela 14.

Tabela 14: Tabela dos principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) do [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO- complexo **2**. O desvio padrão entre parênteses.

Comprimento de ligação	[Å]	Código de simetria
Cd(01)-N(009)#1	2,364(2)	1-x,1-y,-z
Cd(01)-N(010)	2,472(2)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
Cd(01)-N(012)	2,385(2)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
Cd(01)-O(1A)#1	2,3318(19)	1-x,1-y,-z
Cd(01)-O(005)	2,2003(18)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
Cd(01)-O(21)	2,624(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
N(010)-C(030)	1,281(4)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
N(012)-C(029)	1,290(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
N(009)-C(023)	1,297(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
O(007)-N(010)	1,349(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
N(012)-O(90)	1,330(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
O(005)-N(009)	1,321(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
O(21)-C(041)	1,231(4)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
O(20)-C(028)	1,240(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
O(1A)-C(032)	1,237(3)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
Ângulo de ligação	[°]	
N(009)-O(005)-Cd(01)	121,90(14)	-0,5-x, -0,5+y, -0,5-z
O(005)-N(009)-Cd(01)#1	131,87(15)	1-x,1-y,-z
O(1A)#1-Cd-N(009)#1	74,37(7)	1-x,1-y,-z
O(005)-Cd-N(009)#1	106,05(7)°	1-x,1-y,-z

Os estudos espectroscópicos revelam um aumento no número de onda no $\nu\text{C}=\text{N}$ no complexo e um decréscimo nos números de ondas para os $\nu\text{N}-\text{O}$ e $\nu\text{C}=\text{O}$ possibilitando uma possível coordenação através dessas ligações discutidas na página 59.

Na Figura 65, apresentamos apenas os átomos que compõem a esfera de coordenação dos centros metálicos para o complexo **2**. O composto binuclear de cádmio (II) de configuração *trans*, é centrossimétrico e apresenta um número de coordenação sete. O O1A (quelato) do ligante desprotonado e o O005 (ponte) da outra molécula do ligante desprotonado, delimitam o eixo axial ($\text{O}(005)-\text{Cd}(01)-\text{O}(1\text{A}) = 177.95(7)^\circ$) [código de simetria: $1-x, 1-y, -z$], enquanto os demais átomos doadores estão num plano equatorial distorcido, compondo a geometria bipirâmide pentagonal distorcida (plano formado por N009 O21 N10 N12 O20, desvio da planaridade de $18,81(1)^\circ$).

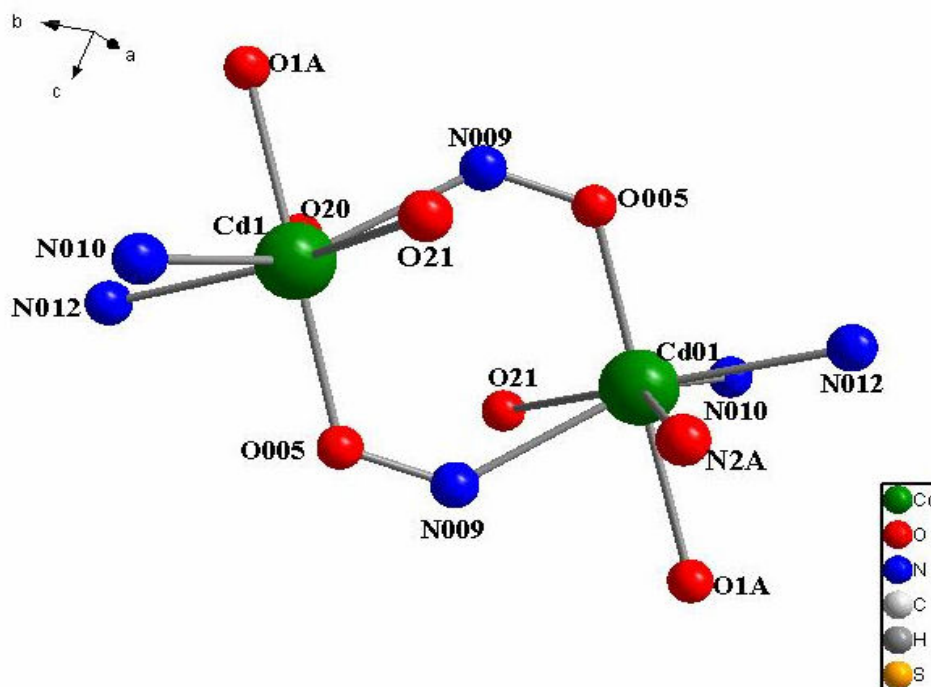


Figura 65: Representação estrutural e molecular da esfera de coordenação do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO– complexo **2**.

No complexo (isatina-3-oxima-N,O)- μ -isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO– complexo **2**, a coordenação dos ligantes isatina-3-oxima, na forma protonada e desprotonada, a cada cátion de cádmio (II), é praticamente planar com o ângulo diedro de $18,30^\circ$ formado por seis átomos (Cd01O21C041C030N010O007/Cd01O20C028C029N012O90) em cada plano.

A estrutura cristalina do complexo **2** revela a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares entre os solvatos (água e o N,N'-dimetilsulfóxido) representadas na Figura 66. Na Tabela 15, apresentamos as distâncias e os ângulos de ligação para as ligações de hidrogênio intermoleculares presentes na estrutura cristalina e molecular do complexo $[(\text{di-isatina-3-oxima-N,O})-\mu-(\text{isatina-3-oxima-O})\text{Cd(II)}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ – complexo **2**.

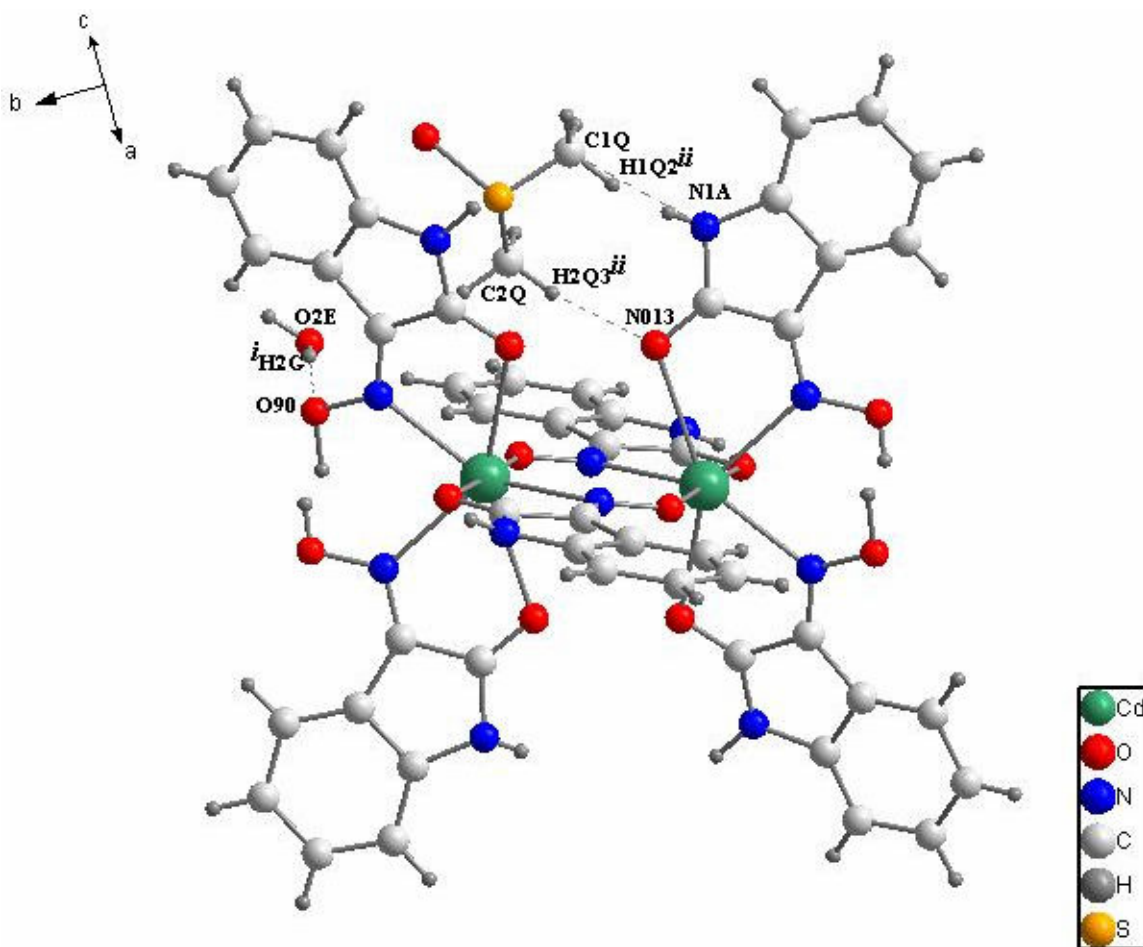


Figura 66: Representação estrutural e molecular das interações de hidrogênio intermoleculares na esfera de coordenação do complexo $[(\text{di-isatina-3-oxima-N,O})-\mu-(\text{isatina-3-oxima-O})\text{Cd(II)}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ – complexo **2**. Operadores de simetria: $[i = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ii = 1-x, 1-y, -z]$

Na Figura 66, podemos observar a presença da ligação de hidrogênio intermolecular entre o hidrogênio da água e o oxigênio do ligante oxima em $\text{O2E} \cdots \text{H2G}^i \cdots \text{O90}$ de comprimento de ligação para $\text{H} \cdots \text{A}$ de $2,18(2)\text{\AA}$ com um ângulo de ligação de $175^\circ(8)$ $[i = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z]$. Esta ligação deve ocorrer visto que valor do

comprimento de ligação ser menor que 2,61Å, o somatório dos raios Van der Waals dos átomos de oxigênio e hidrogênio.

O solvato N,N'-dimetilsulfóxido e o complexo **2** estabelecem duas ligações de hidrogênio intermoleculares, ditas não-clássicas, presentes entre os átomos C2Q-H2Q3ⁱⁱ...O21 e C1Q-H1Q2ⁱⁱ...N1A de comprimentos de ligações 2,59Å e 2,24Å [$ii = 1-x, 1-y, -z$] para H...A com ângulos de ligações de 150° e 161°. O comprimento de ligação de 2,64Å é encontrado a partir do somatório dos raios de Van der Waals dos átomos de hidrogênio e o nitrogênio e 2,61Å para os átomos de hidrogênio e o oxigênio, afirmando a possível formação da ligação de hidrogênio intermolecular entre o solvato e a estrutura do complexo **2**.

Tabela 15: Tabela de distâncias de ligação e os ângulos de ligação para as interações de hidrogênio intermoleculares presentes na estrutura cristalina e molecular do complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)-μ-(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO– complexo **2**. O desvio padrão dentro dos parênteses.

Doador-H...Aceptor	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Operador de simetria
O2E-H2G ⁱ ...O90	0,62(6)Å	2,18(6)Å	2,801(4)Å	175(8)°	½-x,-1/2+y,1/2-z
C2Q-H2Q3 ⁱⁱ ...O21	0,96Å	2,59Å	3,451(7)Å	150°	1-x, 1-y, -z
C1Q-H1Q2 ⁱⁱ ...N1A	0,96Å	2,24Å	2,857(5)Å	161°	1-x,1-y,-z

6. CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido correspondeu às expectativas e aos objetivos propostos podendo-se enumerar as seguintes conclusões:

- A síntese, a caracterização e a elucidação de três estruturas inéditas, o complexo isatina-3-oxima de sódio e dos dois complexos binucleares de cádmio (II).

- O estudo das diferentes formas de coordenação adotadas pelo ligante, evidenciando sua versatilidade de complexação, nos três complexos; bem como o polímero complexo de sódio observado.

- A caracterização das estruturas por métodos espectroscópicos de radiação infravermelha e ultravioleta-visível, sendo que apenas para o complexo 2 não foram realizados estudos espectroscópicos de ultravioleta-visível.

- Os monocristais obtidos permitiram o estudo por difração de raios-X, e consequentemente, a análise em nível molecular das três estruturas.

- A análise por difração de raios-X em monocristal no complexo possibilitou a observação da presença de coligantes presentes na esfera de coordenação e dessa forma a obtenção de diferentes estruturas.

- A presença das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares permitiram o estudo da polimerização do complexo isatina-3-oxima de sódio e da formação das cadeias supramoleculares.

- A obtenção dos três complexos permite uma melhor compreensão dos modos de coordenação quelante, ponte e a polimerização do ligante isatina-3-oxima, incentivando e auxiliando o estudo da atividade biológica.

- A publicação na revista on-line Acta Crystallographica Section E do artigo “A one-dimensional coordination polymer constructed from isatine-3-oximate and sodium (I)”.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A perspectiva futura é de continuação desta proposta, com a obtenção de monocristal dos complexos com zinco (II) e cobre (II) com o ligante isatina-3-oxima, já isolados e caracterizados por espectroscopia infravermelha e ultravioleta-visível, bem como a obtenção de complexos com os demais metais de transição. A expectativa é a continuação do estudo e o isolamento desses compostos, dando continuidade ao trabalho a ser realizado por alunos do Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (EQA/FURG).

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATI, H.; TAŞ, M.; DAVRAN, C. Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes of 3-[(2,4-Dinitrophenyl)hydrazono]butane-2-one Oxime. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**. V. 51, N.5, p. 728-731, 2006.

BALDWIN, M.J.; GOLCAMP, M.J.; BAUER, J.A.K. Structural characterization of a zinc(II) complex of a tris(oxime)amine ligand. **Journal of Chemical Crystallography**. V. 35, N. 1, p.77-83, 2005.

BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Editora UFV. VIÇOSA, MG. 2007.

BENVENUTTI, E.V. **Química Inorgânica. Átomos, Moléculas, Líquidos e Sólidos**. Editora UFRGS, Porto Alegre, 2003.

BOSE, D.; BANERJEE, J.; RAHAMAN, S.H.; MOSTAFA, G.; FUN, H.; WALSH, R.D.B.; ZAWOROTKO, M.J.; GHOSH, B.K. Polymeric end-to-end bibridged cadmium(II)thiocyanates containing monodentate and bidentate N-donor organic blockers: supramolecular synthons based on $\pi \cdots \pi$ and/or C-H $\cdots \pi$ interactions. **Polyhedron**. V. 23, p.2045-2053, 2004.

BROOK, D.J.R.; FORNELL, S.; STEVENS, J.E.; NOLL, B.; KOCH, T.H.; EISFELD, W. Coordination Chemistry of Verdazyl Radicals: Group 12 Metal (Zn, Cd, Hg) Complexes of 1,4,5,6-Tetrahydro-2,4-dimethyl-6-(2'-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one (pvdH3) and 1,5-Dimethyl-3-(2'-pyridyl)-6-oxoverdazyl (pvd). **Inorganic Chemistry** V.39, p.562-567, 2000.

CALHORDA, M.J. Weak hydrogen bonds: theoretical studies. **Chemistry Communications**. p.801-809, 2000.

CHEN, G.; TANG, Y.; LIU, B.; XU, J.; XUE, D. Crystal structure of (*E*)-3-(*N*-oxide-methylimino)indolin-2-one, C₉H₈N₂O₂. **Z. Kristallogr.** NCS V. 225, p.1-2, 2010.

CROITOR, L.; COROPCEANU, E.B.; JEANNEAU, E.; DEMENTIEV, I.V. GOGLIDZE, T.I. CHUMAKOV, Y.M.; FONARI, S.M.; Anion-Induced Generation of Binuclear and Polymeric Cd(II) and Zn(II) Coordination Compounds with 4,4'-Bipyridine and Dioxime Ligands. **Crystal Growth & Design**. V. 9, N. 12, p. 5233-5243, 2009.

DESIRAJU, G.R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders. **Accounts of Chemical Research**. V.35, p. 565-573, 2002.

DUPONT, J. **Química Organometálica. Elementos do Bloco d**. Bookman, São Paulo, 2005.

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

FONSECA, A.S. **Síntese e caracterização de compostos nitrogenados derivados de isatina, 4-benziltiossemicarbazida e seus complexos com metais d¹⁰**. Dissertação de Mestrado de Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, f. 145, 2009.

GERASIMCHUK, N.; GOEDEN, L.; DURHAM, P.; BARNES, C.; CANNON, J.; SILCHENKO, S.; HIDALGO, I. Synthesis and characterization of disubstituted arylcyanoximes and their several metal complexes. **Inorganic Chemistry Acta**. V.361, p.1983-2001, 2008.

HOLLÓ, B.; TOMIĆ, Z.D.; POGÁNY, P.; KOVÁCS, A.; LEOVAC, V.M.; SZÉCSÉNYI, K.M. Transition metal complexes with pyrazole-based ligands. Part 28. Synthesis, structural, DFT and thermal studies of cadmium (II) halides and zinc (II) chloride complexes with 3,5-dimethylpyrazole-1-carboxamidine. **Polyhedron**. V. 28, p.3881-3889, 2009.

HOVORKA, V.; SYKORA, V. The preparation of the β - oxime of isatin. **Journal Chimie Analytique**. V.32, p.241-243, 1938.

HOVORKA, V.; SYKORA, V. Isatin β -oxime. New reagent for certain metal ions. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**. V.10, p.83-92, 1938.

HOVORKA, V.; SYKORA, V.; VORISEK, J. The β -oxime of isatin and its use in analytical chemistry. **Journal Chimie Analytique**. V.29, p.268-275, 1947.

HUDÁK, A.; KOŠTURIÁK, A. Preparation, IR characterization and thermal properties of some metal complexes of isatin-3-oxime. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 58, p.579-587, 1999.

ISKENDEROV, T.S.; KALIBABCHUK, V.A.; GOLENYA, I.A.; DUDARENKO, N.M.; USENKO, N.I. N-(2-Hydroxyethyl)-2-[2-(hydroxyimino) propanamido] ethanaminium 2-(hydroxyimino) propanoate. **Acta Crystallographica Section E**. V. E65, p. 2077-2078, 2009.

JONES, C.J.A. **Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Bookman, Porto Alegre, 2002.

K. BRANDENBURG. **DIAMOND, 1997 – 2005, (Version 1.1a)** Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

KARAPINAR, E.; KARAPINAR, N.; ÖZCAN, E. Synthesis and characterization of substituted aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals. **Russian Journal of Coordination Chemistry**. V.32, N.12, p.885-890, 2006.

KAWAMOTO, T.; NISHIWAKI, M.; TSUNEKAWA, Y.; NOZAKI, K.; KONNO, T. Synthesis and Characterization of Luminescent Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes with N,S-Chelating Schiff Base Ligands. **Inorganic Chemistry**. V.47, p.3095-3104, 2008.

KEYPOUR, H.; AZADBAKHT, R.; KHAVASI, H. Synthesis and characterization of three Cd(II) Schiff-base macrocyclic N₃O₂ complexes. **Polyhedron**. V. 27, p.648-654, 2008.

KILIC, A.; DURGUN, M.; TAS, E.; YILMAZ, I. Novel vic-dioxime ligands and their poly-metal complexes bearing 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane: synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry. **Transition Met Chem**, V.33, p. 29-37, 2008.

KONSTANTINOVIĆ, S.S.; RADOVANOVIĆ, B.C.; KRKLJEŠ, A. Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pd(II) complexes with isatin-β-thiosemicarbazone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 90, N. 2, p.525-531, 2007.

KUMAR, D.N.; GARG, B.S. Synthesis and spectroscopic studies of complexes of zinc(II) with N₂O₂ donor groups. **Spectrochimica Acta Part A**. V.A64, p.141-147, 2006.

KURUP, M.R.P.; CHANDRA, S.V.; MURALEEDHARAN, K. Synthesis, spectral and thermal studies of o-vanillin oxime complexes of zinc(II), cadmium(II) and mercury(II). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V.61, p. 909-914, 2000.

KUKUSHKIN, V.Y.; POMBEIRO, A.J.L. Oxime and oximate metal complexes: unconventional synthesis and reactivity. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 181, p.147-175, 1999.

LAXMI, K.; SIREESHA, B.; DEVI, C. S. Synthesis and characterization of transition metal complexes of isatin oxime. **Section A: Physical Sciences**. V.71, N.2, p.85-94, 2001.

LEE, J.D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5ª edição. Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

LI, X.; ZHEN, X.; HAN, J.; LIU, S. Synthesis and Crystal Structure Analysis of Methyl 2-Hydroxyimino-3-phenyl-propionate. **Journal Chemistry Crystallographica**. V.39, p.870-873, 2009.

LIU, G.; YAN, J. Tris(phenyl 2-pyridyl ketone oxime $\kappa^2\text{N,N'}$)cadmium(II) dinitrato. **Acta Crystallographica Section E**. V.E65, p.m641, 2009.

LOCATELLI, A. **Arranjos Supramoleculares de triazenidos complexos de Ag (II) através de ligações de hidrogênio**. Mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, f.108, 2008.

LOW, J.N.; SANTOS, L.M.N.B.F.; LIMA, C.F.R.A.; BRANDÃO, P.; GOMES, L.R. The supramolecular structures of oximes: an update and the crystal structure of 1,3-diphenyl-propan-2-one oxime. **European Journal Chemistry**. V.1, N.2, p. 61-66, 2010.

MALOWAN, L. S. Isatin oxime in analytical chemistry. **Journal Chimie Analytique**. V.19, p.119, 1959.

MCMURRAY, C.T.; TAINER, J.A. Cancer, cadmium and genome integrity. **Nature Genetics**. V. 34, N. 3, p. 239-242, 2003.

MESROPYAN, E.G.; AVETISYAN, A. A. New Isatin Derivatives. **Russian Journal of Organic Chemistry**. V. 45, N. 11, p. 1583-1593, 2009.

MONTAZEROZOHORI, M.; JOOHARI, S.; MUSAVI, S.A. Synthesis and spectroscopic studies of some cadmium (II) and mercury (II) complexes of an asymmetrical bidentate Schiff base ligand. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V.73, p. 231-237, 2000.

O'SULLIVAN, D.G.; SADLER, P.W. Vibrational Frequencies of Isatin Oximes. **Contribution from the Courtauld Institute of Biochemistry**. <http://pubs.acs.org>. V.22, p. 283- 286, 1957.

PANDEYA, S.N.; SMITHA,S.; JYOTI,M.; SRINDHAR,S.K. Biological activities of isatin and its derivatives. **Acta Pharm.**V. 55, p. 27-46,2005.

PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C.; KOSTAKIS, G.E.; RAPTOPOULOU, C.P.; TERZIS, A.; PERLEPES, S.P.; PLAKATOURAS, J.C. Investigation of the $\text{MSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}$, $x = 7$; $\text{M} = \text{Cd}$, $x = 8/3$)/methyl 2-pyridyl ketone oxime reaction system: A novel Cd(II) coordination polymer versus mononuclear and dinuclear Zn(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**. V. 362, p.2361-2370, 2009.

PAVIA, D.L.; LAMPAN, G.M.;KRIZ, G.S.; VYVYAN,J.R. **Introdução à Espectroscopia**. Cengage Learning, São Paulo, 2010.

PELOSI, G.; PELIZZI, C.; FERRARI, M.B.; RODRÍGUEZ-ARGÜELLES, M.C.; VIEITO, C.; SANMARTÍN, J. Isatin 3-semicarbazone and 1-methyl- isatin 3-semicarbazone. **Acta Crystallographica Section C**. V.C61, p.589-592, 2005.

PERES, G.L.**Síntese e caracterização de ligantes oximas e tiossemicarbazonas e seus complexos**. Dissertação Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, f.131,2009.

RAHAMAN, S.H.; GHOSH, R.; MOSTAFA, G., GHOSH, B. K. Unusual perchlorate binding in heptacoordinated cadmium(II)thiocyanate containing a pentadentate Schiff base. **Inorganic Chemistry Communications**. V.8, p.700-703, 2005.

RAJENDRAN, G.; ABHILASHA, A. Synthesis, spectral and thermal studies on dioxouranium (VI) complexes of isatin-3-oxime. **Asian Journal of Chemistry**. Vol.19, N.2, p.1202-1206,2007.

RODRÍGUEZ-ARGÜELLES,M.C.; CAO, R.; GARCÍA-DEIBE, A.M.; PELIZZI,C.; SANMARTÍN-MATALOBOS,J.; ZANI,F. Antibacterial and antifungal activity of metal(II) complexes of acylhydrazones of 3-isatin and 3-(N-methyl)isatin. **Polyhedron**. V. 28, p.2187-2195, 2009.

RUIZ, R.; SANZ, J.; CERVERA, B.; LLORET,F.; JULVE, M.; BOIS,C.; FAUS,J.; MUÑOZ, M.C.Oximato complexes. Part 1. Solution study, synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties of polynuclear copper(II) complexes containing dimethylglyoxime. **Journal Chemistry Society Dalton Transtions**. p.1623-1628, 1993.

SELEEM, H.S.M.; EL-BEHAIRY, M., MASHALY, M.M., MENA, H. H. Thermodynamics of complexation of isatin-3-thiosemicarbazone (HIT) and other related

derivatives with some metal ions. **Inorganic Chemistry Communications**. V.67, N.4, p.243-256, 2002.

SMITH,A.G.; TASKER, P. A.; WHITE, D.J. The structures of phenolic oximes and their complexes. **Coordination Chemistry Reviews** . V.241, p.61-85, 2003.

SHENG, W.; ZHANG, Q.; QIU, Z. (E)-6-Methoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- 9H-carbazol-4-one oxime. **Acta Crystallographica Section E**. V.E64, p.1418, 2008.

SHELDRICK, G.M. **SADABS**. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Germany, 1996.

SHELDRICK, G.M. **SHELXL-97**. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.

SHRIVER,D.F.; ATKINS,P.W.**Química Inorgânica**. Trad. Maria Aparecida Gomes. 3ª edição. Editora Bookman, Porto Alegre, 2003.

SILVERSTEIN, R.M.;WEBSTER,F.X., KIEMLE,D.J.**Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Trad. Ricardo Bicca de Alencastro. 7ªedição, Editora LTC, Rio Janeiro, 2007.

STRASHNOVA, S.B.; AVRAMENKO, O.V.; CHURAKOV, A.V.; SERGIENKO, V.S.; KOVAL'CHUKOVA, O.V.; ZAITSEV, B.E. Synthesis and Study of Complex Formation of Tri- and Tetranitro-9-fluorenone Oximes with 3d Metals:Crystal and Molecular Structure of the 1 : 1 Solvate of 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenone Oxime with Acetonitrile. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**. V.53,N.10, p.1586-1589, 2008.

VATSA,G.;PANDEY, O.P. SENGUPTA, S.K.. Synthesis, Spectroscopic and Toxicity Studies of Titanocene Chelates of Isatin-3- Thiosemicarbazones. **Bioinorganic Chemistry and Applications**. V. 3, N. 3-4, p.151-160, 2005.

VAIDYA, V.P.; LATHA, K.P.; KESHAVAYYA, J. Comparative Studies on Metal Complexes of 2-Acetylnaphtho[2,1-b]furan Oxime and 2 Benzoylnaphtho[2,1-b]furan Oxime. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-organic Chemistry**. V. 34, N. 4, p. 667–686, 2004.

VENCATO, I. **Estruturas Cristalinas por Difração de Raios-X**. p.1-3. 1988.

WU, J.; WANG,Y., YI,G.; LUO,S. Sodium 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiolate dehydrate. **Acta Crystallographica Section E**.V. E66, p. m20, 2010.

XU, S.; LI, J. Benzamide oxime. **Acta Crystallographica Section E**. V.E64, p.1469, 2008.

YILMAZ, I.; KILIC, A.; YALCINKAYA, H. Synthesis, characterization, fluorescence and redox features of new vic-dioxime ligand bearing pyrene and its metal complexes. **Chemical Papers**. V. 62, N.4, p.398-403, 2008.

YU, H. 6-Hydroxy-3-(hydroxyimino)indolin-2- one. **Acta Crystallographica Section E**. V.E65, p.2328, 2009.

YOU, X.; YOU,S.; CHEN, X.; ZHENG, C.; ZHU,D. Synthesis, crystal structure and properties of the dimeric copper(II) complex, $[\text{Cu}_2(\text{Hboa})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ (H_2boa = biacetyl oxime azine). **Transition Metal Chemistry**. V. 26,p.247-251,2001.

ZENTKOVÁ, M.; KOVÁČ, J.; ZENTKO,A.; HUDÁK, A.; KOŠTURIK, A. Magnetic Properties of Fe, CO, Ni Complexes of 3-Semicarbazone Isatine and 3-Oxime Isatine Complexes. **Transactions on Magnetism**. V. 30, N. 2, p.1120-1121, 1994.

9. ANEXOS

ANEXO 1- Tabelas com os dados da difração de raios-X em monocristais.

Tabela do complexo isatina-3-oxima de sódio

Tabela 01- Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes de átomos não-hidrogenóides, U(eq) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$) do complexo isatina-3-oxima de sódio. Desvio do padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
O(1W)	994(2)	6316(2)	126(2)	69(1)
O(2W)	3016(4)	2822(2)	232(2)	107(1)
Na	2500(1)	4711(1)	280(1)	47(1)
C(11)	6536(2)	5338(2)	1820(1)	39(1)
C(12)	5139(2)	5463(1)	2393(1)	32(1)
C(13)	6261(2)	5769(1)	3343(1)	31(1)
C(14)	5812(2)	6004(2)	4177(1)	41(1)
C(15)	7296(3)	6273(2)	4974(1)	47(1)
C(16)	9194(3)	6312(2)	4943(1)	47(1)
C(17)	9670(2)	6082(2)	4119(1)	43(1)
C(18)	8188(2)	5808(1)	3326(1)	33(1)
N(11)	8305(2)	5558(1)	2415(1)	41(1)
N(12)	3321(2)	5285(1)	1980(1)	36(1)
O(11)	6171(2)	5097(1)	982(1)	62(1)
O(12)	2162(2)	5444(1)	2549(1)	37(1)
C(21)	-3048(2)	1167(2)	1006(1)	42(1)
C(22)	-1543(2)	1774(1)	1862(1)	37(1)
C(23)	-1264(2)	901(1)	2461(1)	38(1)
C(24)	-120(3)	926(2)	3328(1)	45(1)
C(25)	-219(3)	-105(2)	3695(1)	53(1)
C(26)	-1445(3)	-1133(2)	3201(2)	59(1)
C(27)	-2593(3)	-1180(2)	2328(2)	52(1)
C(28)	-2488(2)	-159(1)	1967(1)	40(1)
C(31)	1466(3)	-550(2)	1185(2)	60(1)
C(32)	2434(3)	-923(2)	2061(2)	52(1)

C(33)	3592(3)	121(2)	2677(2)	53(1)
C(34)	4738(3)	337(2)	3571(2)	66(1)
C(35)	5659(3)	1486(2)	3964(2)	78(1)
C(36)	5420(4)	2381(2)	3453(3)	88(1)
C(37)	4292(4)	2177(2)	2559(2)	79(1)
C(38)	3383(3)	1047(2)	2184(2)	66(1)
N(21)	-3501(2)	30(1)	1112(1)	46(1)
N(22)	-782(2)	2868(1)	1912(1)	41(1)
N(31)	2124(3)	616(2)	1298(2)	68(1)
N(32)	2115(2)	-2022(1)	2096(1)	52(1)
O(21)	-3760(2)	1594(1)	339(1)	52(1)
O(22)	547(2)	3309(1)	2739(1)	47(1)
O(31)	319(3)	-1163(2)	505(1)	77(1)
O(32)	3051(2)	-2261(1)	2932(1)	58(1)

Tabela 02- Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo isatina-3-oxima de sódio. Desvio padrão entre parênteses.

O(1W)-Na	2.4117(17)
O(1W)-Na#1	2.4851(18)
O(1W)-H(1WA)	0.80(4)
O(1W)-H(1WB)	0.89(4)
O(2W)-Na	2.361(2)
O(2W)-H(2WB)	0.90(3)
O(2W)-H(2WA)	0.92(4)
Na-O(11)#2	2.3281(14)
Na-O(1W)#1	2.4851(18)
Na-N(12)	2.4906(15)
Na-O(11)	2.5721(14)
Na-Na#1	3.7874(13)
Na-Na#2	3.8590(13)
C(11)-O(11)	1.224(2)
C(11)-N(11)	1.354(2)
C(11)-C(12)	1.497(2)
C(12)-N(12)	1.2954(19)
C(12)-C(13)	1.450(2)
C(13)-C(14)	1.387(2)
C(13)-C(18)	1.403(2)
C(14)-C(15)	1.384(2)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.388(3)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.380(2)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.379(2)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-N(11)	1.403(2)
N(11)-H(11)	0.92(2)
N(12)-O(12)	1.3598(16)
O(11)-Na#2	2.3281(14)
C(21)-O(21)	1.233(2)
C(21)-N(21)	1.357(2)
C(21)-C(22)	1.498(2)

C(22)-N(22)	1.290(2)
C(22)-C(23)	1.458(2)
C(23)-C(24)	1.379(3)
C(23)-C(28)	1.409(2)
C(24)-C(25)	1.389(3)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.382(3)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-C(27)	1.382(3)
C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-C(28)	1.374(3)
C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-N(21)	1.400(2)
C(31)-O(31)	1.223(3)
C(31)-N(31)	1.349(3)
C(31)-C(32)	1.508(3)
C(32)-N(32)	1.288(2)
C(32)-C(33)	1.450(3)
C(33)-C(34)	1.386(3)
C(33)-C(38)	1.405(3)
C(34)-C(35)	1.396(3)
C(34)-H(34)	0.9300
C(35)-C(36)	1.393(4)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-C(37)	1.382(4)
C(36)-H(36)	0.9300
C(37)-C(38)	1.370(3)
C(37)-H(37)	0.9300
C(38)-N(31)	1.418(3)
N(21)-H(21)	0.88(2)
N(22)-O(22)	1.3730(19)
N(31)-H(31)	0.92(2)
N(32)-O(32)	1.380(2)
O(22)-H(22)	0.94(2)
O(32)-H(32)	1.01(3)
Na-O(1W)-Na#1	101.31(6)
Na-O(1W)-H(1WA)	108(3)

Na#1-O(1W)-H(1WA)	112(3)
Na-O(1W)-H(1WB)	118(2)
Na#1-O(1W)-H(1WB)	106(3)
H(1WA)-O(1W)-H(1WB)	111(3)
Na-O(2W)-H(2WB)	114.6(19)
Na-O(2W)-H(2WA)	130(3)
H(2WB)-O(2W)-H(2WA)	109(3)
O(11)#2-Na-O(2W)	87.67(8)
O(11)#2-Na-O(1W)	96.19(7)
O(2W)-Na-O(1W)	162.92(8)
O(11)#2-Na-O(1W)#1	114.02(7)
O(2W)-Na-O(1W)#1	84.53(8)
O(1W)-Na-O(1W)#1	78.69(6)
O(11)#2-Na-N(12)	141.63(5)
O(2W)-Na-N(12)	99.06(8)
O(1W)-Na-N(12)	88.24(7)
O(1W)#1-Na-N(12)	104.24(7)
O(11)#2-Na-O(11)	76.20(5)
O(2W)-Na-O(11)	77.10(7)
O(1W)-Na-O(11)	119.99(6)
O(1W)#1-Na-O(11)	158.74(6)
N(12)-Na-O(11)	68.78(4)
O(11)#2-Na-Na#1	109.62(5)
O(2W)-Na-Na#1	123.11(7)
O(1W)-Na-Na#1	40.05(4)
O(1W)#1-Na-Na#1	38.64(4)
N(12)-Na-Na#1	98.16(4)
O(11)-Na-Na#1	158.40(5)
O(11)#2-Na-Na#2	40.34(3)
O(2W)-Na-Na#2	80.01(7)
O(1W)-Na-Na#2	113.47(5)
O(1W)#1-Na-Na#2	150.08(7)
N(12)-Na-Na#2	103.40(4)
O(11)-Na-Na#2	35.87(3)
Na#1-Na-Na#2	145.31(4)
O(11)-C(11)-N(11)	126.48(15)
O(11)-C(11)-C(12)	127.36(14)
N(11)-C(11)-C(12)	106.15(14)

N(12)-C(12)-C(13)	134.80(14)
N(12)-C(12)-C(11)	118.35(14)
C(13)-C(12)-C(11)	106.84(12)
C(14)-C(13)-C(18)	119.60(14)
C(14)-C(13)-C(12)	134.32(14)
C(18)-C(13)-C(12)	106.07(13)
C(15)-C(14)-C(13)	118.58(15)
C(15)-C(14)-H(14)	120.7
C(13)-C(14)-H(14)	120.7
C(14)-C(15)-C(16)	120.90(16)
C(14)-C(15)-H(15)	119.5
C(16)-C(15)-H(15)	119.5
C(17)-C(16)-C(15)	121.37(16)
C(17)-C(16)-H(16)	119.3
C(15)-C(16)-H(16)	119.3
C(18)-C(17)-C(16)	117.64(15)
C(18)-C(17)-H(17)	121.2
C(16)-C(17)-H(17)	121.2
C(17)-C(18)-C(13)	121.90(15)
C(17)-C(18)-N(11)	128.29(14)
C(13)-C(18)-N(11)	109.79(13)
C(11)-N(11)-C(18)	111.13(13)
C(11)-N(11)-H(11)	122.0(13)
C(18)-N(11)-H(11)	126.9(13)
C(12)-N(12)-O(12)	114.48(13)
C(12)-N(12)-Na	115.23(10)
O(12)-N(12)-Na	130.29(9)
C(11)-O(11)-Na#2	143.47(12)
C(11)-O(11)-Na	110.20(10)
Na#2-O(11)-Na	103.80(5)
O(21)-C(21)-N(21)	126.21(17)
O(21)-C(21)-C(22)	128.03(16)
N(21)-C(21)-C(22)	105.76(15)
N(22)-C(22)-C(23)	134.90(16)
N(22)-C(22)-C(21)	118.13(16)
C(23)-C(22)-C(21)	106.95(14)
C(24)-C(23)-C(28)	119.79(16)
C(24)-C(23)-C(22)	134.28(16)

C(28)-C(23)-C(22)	105.92(15)
C(23)-C(24)-C(25)	118.61(18)
C(23)-C(24)-H(24)	120.7
C(25)-C(24)-H(24)	120.7
C(26)-C(25)-C(24)	120.6(2)
C(26)-C(25)-H(25)	119.7
C(24)-C(25)-H(25)	119.7
C(27)-C(26)-C(25)	121.82(19)
C(27)-C(26)-H(26)	119.1
C(25)-C(26)-H(26)	119.1
C(28)-C(27)-C(26)	117.46(18)
C(28)-C(27)-H(27)	121.3
C(26)-C(27)-H(27)	121.3
C(27)-C(28)-N(21)	128.73(17)
C(27)-C(28)-C(23)	121.74(18)
N(21)-C(28)-C(23)	109.52(15)
O(31)-C(31)-N(31)	126.3(2)
O(31)-C(31)-C(32)	127.9(2)
N(31)-C(31)-C(32)	105.8(2)
N(32)-C(32)-C(33)	135.3(2)
N(32)-C(32)-C(31)	117.4(2)
C(33)-C(32)-C(31)	107.33(17)
C(34)-C(33)-C(38)	120.1(2)
C(34)-C(33)-C(32)	134.14(19)
C(38)-C(33)-C(32)	105.8(2)
C(33)-C(34)-C(35)	118.6(2)
C(33)-C(34)-H(34)	120.7
C(35)-C(34)-H(34)	120.7
C(36)-C(35)-C(34)	119.7(3)
C(36)-C(35)-H(35)	120.2
C(34)-C(35)-H(35)	120.2
C(37)-C(36)-C(35)	122.3(2)
C(37)-C(36)-H(36)	118.9
C(35)-C(36)-H(36)	118.9
C(38)-C(37)-C(36)	117.5(3)
C(38)-C(37)-H(37)	121.3
C(36)-C(37)-H(37)	121.3
C(37)-C(38)-C(33)	121.9(3)

C(37)-C(38)-N(31)	128.3(2)
C(33)-C(38)-N(31)	109.82(19)
C(21)-N(21)-C(28)	111.79(15)
C(21)-N(21)-H(21)	122.1(14)
C(28)-N(21)-H(21)	126.1(14)
C(22)-N(22)-O(22)	111.60(14)
C(31)-N(31)-C(38)	111.2(2)
C(31)-N(31)-H(31)	117.4(15)
C(38)-N(31)-H(31)	130.6(15)
C(32)-N(32)-O(32)	112.35(17)
N(22)-O(22)-H(22)	102.9(14)
N(32)-O(32)-H(32)	100.8(16)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes.

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z

Tabela 03: Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo isatina-3-oxima de sódio. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2[h_2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1W)	59(1)	55(1)	102(2)	27(1)	29(1)	19(1)
O(2W)	80(1)	79(1)	154(2)	3(1)	4(1)	38(1)
Na	44(1)	63(1)	38(1)	6(1)	11(1)	21(1)
C(11)	31(1)	55(1)	34(1)	7(1)	10(1)	13(1)
C(12)	26(1)	37(1)	35(1)	6(1)	10(1)	8(1)
C(13)	26(1)	33(1)	33(1)	5(1)	8(1)	7(1)
C(14)	32(1)	53(1)	38(1)	3(1)	12(1)	10(1)
C(15)	46(1)	60(1)	33(1)	0(1)	11(1)	9(1)
C(16)	41(1)	60(1)	34(1)	1(1)	0(1)	11(1)
C(17)	29(1)	56(1)	43(1)	6(1)	4(1)	13(1)
C(18)	28(1)	37(1)	35(1)	6(1)	8(1)	10(1)
N(11)	27(1)	62(1)	37(1)	6(1)	11(1)	16(1)
N(12)	28(1)	44(1)	38(1)	7(1)	10(1)	10(1)
O(11)	41(1)	113(1)	33(1)	5(1)	10(1)	22(1)
O(12)	28(1)	40(1)	45(1)	4(1)	15(1)	8(1)
C(21)	38(1)	40(1)	48(1)	5(1)	13(1)	10(1)
C(22)	37(1)	35(1)	43(1)	5(1)	15(1)	8(1)
C(23)	36(1)	37(1)	44(1)	6(1)	17(1)	10(1)
C(24)	44(1)	46(1)	48(1)	8(1)	17(1)	11(1)
C(25)	55(1)	61(1)	53(1)	22(1)	20(1)	22(1)
C(26)	67(1)	48(1)	76(2)	27(1)	31(1)	22(1)
C(27)	55(1)	38(1)	68(1)	10(1)	22(1)	11(1)
C(28)	38(1)	37(1)	48(1)	5(1)	17(1)	10(1)
C(31)	54(1)	54(1)	86(2)	21(1)	37(1)	22(1)
C(32)	48(1)	45(1)	76(1)	16(1)	33(1)	17(1)
C(33)	46(1)	44(1)	80(2)	12(1)	34(1)	16(1)
C(34)	56(1)	52(1)	101(2)	10(1)	38(1)	15(1)
C(35)	57(1)	60(2)	114(2)	-11(1)	33(1)	6(1)
C(36)	67(2)	47(1)	155(3)	-5(2)	55(2)	8(1)
C(37)	70(2)	47(1)	138(3)	20(2)	57(2)	20(1)

C(38)	60(1)	45(1)	117(2)	23(1)	55(1)	23(1)
N(21)	43(1)	37(1)	51(1)	0(1)	10(1)	5(1)
N(22)	38(1)	41(1)	44(1)	5(1)	11(1)	7(1)
N(31)	69(1)	61(1)	96(2)	32(1)	42(1)	30(1)
N(32)	48(1)	47(1)	69(1)	16(1)	26(1)	16(1)
O(21)	54(1)	48(1)	50(1)	8(1)	5(1)	12(1)
O(22)	48(1)	39(1)	47(1)	7(1)	6(1)	2(1)
O(31)	77(1)	80(1)	83(1)	23(1)	24(1)	27(1)
O(32)	59(1)	45(1)	70(1)	13(1)	19(1)	12(1)

Tabela 04: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) dos átomos de hidrogênio e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes, U (eq) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) o complexo isatina-3-oxima de sódio. Desvio padrão entre os parênteses.

	x	y	z	U(eq)
H(1WA)	1300(50)	6630(30)	-290(30)	129(15)
H(1WB)	1190(60)	6830(30)	630(30)	143(16)
H(2WB)	1980(50)	2250(30)	-80(20)	104(11)
H(11)	9400(30)	5518(17)	2221(14)	58(6)
H(21)	-4320(30)	-502(18)	682(15)	58(6)
H(22)	1010(30)	4090(20)	2678(15)	72(7)
H(31)	1570(30)	1000(20)	853(17)	71(7)
H(32)	2640(40)	-3140(30)	2830(20)	109(10)
H(2WA)	4120(60)	2580(30)	230(30)	157(15)
H(14)	4542	5980	4200	49
H(15)	7017	6430	5539	57
H(16)	10167	6498	5487	57
H(17)	10943	6110	4100	52
H(24)	701	1619	3660	54
H(25)	546	-103	4278	64
H(26)	-1499	-1811	3463	71
H(27)	-3406	-1877	1999	63
H(34)	4890	-271	3902	79
H(35)	6428	1653	4565	94
H(36)	6042	3143	3723	105
H(37)	4154	2784	2226	95

Tabela 05: Ângulos de torção o complexo isatina-3-oxima de sódio (°).

Na#1-O(1W)-Na-O(11)#2	113.32(8)
Na#1-O(1W)-Na-O(2W)	11.0(4)
Na#1-O(1W)-Na-O(1W)#1	0.0
Na#1-O(1W)-Na-N(12)	-104.90(8)
Na#1-O(1W)-Na-O(11)	-169.06(6)
Na#1-O(1W)-Na-Na#2	151.25(6)
O(11)-C(11)-C(12)-N(12)	1.2(3)
N(11)-C(11)-C(12)-N(12)	-179.47(14)
O(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.19(18)
N(11)-C(11)-C(12)-C(13)	0.14(18)
N(12)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.9(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179.58(18)
N(12)-C(12)-C(13)-C(18)	178.88(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	-0.64(17)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.2(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	179.93(17)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.2(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.2(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.1(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.5(3)
C(16)-C(17)-C(18)-N(11)	178.98(17)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-0.5(2)
C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	179.66(15)
C(14)-C(13)-C(18)-N(11)	-179.26(14)
C(12)-C(13)-C(18)-N(11)	0.91(17)
O(11)-C(11)-N(11)-C(18)	179.77(18)
C(12)-C(11)-N(11)-C(18)	0.43(19)
C(17)-C(18)-N(11)-C(11)	-179.51(17)
C(13)-C(18)-N(11)-C(11)	-0.87(19)
C(13)-C(12)-N(12)-O(12)	2.1(3)
C(11)-C(12)-N(12)-O(12)	-178.47(13)
C(13)-C(12)-N(12)-Na	-178.03(15)
C(11)-C(12)-N(12)-Na	1.44(18)
O(11)#2-Na-N(12)-C(12)	-27.44(16)
O(2W)-Na-N(12)-C(12)	70.32(13)

O(1W)-Na-N(12)-C(12)	-125.20(12)
O(1W)#1-Na-N(12)-C(12)	156.94(11)
O(11)-Na-N(12)-C(12)	-1.95(11)
Na#1-Na-N(12)-C(12)	-164.11(11)
Na#2-Na-N(12)-C(12)	-11.48(12)
O(11)#2-Na-N(12)-O(12)	152.45(12)
O(2W)-Na-N(12)-O(12)	-109.79(13)
O(1W)-Na-N(12)-O(12)	54.69(13)
O(1W)#1-Na-N(12)-O(12)	-23.17(13)
O(11)-Na-N(12)-O(12)	177.94(13)
Na#1-Na-N(12)-O(12)	15.78(13)
Na#2-Na-N(12)-O(12)	168.41(11)
N(11)-C(11)-O(11)-Na#2	-24.6(4)
C(12)-C(11)-O(11)-Na#2	154.56(15)
N(11)-C(11)-O(11)-Na	177.89(15)
C(12)-C(11)-O(11)-Na	-2.9(2)
O(11)#2-Na-O(11)-C(11)	166.41(17)
O(2W)-Na-O(11)-C(11)	-102.83(15)
O(1W)-Na-O(11)-C(11)	77.18(16)
O(1W)#1-Na-O(11)-C(11)	-71.9(2)
N(12)-Na-O(11)-C(11)	2.38(13)
Na#1-Na-O(11)-C(11)	57.8(2)
Na#2-Na-O(11)-C(11)	166.41(17)
O(11)#2-Na-O(11)-Na#2	0.0
O(2W)-Na-O(11)-Na#2	90.76(9)
O(1W)-Na-O(11)-Na#2	-89.23(9)
O(1W)#1-Na-O(11)-Na#2	121.64(19)
N(12)-Na-O(11)-Na#2	-164.04(8)
Na#1-Na-O(11)-Na#2	-108.60(12)
O(21)-C(21)-C(22)-N(22)	-4.4(3)
N(21)-C(21)-C(22)-N(22)	176.21(14)
O(21)-C(21)-C(22)-C(23)	177.07(17)
N(21)-C(21)-C(22)-C(23)	-2.36(17)
N(22)-C(22)-C(23)-C(24)	2.9(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-178.91(18)
N(22)-C(22)-C(23)-C(28)	-176.34(18)
C(21)-C(22)-C(23)-C(28)	1.88(17)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.4(2)

C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.56(17)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.2(3)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.8(3)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.6(3)
C(26)-C(27)-C(28)-N(21)	-179.25(17)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.1(3)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	0.6(2)
C(22)-C(23)-C(28)-C(27)	179.98(15)
C(24)-C(23)-C(28)-N(21)	179.90(15)
C(22)-C(23)-C(28)-N(21)	-0.75(18)
O(31)-C(31)-C(32)-N(32)	4.0(3)
N(31)-C(31)-C(32)-N(32)	-176.08(16)
O(31)-C(31)-C(32)-C(33)	-177.3(2)
N(31)-C(31)-C(32)-C(33)	2.7(2)
N(32)-C(32)-C(33)-C(34)	-3.9(4)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	177.7(2)
N(32)-C(32)-C(33)-C(38)	176.3(2)
C(31)-C(32)-C(33)-C(38)	-2.16(19)
C(38)-C(33)-C(34)-C(35)	0.3(3)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-179.50(19)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.4(3)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	0.0(3)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.5(3)
C(36)-C(37)-C(38)-C(33)	-0.6(3)
C(36)-C(37)-C(38)-N(31)	178.4(2)
C(34)-C(33)-C(38)-C(37)	0.2(3)
C(32)-C(33)-C(38)-C(37)	-179.93(18)
C(34)-C(33)-C(38)-N(31)	-178.94(17)
C(32)-C(33)-C(38)-N(31)	0.9(2)
O(21)-C(21)-N(21)-C(28)	-177.48(16)
C(22)-C(21)-N(21)-C(28)	1.97(18)
C(27)-C(28)-N(21)-C(21)	178.38(17)
C(23)-C(28)-N(21)-C(21)	-0.82(19)
C(23)-C(22)-N(22)-O(22)	-2.8(3)
C(21)-C(22)-N(22)-O(22)	179.10(13)
O(31)-C(31)-N(31)-C(38)	177.8(2)
C(32)-C(31)-N(31)-C(38)	-2.1(2)
C(37)-C(38)-N(31)-C(31)	-178.2(2)

C(33)-C(38)-N(31)-C(31)	0.8(2)
C(33)-C(32)-N(32)-O(32)	2.5(3)
C(31)-C(32)-N(32)-O(32)	-179.19(15)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes.

#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z

Tabelas para o complexo bis-[acetato(O,O')etanol(di-isatina-3-oxima-N,O)μ-isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂. H₂O (complexo **1**)

Tabela 01- Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes de átomos não-hidrogenóides, U(eq) (Å² x 10⁻⁴) do complexo **1**. Desvio do padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7322(2)	4168(1)	-1959(2)	14(1)
C(2)	6648(2)	4386(2)	-3142(2)	26(1)
C(3)	10699(2)	3468(2)	2502(2)	30(1)
C(4)	11203(2)	3719(2)	3678(2)	29(1)
C(11)	5216(2)	3529(2)	1409(2)	14(1)
C(12)	4219(2)	3411(2)	1665(2)	18(1)
C(13)	3947(2)	2491(2)	1901(2)	21(1)
C(14)	4644(2)	1724(2)	1867(2)	19(1)
N(2)	9682(1)	2499(1)	-91(1)	14(1)
C(15)	5647(2)	1847(2)	1597(2)	16(1)
C(16)	5931(2)	2759(1)	1370(2)	13(1)
C(17)	6882(2)	3165(1)	1077(2)	13(1)
C(18)	6661(2)	4201(1)	934(2)	14(1)
N(29)	7954(1)	6647(1)	697(2)	15(1)
C(21)	7785(2)	7628(1)	850(2)	13(1)
C(22)	8689(2)	8157(1)	694(2)	13(1)
C(23)	8714(2)	9139(2)	813(2)	16(1)
C(24)	7823(2)	9571(2)	1081(2)	18(1)
C(25)	6934(2)	9034(2)	1226(2)	19(1)
C(26)	6892(2)	8047(2)	1106(2)	17(1)
C(28)	8926(2)	6501(2)	452(2)	13(1)
N(1)	7822(1)	2852(1)	950(1)	14(1)
N(19)	5676(2)	4378(1)	1139(2)	15(1)
O(1)	7284(1)	4792(1)	684(1)	18(1)
O(2)	8060(1)	1925(1)	1130(1)	16(1)
O(3)	8275(1)	4543(1)	-1552(1)	23(1)
O(8)	9271(1)	1602(1)	-41(1)	18(1)
O(4)	6891(1)	3604(1)	-1455(1)	26(1)

C(27)	10574(2)	2532(1)	-408(2)	12(1)
O(6)	10116(1)	4257(1)	1852(1)	18(1)
O(7)	9331(1)	5742(1)	270(1)	15(1)
OW	5404(2)	6255(1)	1742(2)	23(1)
Cd	8784(1)	4009(1)	172(1)	12(1)

Tabela 02- Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **1**. Desvio padrão entre parênteses.

C(1)-O(3)	1.232(2)
C(1)-O(4)	1.251(3)
C(1)-C(2)	1.526(3)
C(3)-O(6)	1.436(3)
C(3)-C(4)	1.496(4)
C(11)-C(12)	1.378(3)
C(11)-C(16)	1.404(3)
C(11)-N(19)	1.412(3)
C(12)-C(13)	1.394(3)
C(13)-C(14)	1.384(3)
C(14)-C(15)	1.395(3)
N(2)-C(27)	1.290(2)
N(2)-O(8)	1.366(2)
N(2)-Cd	2.4645(17)
C(15)-C(16)	1.385(3)
C(16)-C(17)	1.456(3)
C(17)-N(1)	1.293(2)
C(17)-C(18)	1.481(3)
C(18)-O(1)	1.243(2)
C(18)-N(19)	1.341(3)
N(29)-C(28)	1.345(2)
N(29)-C(21)	1.417(3)
C(21)-C(26)	1.376(3)
C(21)-C(22)	1.403(3)
C(22)-C(23)	1.388(3)
C(22)-C(27)#1	1.453(3)
C(23)-C(24)	1.389(3)
C(24)-C(25)	1.388(3)
C(25)-C(26)	1.394(3)
C(28)-O(7)	1.232(2)
C(28)-C(27)#1	1.499(3)
N(1)-O(2)	1.338(2)
N(1)-Cd	2.4174(17)
O(1)-Cd	2.4161(14)

O(3)-Cd	2.2576(15)
O(4)-Cd	2.6444(15)
C(27)-C(22)#1	1.453(3)
C(27)-C(28)#1	1.499(3)
O(6)-Cd	2.2920(15)
O(7)-Cd	2.5177(14)
O(7)-Cd#1	2.5798(14)
Cd-O(7)#1	2.5798(14)

O(3)-C(1)-O(4)	123.3(2)
O(3)-C(1)-C(2)	118.21(19)
O(4)-C(1)-C(2)	118.5(2)
O(6)-C(3)-C(4)	112.5(2)
C(12)-C(11)-C(16)	121.96(19)
C(12)-C(11)-N(19)	128.3(2)
C(16)-C(11)-N(19)	109.69(17)
C(11)-C(12)-C(13)	117.4(2)
C(14)-C(13)-C(12)	121.36(19)
C(13)-C(14)-C(15)	121.0(2)
C(27)-N(2)-O(8)	114.45(16)
C(27)-N(2)-Cd	118.46(13)
O(8)-N(2)-Cd	126.75(11)
C(16)-C(15)-C(14)	118.2(2)
C(15)-C(16)-C(11)	120.09(18)
C(15)-C(16)-C(17)	134.24(19)
C(11)-C(16)-C(17)	105.67(17)
N(1)-C(17)-C(16)	136.28(19)
N(1)-C(17)-C(18)	116.93(17)
C(16)-C(17)-C(18)	106.77(16)
O(1)-C(18)-N(19)	126.81(19)
O(1)-C(18)-C(17)	125.90(18)
N(19)-C(18)-C(17)	107.28(17)
C(28)-N(29)-C(21)	111.33(17)
C(26)-C(21)-C(22)	122.41(19)
C(26)-C(21)-N(29)	127.95(18)
C(22)-C(21)-N(29)	109.64(17)
C(23)-C(22)-C(21)	120.02(18)
C(23)-C(22)-C(27)#1	134.29(18)

C(21)-C(22)-C(27)#1	105.69(17)
C(22)-C(23)-C(24)	118.15(19)
C(25)-C(24)-C(23)	120.9(2)
C(24)-C(25)-C(26)	121.8(2)
C(21)-C(26)-C(25)	116.75(19)
O(7)-C(28)-N(29)	128.47(19)
O(7)-C(28)-C(27)#1	125.56(17)
N(29)-C(28)-C(27)#1	105.95(17)
C(17)-N(1)-O(2)	117.43(16)
C(17)-N(1)-Cd	113.69(13)
O(2)-N(1)-Cd	128.29(12)
C(18)-N(19)-C(11)	110.59(18)
C(18)-O(1)-Cd	110.92(12)
C(1)-O(3)-Cd	101.59(13)
C(1)-O(4)-Cd	82.83(12)
N(2)-C(27)-C(22)#1	136.12(19)
N(2)-C(27)-C(28)#1	116.43(18)
C(22)#1-C(27)-C(28)#1	1107.33(16)
C(3)-O(6)-Cd	120.57(14)
C(28)-O(7)-Cd	136.86(13)
C(28)-O(7)-Cd#1	111.86(12)
Cd-O(7)-Cd#1	111.27(5)
O(3)-Cd-O(6)	141.38(6)
O(3)-Cd-O(1)	97.83(5)
O(6)-Cd-O(1)	91.95(5)
O(3)-Cd-N(1)	128.93(5)
O(6)-Cd-N(1)	89.57(6)
O(1)-Cd-N(1)	70.78(5)
O(3)-Cd-N(2)	97.94(6)
O(6)-Cd-N(2)	93.09(5)
O(1)-Cd-N(2)	147.67(5)
N(1)-Cd-N(2)	77.35(5)
O(3)-Cd-O(7)	73.23(5)
O(6)-Cd-O(7)	73.12(5)
O(1)-Cd-O(7)	76.05(5)
N(1)-Cd-O(7)	141.89(5)
N(2)-Cd-O(7)	135.74(5)
O(3)-Cd-O(7)#1	73.04(5)

O(6)-Cd-O(7)#1	77.53(5)
O(1)-Cd-O(7)#1	144.78(5)
N(1)-Cd-O(7)#1	141.27(5)
N(2)-Cd-O(7)#1	67.25(5)
O(7)-Cd-O(7)#1	68.73(5)
O(3)-Cd-O(4)	52.21(5)
O(6)-Cd-O(4)	164.61(5)
O(1)-Cd-O(4)	76.88(5)
N(1)-Cd-O(4)	76.85(5)
N(2)-Cd-O(4)	90.98(5)
O(7)-Cd-O(4)	113.46(5)
O(7)#1-Cd-O(4)	117.65(5)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes.

#1 -x+2,-y+1,-z

Tabela 03: Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2 [h_2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	21(1)	8(1)	19(1)	0(1)	12(1)	6(1)
C(2)	25(1)	26(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(3)	37(1)	17(1)	27(1)	6(1)	-1(1)	3(1)
C(4)	26(1)	35(2)	23(1)	9(1)	2(1)	2(1)
C(11)	17(1)	14(1)	12(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(12)	16(1)	20(1)	19(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(13)	17(1)	27(1)	21(1)	1(1)	9(1)	-4(1)
C(14)	21(1)	18(1)	21(1)	2(1)	8(1)	-6(1)
N(2)	15(1)	10(1)	17(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(15)	20(1)	13(1)	18(1)	1(1)	7(1)	2(1)
C(16)	16(1)	12(1)	12(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(17)	17(1)	10(1)	13(1)	0(1)	6(1)	0(1)
C(18)	17(1)	10(1)	14(1)	1(1)	5(1)	1(1)
N(29)	16(1)	8(1)	21(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(21)	18(1)	9(1)	13(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(22)	14(1)	11(1)	14(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(23)	18(1)	14(1)	18(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(24)	24(1)	10(1)	22(1)	-2(1)	9(1)	2(1)
C(25)	21(1)	16(1)	23(1)	0(1)	11(1)	4(1)
C(26)	17(1)	13(1)	23(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C(28)	16(1)	12(1)	11(1)	0(1)	3(1)	0(1)
N(1)	17(1)	9(1)	15(1)	0(1)	5(1)	0(1)
N(19)	20(1)	9(1)	20(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
O(1)	22(1)	9(1)	26(1)	1(1)	14(1)	-1(1)
O(2)	20(1)	9(1)	22(1)	2(1)	9(1)	2(1)
O(3)	22(1)	26(1)	19(1)	1(1)	4(1)	-6(1)
O(8)	19(1)	9(1)	29(1)	0(1)	13(1)	-3(1)
O(4)	23(1)	26(1)	26(1)	5(1)	5(1)	-5(1)
C(27)	17(1)	8(1)	12(1)	0(1)	4(1)	1(1)
O(6)	20(1)	13(1)	18(1)	3(1)	4(1)	-2(1)

O(7)	18(1)	9(1)	19(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
OW	24(1)	18(1)	27(1)	-6(1)	9(1)	1(1)
Cd	13(1)	9(1)	15(1)	1(1)	6(1)	0(1)

Tabelas para o complexo [(di-isatina-3-oxima-N,O)- μ -(isatina-3-oxima-O)Cd(II)]₂.H₂O.DMSO (complexo **2**)

Tabela 01- Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento térmicos isotrópicos equivalentes de átomos não-hidrogenóides, U(eq) ($\text{\AA}^2 \times 10^{-4}$) do complexo **2**. Desvio do padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Cd(01)	5875(1)	3762(1)	108(1)	30(1)
O(1A)	2624(2)	6728(1)	-1121(1)	41(1)
O(20)	8284(2)	4451(1)	29(1)	41(1)
O(005)	4521(2)	4233(1)	-865(1)	33(1)
O(007)	4901(2)	1557(2)	-189(1)	45(1)
N(008)	1794(3)	6205(2)	-2244(1)	39(1)
N(009)	3924(2)	5028(1)	-908(1)	29(1)
N(010)	4619(2)	2333(2)	107(1)	36(1)
N(011)	10183(2)	3949(2)	-370(1)	36(1)
N(012)	7096(2)	2816(2)	-535(1)	33(1)
O(21)	3804(3)	3873(2)	739(2)	59(1)
C(016)	2768(3)	4808(2)	-2190(1)	33(1)
C(017)	9336(3)	2645(2)	-930(1)	34(1)
C(018)	11684(3)	2290(2)	-1411(2)	53(1)
C(019)	10469(3)	3222(2)	-776(1)	33(1)
C(020)	2687(3)	1607(2)	556(2)	44(1)
C(021)	11649(3)	3067(2)	-1015(2)	42(1)
C(022)	1912(3)	5418(2)	-2622(1)	36(1)
C(023)	3169(2)	5244(2)	-1511(1)	30(1)
C(024)	3039(3)	3981(2)	-2459(2)	41(1)
C(025)	10580(4)	1723(2)	-1572(2)	58(1)
N(1A)	2156(3)	2938(2)	1025(2)	53(1)
C(027)	1328(4)	5227(2)	-3311(2)	48(1)
C(028)	8890(3)	3896(2)	-269(2)	33(1)
C(029)	8306(3)	3048(2)	-603(1)	32(1)

C(030)	3632(3)	2301(2)	433(1)	39(1)
C(031)	9387(3)	1889(2)	-1335(2)	47(1)
C(032)	2511(3)	6142(2)	-1579(1)	33(1)
C(033)	1787(3)	2039(2)	912(2)	49(1)
C(035)	2445(4)	3784(2)	-3154(2)	51(1)
C(036)	2531(4)	711(3)	394(2)	57(1)
C(037)	1613(4)	4399(2)	-3568(2)	55(1)
C(038)	1464(5)	248(3)	588(2)	73(1)
C(040)	715(4)	1582(3)	1101(2)	65(1)
C(041)	3247(3)	3137(2)	745(2)	45(1)
C(042)	575(5)	685(3)	926(2)	71(1)
S(1A)	8229(1)	4810(1)	-1852(1)	61(1)
C(1Q)	8585(4)	5762(2)	-1958(2)	53(1)
C(2Q)	6454(5)	4723(4)	-2112(3)	84(1)
O(2E)	5636(3)	2218(2)	-2288(2)	64(1)
O(10)	8750(5)	4178(3)	-2526(3)	122(2)
O(90)	6627(2)	2046(1)	-838(1)	45(1)

Tabela 02- Comprimento (Å) e ângulos (°) de ligação para o complexo **2**. Desvio padrão entre parênteses.

Cd(01)-O(005)	2.2003(18)
Cd(01)-O(1A)#1	2.3318(19)
Cd(01)-N(009)#1	2.364(2)
Cd(01)-N(012)	2.385(2)
Cd(01)-N(010)	2.472(2)
Cd(01)-O(21)	2.624(3)
O(1A)-C(032)	1.237(3)
O(1A)-Cd(01)#1	2.3318(19)
O(20)-C(028)	1.240(3)
O(005)-N(009)	1.321(3)
O(007)-N(010)	1.349(3)
N(008)-C(032)	1.345(3)
N(008)-C(022)	1.403(4)
N(009)-C(023)	1.297(3)
N(009)-Cd(01)#1	2.364(2)
N(010)-C(030)	1.281(4)
N(011)-C(028)	1.350(3)
N(011)-C(019)	1.404(3)
N(012)-C(029)	1.290(3)
N(012)-O(90)	1.330(3)
O(21)-C(041)	1.231(4)
C(016)-C(024)	1.386(4)
C(016)-C(022)	1.402(4)
C(016)-C(023)	1.454(3)
C(017)-C(031)	1.383(4)
C(017)-C(019)	1.403(3)
C(017)-C(029)	1.450(3)
C(018)-C(025)	1.374(5)
C(018)-C(021)	1.396(4)
C(019)-C(021)	1.375(4)
C(020)-C(036)	1.372(5)
C(020)-C(033)	1.402(5)
C(020)-C(030)	1.455(4)
C(022)-C(027)	1.377(4)
C(023)-C(032)	1.484(3)

C(024)-C(035)	1.392(4)
C(025)-C(031)	1.389(4)
N(1A)-C(041)	1.350(4)
N(1A)-C(033)	1.395(5)
C(027)-C(037)	1.385(5)
C(028)-C(029)	1.484(3)
C(030)-C(041)	1.473(4)
C(033)-C(040)	1.382(4)
C(035)-C(037)	1.379(5)
C(036)-C(038)	1.387(5)
C(038)-C(042)	1.376(7)
C(040)-C(042)	1.380(7)
S(1A)-C(1Q)	1.487(3)
S(1A)-C(2Q)	1.745(5)
S(1A)-O(10)	1.780(5)

O(005)-Cd(01)-O(1A)#1	177.95(7)
O(005)-Cd(01)-N(009)#1	106.05(7)
O(1A)#1-Cd(01)-N(009)#1	74.37(7)
O(005)-Cd(01)-N(012)	91.49(7)
O(1A)#1-Cd(01)-N(012)	87.12(7)
N(009)#1-Cd(01)-N(012)	144.59(7)
O(005)-Cd(01)-N(010)	93.06(7)
O(1A)#1-Cd(01)-N(010)	88.15(7)
N(009)#1-Cd(01)-N(010)	129.13(7)
N(012)-Cd(01)-N(010)	78.79(8)
O(005)-Cd(01)-O(21)	88.87(8)
O(1A)#1-Cd(01)-O(21)	93.13(9)
N(009)#1-Cd(01)-O(21)	67.04(7)
N(012)-Cd(01)-O(21)	145.46(7)
N(010)-Cd(01)-O(21)	66.71(8)
C(032)-O(1A)-Cd(01)#1	109.56(16)
N(009)-O(005)-Cd(01)	121.90(14)
C(032)-N(008)-C(022)	111.1(2)
C(023)-N(009)-O(005)	116.8(2)
C(023)-N(009)-Cd(01)#1	111.08(16)
O(005)-N(009)-Cd(01)#1	131.87(15)
C(030)-N(010)-O(007)	115.5(2)

C(030)-N(010)-Cd(01) 118.39(19)
O(007)-N(010)-Cd(01) 126.07(16)
C(028)-N(011)-C(019) 110.6(2)
C(029)-N(012)-O(90) 115.9(2)
C(029)-N(012)-Cd(01) 119.28(17)
O(90)-N(012)-Cd(01) 124.86(16)
C(041)-O(21)-Cd(01) 110.6(2)
C(024)-C(016)-C(022) 119.6(2)
C(024)-C(016)-C(023) 134.6(3)
C(022)-C(016)-C(023) 105.8(2)
C(031)-C(017)-C(019) 119.8(2)
C(031)-C(017)-C(029) 134.6(2)
C(019)-C(017)-C(029) 105.5(2)
C(025)-C(018)-C(021) 121.6(3)
C(021)-C(019)-N(011) 127.6(2)
C(021)-C(019)-C(017) 122.3(2)
N(011)-C(019)-C(017) 110.0(2)
C(036)-C(020)-C(033) 120.4(3)
C(036)-C(020)-C(030) 134.4(3)
C(033)-C(020)-C(030) 105.1(3)
C(019)-C(021)-C(018) 116.7(3)
C(027)-C(022)-C(016) 122.1(3)
C(027)-C(022)-N(008) 128.3(3)
C(016)-C(022)-N(008) 109.6(2)
N(009)-C(023)-C(016) 135.2(2)
N(009)-C(023)-C(032) 118.0(2)
C(016)-C(023)-C(032) 106.8(2)
C(016)-C(024)-C(035) 118.5(3)
C(018)-C(025)-C(031) 121.3(3)
C(041)-N(1A)-C(033) 110.9(3)
C(022)-C(027)-C(037) 117.4(3)
O(20)-C(028)-N(011) 127.3(2)
O(20)-C(028)-C(029) 126.0(2)
N(011)-C(028)-C(029) 106.7(2)
N(012)-C(029)-C(017) 134.5(2)
N(012)-C(029)-C(028) 118.3(2)
C(017)-C(029)-C(028) 107.1(2)
N(010)-C(030)-C(020) 134.7(3)

N(010)-C(030)-C(041)	117.9(3)
C(020)-C(030)-C(041)	107.4(3)
C(017)-C(031)-C(025)	118.2(3)
O(1A)-C(032)-N(008)	126.5(2)
O(1A)-C(032)-C(023)	126.8(2)
N(008)-C(032)-C(023)	106.7(2)
C(040)-C(033)-N(1A)	128.7(4)
C(040)-C(033)-C(020)	121.2(4)
N(1A)-C(033)-C(020)	110.1(3)
C(037)-C(035)-C(024)	120.7(3)
C(020)-C(036)-C(038)	118.6(4)
C(035)-C(037)-C(027)	121.7(3)
C(042)-C(038)-C(036)	120.3(4)
C(042)-C(040)-C(033)	117.1(4)
O(21)-C(041)-N(1A)	127.2(3)
O(21)-C(041)-C(030)	126.3(3)
N(1A)-C(041)-C(030)	106.5(3)
C(038)-C(042)-C(040)	122.3(3)
C(1Q)-S(1A)-C(2Q)	106.8(3)
C(1Q)-S(1A)-O(10)	106.7(2)
C(2Q)-S(1A)-O(10)	100.6(2)

Transformações de simetria para gerar átomos equivalentes:

#1 1-x, 1-y, -z

Tabela 03: Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não-hidrogenóides para o complexo **2**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão $-2\pi^2 [h_2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$. Desvio padrão entre parênteses.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd(01)	34(1)	27(1)	28(1)	-3(1)	3(1)	1(1)
O(1A)	57(1)	29(1)	33(1)	-2(1)	1(1)	6(1)
O(20)	42(1)	32(1)	53(1)	-11(1)	18(1)	-3(1)
O(005)	37(1)	29(1)	32(1)	-1(1)	2(1)	5(1)
O(007)	52(1)	38(1)	49(1)	-5(1)	19(1)	-10(1)
N(008)	49(1)	31(1)	33(1)	2(1)	-2(1)	4(1)
N(009)	30(1)	26(1)	29(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
N(010)	38(1)	37(1)	32(1)	1(1)	6(1)	-7(1)
N(011)	32(1)	31(1)	47(1)	-10(1)	10(1)	-5(1)
N(012)	34(1)	32(1)	34(1)	-5(1)	8(1)	-4(1)
O(21)	65(2)	46(1)	73(2)	-9(1)	34(1)	-16(1)
C(016)	35(1)	33(1)	30(1)	-2(1)	6(1)	-4(1)
C(017)	33(1)	30(1)	41(1)	-4(1)	12(1)	-2(1)
C(018)	45(2)	49(2)	72(2)	-11(2)	30(2)	1(1)
C(019)	33(1)	29(1)	39(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(020)	49(2)	49(2)	35(1)	2(1)	11(1)	-16(1)
C(021)	33(1)	41(1)	54(2)	-3(1)	14(1)	-3(1)
C(022)	41(1)	35(1)	31(1)	2(1)	4(1)	-4(1)
C(023)	32(1)	27(1)	30(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(024)	47(2)	36(1)	39(1)	-6(1)	9(1)	-1(1)
C(025)	59(2)	44(2)	80(2)	-24(2)	36(2)	-7(2)
N(1A)	54(2)	54(2)	58(2)	-5(1)	29(1)	-8(1)
C(027)	59(2)	47(2)	31(1)	2(1)	-3(1)	-7(1)
C(028)	34(1)	29(1)	36(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
C(029)	32(1)	29(1)	34(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
C(030)	41(1)	41(1)	35(1)	1(1)	8(1)	-9(1)
C(031)	48(2)	37(1)	60(2)	-14(1)	22(1)	-8(1)
C(032)	38(1)	30(1)	30(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(033)	49(2)	59(2)	41(2)	-1(1)	15(1)	-17(1)
C(035)	66(2)	46(2)	43(2)	-16(1)	14(2)	-7(1)
C(036)	70(2)	55(2)	49(2)	-7(2)	19(2)	-24(2)

C(037)	71(2)	60(2)	30(1)	-10(1)	5(1)	-14(2)
C(038)	93(3)	67(2)	60(2)	-8(2)	21(2)	-47(2)
C(040)	57(2)	85(3)	57(2)	-2(2)	25(2)	-25(2)
C(041)	46(2)	46(2)	45(2)	1(1)	15(1)	-8(1)
C(042)	73(2)	82(3)	62(2)	-3(2)	24(2)	-44(2)
S(1A)	65(1)	69(1)	50(1)	9(1)	13(1)	-2(1)
C(1Q)	68(2)	44(2)	58(2)	-8(1)	39(2)	-17(2)
C(2Q)	58(2)	110(4)	90(3)	-13(3)	32(2)	-8(2)
O(2E)	71(2)	66(2)	50(2)	-7(1)	1(1)	-3(2)
O(10)	125(4)	119(4)	130(4)	-23(3)	48(3)	6(3)
O(90)	47(1)	42(1)	49(1)	-19(1)	20(1)	-17(1)

ANEXO 2- Artigo “A one-dimensional coordination polymer constructed from isatine-3-oximate and sodium (I)”.

metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

A one-dimensional coordination polymer constructed from isatine-3-oximate and sodium

Bianca Barreto Martins,^a Leandro Bresolin,^a Vanessa Santana Carratu,^{a*} Mariana Boneberger Behm^b and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96201-900 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: vanessa_carratu@yahoo.com.br

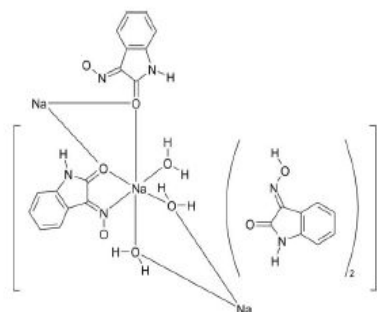
Received 16 April 2011; accepted 13 May 2011

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(C-C) = 0.003$ Å; R factor = 0.049; wR factor = 0.135; data-to-parameter ratio = 18.5.

The reaction of hydroxylamine hydrochloride with isatin in ethanol, catalysed with HCl and neutralized with Na_2CO_3 , yielded the one-dimensional coordination polymer, *catenapoly*[[[aquasodium]-di- μ -aqua-[aquasodium]-bis(μ -2-oxoindoline-2,3-dione 3-oximate)] tetrakis(oxoindoline-2,3-dione 3-oxime)], $[\{\text{Na}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2]_n$. The Na^I atom has a six-coordinate distorted-octahedral environment. Isatine-3-oximate O atoms and water molecules bridge adjacent Na atoms, forming a one-dimensional polymeric structure parallel to [100]. Each isatine-3-oxime dimerizes through $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ interactions and in addition each oxime is linked to a coordination polymer. Thus, coordination polymers are linked by $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ interactions from isatine-3-oxime dimers, building a two-dimensional network parallel to [110].

Related literature

For the pharmacological and biological properties of oxime derivatives, see: Chafeev *et al.* (2008). For the preparation and characterization of some metal complexes of isatine-3-oxime, see: Hudák & Košťuriak (1999).



Experimental

Crystal data

$[\text{Na}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
 $M_r = 544.45$
Triclinic, $P\bar{1}$
 $a = 7.2987$ (3) Å
 $b = 11.9269$ (5) Å
 $c = 15.0756$ (6) Å
 $\alpha = 95.369$ (2)°

$\beta = 102.871$ (2)°
 $\gamma = 102.631$ (2)°
 $V = 1234.36$ (9) Å³
 $Z = 2$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.13$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.74 \times 0.23 \times 0.18$ mm

Data collection

Bruker CCD X8 APEXII diffractometer
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2003)
 $T_{\min} = 0.912$, $T_{\max} = 0.978$

25159 measured reflections
7175 independent reflections
4225 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.029$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$
 $wR(F^2) = 0.135$
 $S = 1.04$
7175 reflections
388 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{\max} = 0.34$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.35$ e Å⁻³

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

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$\text{N21} \cdots \text{H21} \cdots \text{O21}^i$	0.87 (2)	1.97 (2)	2.846 (5)	175 (2)
$\text{O22} \cdots \text{H22} \cdots \text{O12}$	0.94 (2)	1.70 (2)	2.633 (3)	171 (2)
$\text{O22} \cdots \text{H22} \cdots \text{N12}$	0.94 (2)	2.45 (2)	3.226 (4)	140 (2)

Symmetry code: (i) $-x - 1, -y, -z$.

Data collection: SMART (Bruker, 2003); cell refinement: SAINT (Bruker, 2003); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: DIAMOND (Brandenburg, 2006); software used to prepare material for publication: SHELXL97.

We gratefully acknowledge financial support by the CNPq and FAPERGS.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BT5520).

metal-organic compounds

References

- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2003). *SMART, SAINT, SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chafeev, M., Chakka, N., Chowdhury, S., Fraser, R., Fu, J., Hou, D., Hsieh, T., Kamboj, R., Liu, S., Raina, V., Seid Bagherzadeh, M., Sun, J., Sun, S. & Viridov, S. (2008). International Patent Cooperation Treaty. WO2008046083A2.
- Hudák, A. & Košťuriak, A. (1999). *J. Therm. Anal. Cal.* **58**, 579–587.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.