

ESTUDO DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES TIOSSEMICARBAZONAS COM NÍQUEL(II), PALÁDIO(II) E PLATINA(II)

por

Ana Paula Lopes de Melo

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

Orientador: Prof. Dr. Leandro Bresolin

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil.

2024

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa de Tese

ESTUDO DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES TIOSSEMICARBAZONAS COM NÍQUEL(II), PALÁDIO(II) E PLATINA(II).

Elaborada por

Ana Paula Lopes de Melo

Como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química

Comissão Examinadora		
gov.br	Documento assinado digitalmente LEANDRO BRESOLIN Data: 14/02/2024 15:44:31-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br	
Prof. Dr. Leandro Bresolin (FURG)		
(Presidente-Orientador)	
·	Documento assinado digitalmente	
gov.br	FELIPE KESSLER Data: 23/02/2024 09:05:50-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br	
Prof. D	or. Felipe Kessler (FURG)	
	Documento assinado digitalmente	
gov.br	ELIEZER QUADRO ORESTE Data: 15/02/2024 13:57:41-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br	
Prof. Dr. E	liézer Quadro Oreste (FURG)	
	Documento assinado digitalmente	
a a shar	VANESSA CARRATI I GERVINI	
gov.pr	Data: 20/02/2024 12:04:06-0300	
-	Verifique em https://validar.iti.gov.br	
Prof ^a Dr ^a Vanessa Carratu Gervini (FURG)		
	Documento assinado digitalmente	
anth	RENAN LIRA DE FARIAS	
your	Data: 01/02/2024 17:56:04-0300	
	verinque en nups.//valuar.iu.gov.Dl	

Prof. Dr. Renan Lira de Farias (PUCRJ)

Rio Grande, 31 de janeiro de 2024.

Eu dedico este trabalho à Estela Lopes Monteiro, minha filha, o cristal mais belo e único que eu tive a honra de ter recebido do universo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao Prof. Leandro Bresolin e ao Prof. Adriano Bof de Oliveira por todo aprendizado, partilha de seus saberes e principalmente pela maestria e humildade que conduziram meu processo de formação acadêmica. Por onde eu andar e onde eu estiver, terei a honra de levá-los junto comigo através dos seus ensinamentos e exemplo de caráter e de amor à pesquisa e à docência.

Ao Prof. Adriano Bof, nossa gratidão por toda dedicação ímpar ao nosso grupo de pesquisa, agradeço por todo seu apoio e humildade, principalmente por compartilhar teus saberes para que este trabalho pudesse ser finalizado com êxito.

Minha gratidão à Profa. Vanessa Carratu Gervini, pela confiança de sempre e por permitir que eu fizesse do LCSI minha casa de formação e ter estendido esse sentimento aos nossos alunos queridos de iniciação científica que contribuíram em minha formação durante os anos que atuei no espaço do laboratório, saio do espaço físico, mas permaneço de coração e como colaboradora sempre deste lugar de aprendizado.

Minha gratidão e amor aos meus queridos irmãos Rita Lopes de Melo e Alberto Lopes de Melo (In memoriam). Betinho, tu moras no meu coração "forever ever" meu irmão.

Meu agradecimento e carinho aos amigos queridos Thaís e Nickolas que não mediram esforços para me ajudar, por todas as horas dedicadas. Esta vitória também é um pouco de cada um de vocês.

Ao Prof.Dr. Felipe Kessler por sua colaboração ao nosso grupo de pesquisa e em especial a este trabalho, agradeço por todo seu apoio e principalmente por compartilhar teus saberes durante todo meu tempo na EQA.

Ao Prof.Eliézer pela oportunidade e presença neste momento, agradeço por compartilhar teus ensinamentos e por ter me dado a honra de tê-lo junto acompanhando a reta final e importantíssima etapa de conclusão desse trabalho, que como você mesmo sabiamente disse, não termina por aqui. Gratidão pelo teu empenho e disponibilidade de sempre, por compartilhar e acreditar que eu iria conseguir, nos vários momentos em que a exaustão me dominou.

Ao Prof. Renan Lira pela presença e grande oportunidade de momento de partilha de saberes.

Ao grupo de pesquisa do LCSI pela parceria e por me acolherem, meu obrigado a Thaís, Fabrício, Laura, Léo, Bibi, Mayra, Alexandre, vocês fazem parte dessa história.

Em especial, a Thaís Conter e sua família, por confiarem em mim, pelo amor e parceria comigo e Estela. Thaís, minha gratidão por estar ao meu lado e por confiar em mim. Grata por tudo sempre, minha filha e amiga que a ciência me presenteou para o resto da vida.

Aos funcionários do EQA e da FURG, que sempre estiveram dispostos a auxiliar essa pesquisa no nosso trabalho cotidiano. Em especial, a Marli por todo carinho, apoio e amizade.

Agradeço também aos meus colegas queridos de trabalho do IFSC-Campus Urupema e Campus Lages, minha gratidão pela escuta, apoio, força, e envio de energia em vários momentos em que precisei, obrigada pelos abraços silenciosos nos corredores, pelas palavras, risadas e olhares sinceros de apoio de todos que estiveram comigo no ano de 2023. Agradeço também aos meus alunos queridos desses dois campus, que tive a honra de trabalhar e aprender muito com todos vocês.

Em destque, minha eterna gratidão, para minha amiga e irmã Ana Lúcia Estima e família, em especial aos amigos espirituais de nosso Ylê amado.

E por fim, muito obrigada à FURG, ao PPGQTA e ao Professor Leandro, por abrirem esta porta, oportunizando este mundo de aprendizado e conhecimento técnico, autoconhecimento e amadurecimento acadêmico que pude adquirir e viver por todos esses anos. Serei eternamente grata ao Professor Leandro por acreditar em mim e pela parceria ímpar de trabalho que pude ter e tenho a honra de vivenciar ao teu lado.

ESTUDO DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DE LIGANTES TIOSSEMICARBAZONAS COM NÍQUEL(II), PALÁDIO(II) E PLATINA(II)

Autora: Ana Paula Lopes de Melo Orientador: Prof. Dr. Leandro Bresolin

No presente trabalho são apresentadas e discutidas a síntese e o comportamento estrutural de construções moleculares inéditas, constituindo o estudo de uma série de compostos de coordenação com os íons níquel(II), paládio(II) e platina(II) obtidos a partir de ligantes tiossemicarbazonas derivados do 6-Acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralin e ligantes tiossemicarbazonas derivados do *trans*-cinamaldeído. Os compostos foram caracterizados através das técnicas espectroscópicas de infravermelho, espectroscopia do Ultravioleta-visível, difração de raios X em monocristal, análise elementar e espectroscopia de fluorescência sincrônica. Através da análise dos espectros de infravermelho foi confirmada a obtenção dos ligantes pela banda característica correspondente ao estiramento C=N, o que comprovou a síntese efetiva dos compostos tiossemicarbazonas. A análise dos espectros eletrônicos de Ultravioleta-visível, evidenciou presença de comprimentos máximos de absorção relacionados a transições eletrônicas π - π^* e n- π^* , transferência de carga intramolecular atribuídas as insaturações nas moléculas dos ligantes e transferência de carga metal-ligante e d-d nos complexos. Através da técnica de difração de raios X em monocristal obteve-se as estruturas cristalinas moleculares do ligante AHTN-MTSC e dos complexos AHTN-MTSC-Pd(II) e CINAM-FTSC-Pd(II). O ligante AHTN-MTSC é estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares, N-H...S, em um sistema monoclínico e grupo espacial P21/c. O complexo AHTN-MTSC-Pd(II) pertence a um sistema triclínico e grupo espacial P-1, com ligantes tiossemicarbazonas atuando de forma quelante do tipo $k^2 N^2 S$ -doador em geometria molecular quadrática-planar distorcida e moléculas do complexo conectadas via N-H···S, formando dímeros centrossimétricos com arranjo de motivo $R_2^2(8)$. O complexo CINAM-FTSC-Pd(II), cristaliza em um sistema monoclínico e grupo espacial $P2_{1/c}$ e geometria quadrática-planar levemente distorcida com a formação de um ambiente de coordenação macrocíclico com as ligações de hidrogênio em relação ao centro metálico Pd(II). Quando avaliado o comportamento da emissão de fluorescência, todos os ligantes são fluorescentes e frente aos íons metálicos todos os complexos exibem um comportamento de supressão da fluorescência. A supressão da emissão de fluorescência nos complexos pôde ser explicada através do Efeito CHEQ (do inglês Chelation Enhancement Queching Effect). Esse trabalho contribui para o estudo da química de coordenação dos ligantes tiossemicarbazonas derivados de compostos carbonilados frente a íons metálicos com configuração eletrônica d^8 , com destaque ao modo quelante bidentado formador de anéis pentagonais.

Palavras-chave: tiossemicarbazonas, complexos de níquel, paládio, platina, quelante "NS- doador"

STUDY OF THE COORDINATION CHEMISTRY OF THIOSEMICARBAZONE LIGANDS WITH NICKEL(II), PALLADIUM(II) AND PLATINUM(II)

Author: Ana Paula Lopes de Melo Advisor: Prof. Dr. Leandro Bresolin

This present paper work aims to discuss and present the synthesis and structural behavior of unprecedented molecular constructions, constituting the study of a series of coordination compounds with nickel(II), palladium(II) and platinum(II) ions obtained from thiosemicarbazone ligands derivatives of 6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin and thiosemicarbazone ligands derived from *trans*-cinnamaldehyde. The compounds were characterized using spectroscopic techniques, ultraviolet-visible, single crystal X-ray diffraction, elemental analysis, and fluorescence spectroscopy. Through the analysis of infrared spectra, the results obtained from the ligands were confirmed by the characteristic band corresponding to the C=N stretching, which proves the effective synthesis of the thiosemicarbazone compounds. The analysis of electronic spectra showed the presence of maximum absorption lengths related to π - π * and n- π * electronic transitions, intramolecular charge transfer attributed to unsaturation in the ligand molecules and metalligand charge transfer and d-d in the complexes. Therefore, using X-ray diffraction technique, the molecular crystalline structures of the AHTN-MTSC ligand and the AHTN-MTSC-Pd(II) and CINAM-FTSC-Pd(II) complexes were obtained. The AHTN-MTSC ligand is stabilized by intermolecular hydrogen bonds N-H···S, in a monoclinic system and space group $P_{2_1/c}$. The AHTN-MTSC-Pd(II) complex belongs to a triclinic system and space group P⁻¹, with thiosemicarbazone ligands acting as a chelator k2N2S-donor type in a slightly distorted planar square geometry and complex molecules connected via $N - H \cdots S$, forming centrosymmetric dimers with graph-set motif $R^2_2(8)$. The CINAM-FTSC-Pd(II) complex crystallizes in a monoclinic system and $P2_{1/c}$ space group and slightly distorted planar square geometry with the formation of a macrocyclic coordination environment with hydrogen bonds in relation to the Pd(II) metal center. When evaluating the behavior of fluorescence emission, all ligands are fluorescent and relating to metal ions, all complexes exhibit fluorescence quenching behavior. The suppression of fluorescence emission in the complexes could be explained through the CHEQ Effect (Chelation Enhancement Queching Effect). This work contributes to the study of the coordination chemistry of thiosemicarbazone ligands derived from carbonyl compounds against metal ions with d^8 electronic configuration, with emphasis on the bidentate chelating mode that forms pentagonal rings.

Keywords: thiosemicarbazones, nickel complexes, palladium, platinum, "NS-donor" chelator.

Rio Grande, January 31st, 2024.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química geral das tiossemicarbazonas4
Figura 2- Estrutura química das tiossemicarbazidas a) TSC b) MTSC c) FTSC6
Figura 3- Estrutura química geral do AHTN7
Figura 4- Estrutura química geral do <i>trans</i> -cinamaldeído7
Figura 5 - Composição estrutural geral das tiossemicarbazonas8
Figura 6 - Representação dos possíveis isômeros formados na obtenção das tiossemicarbazonas9
Figura 7- Modo de coordenação do tipo quelante bidentado das tiossemicarbazonas10
Figura 8 - Representação das formas tautoméricas dos compostos tiossemicarbazonas12
Figura 9- Comprimentos de ligação de tiossemicarbazonas em Ângstron (Â)12
Figura 10- Estrutura molecular do composto tiossemicarbazona N-fenil-2-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-
lideno)hidrazinecarboiioamide, com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade e ligações
de hidrogênio intramoleculares indicadas em linha tracejada14
Figura 11- Estrutura cristalina molecular do composto com ligações de hidrogênio intermolecular e
intramoleculares indicadas em linhas tracejadas (<i>Código de simetria: (i) - x + 1, -y, -z + 1</i>)15
Figura 12 - Estrutura do composto com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade15
Figura 13- Empacotamento com dímeros moleculares interações N—H…S mostrados em linhas tracejadas
(átomos de H não envolvidos na ligação foram omitidos)16
Figura 14 - Representação da estrutura cristalina/molecular do complexo com elipsóides térmicos em um
nível de 50% de probabilidade17
Figura 15 - Estrutura cristalina/molecular de um complexo mononuclear de Ni ²⁺ com ligante 4- fenil-1-(3-
fenilallilidene)tiossemicarbazida18
Figura 16- Diagramas de empacotamento na cela unitária para o ligante 4-fenil-1-(3-fenilallilidene)
tiossemicarbazida precursor do complexo de níquel, ao longo do eixo a18
Figura 17- Diagrama de empacotamento na cela unitária para o complexo de níquel, ao longo do eixo
b19
Figura 18 - Estrutura cristalina/molecular de um complexo mononuclear de paládio(II)20
Figura 19 - Estrutura cristalina molecular de um complexo de platina(II)
Figura 20- Diagrama de empacotamento na cela unitária para o complexo de platina, ao longo do eixo a
em formato zigzag21
Figura 21 - Espectro obtido na região do infravermelho da cetona e reagente carbonilado AHTN
Figura 22 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC39
Figura 23 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-TSC40
Figura 24 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-FTSC41
Figura 25 - Espectro obtido na região do infravermelho do reagente carbonilado trans-cinamaldeído
(CINAM)42
Figura 26 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona derivado do CINAM-

MTSC
Figura 27 - Espectro obtido na região do infravermelho do composto tiossemicarbazona derivado do
CINAM-FTSC
Figura 28 -Espectros obtido na região do infravermelho para: (a) complexo de níquel(II) e (b) complexo
de paládio(II) derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-TSC45
Figura 29 - Espectros obtido na região do infravermelho para: (a) complexo de níquel(II) e (b) complexo
de paládio(II) derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC47
Figura 30 - Espectros obtido na região do infravermelho para: (a) complexo de níquel(II) e (b) complexo
de paládio(II) derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-FTSC49
Figura 31 - Espectroscopia na região do infravermelho para o complexo CINAM-MTSC de Pt(II)51
Figura 32 - Espectroscopia na região do infravermelho para o complexo CINAM-FTSC de Pd(II) e
Pt(II)
Figura 33 - Estrutura química do ligante AHTN-TSC 59
Figura 34 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-TSC nos comprimentos de
onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-
600nm e 600-800nm
Figura 35 - Estrutura química do ligante AHTN-MTSC
Figura 36- Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-MTSC nos comprimentos de
onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-
600nm e 600-800nm
Figura 37 - Estrutura química do ligante AHTN-FTSC
Figura 38 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-FTSC nos comprimentos de
onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-
600nm e 600-800nm
Figura 39 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-MTSC nos comprimentos de
onda de excitação e de emissão em a) 400-500nm e 500-800nm b) 500-600nm e 600-
800nm
Figura 40 - Estrutura química do ligante CINAM-MTSC
Figura 41 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-FTSC nos comprimentos de
onda de excitação e de emissão em a) 400-500nm e 500-800nm b) 500-600nm e 600-
800nm
Figura 42 - Estrutura química do ligante CINAM-FTSC
Figura 43 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-TSC (a) e seus complexos de
paládio(II) (b) e níquel(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-
800nm
Figura 44 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-TSC e seus complexos de paládio(II)
e níquel(II)

Figura 45 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-MTSC (a) e seus complexos
de paládio(II) (b) e níquel(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 300-400nm e
400-800nm
Figura 46 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-MTSC e seus complexos de
paládio(II) e níquel(II)
Figura 47 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-FTSC (a) e seus complexos de
paládio(II) (b) e níquel(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-
800nm
Figura 48 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-FTSC e seus complexos de
paládio(II) e níquel(II)
Figura 49 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-MTSC (a) e seu complexo de
platina(II) (b) comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm76
Figura 50 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante CINAM-MTSC e seu complexo de
platina(II), comprimento de onda máximo de excitação fixado em 418 nm77
Figura 51 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-FTSC (a) e seus complexos
de paládio(II) (b) e platina(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 500-600nm e
600-800nm
Figura 52 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante CINAM-MTSC e seus complexos de
paládio(II) e platina(II), no comprimento de onda máximo de excitação fixado em 513 nm
Figura 53 – Estrutura química do composto AHTN-MTSC (a) e sua projeção cristalina/molecular (b) com
elipsoides térmicas com um nível de probabilidade de 50%, mostrando a rotulagem dos átomos e os
elipsóides de deslocamento desenhados no nível de probabilidade de 40%. Átomos desordenados são
desenhados com 40% de transparência e rotulados como C9A, C10A e C18A para o isômero (R) e C9B,
C10B e C18B para o isómero (S)81
Figura 54 - Representação gráfica das interações intermoleculares de H…S para o composto do título
visualizado ao longo de [010]. As interações são desenhadas como linhas tracejadas e conectam as
moléculas ao longo [100] com arranjo de motivo C(4), formando um polímero ligado a hidrogênio 1D.
Átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência. [Códigos de simetria: (i) x+1, y, z; (ii)
<i>x-1, y, z.]</i>
Figura 55 - Seção do empacotamento cristalino do composto. Para maior clareza, apenas os isómeros (R)
são desenhados. O arranjo das moléculas mostra um arranjo de motivo em zigue-zague ou espinha de peixe
quando visto ao longo [100]85
Figura 56 - Duas vistas laterais (a) e (b) em imagens separadas da representação gráfica da superfície de
Hirshfeld (d _{norm}) para o isômero (R) do composto. A superfície é desenhada com transparência e
simplificada para maior clareza. As regiões com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em
magenta

Figura 57 - O gráfico de impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o isômero (R) do

composto do título mostrando (a) $H \cdots H$, (b) $H \cdots S/S \cdots H$, (c) $H \cdots C/C \cdots H e$ (d) $H \cdots N/N \cdots H$ contatos em detalhe (pontos ciano). As contribuições das interações para a coesão do cristal são 75,8, 11,5, 8,3 e 4,4%, respectivamente. Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são as distâncias internas e externas mais próximas de **Figura 58** - Vistas lateral da representação gráfica da superfície de Hirshfeld (d_{norm}) para o isômero (S) do composto. A superfície é desenhada com transparência e simplificada para maior clareza. As regiões com **Figura 59** - O gráfico de impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o isômero (S) do composto do título mostrando o (a) $H \cdots H$, (b) $H \cdots S/S \cdots H$, (c) $H \cdots C/C \cdots H$ e (d) $H \cdots N/N \cdots H$ contatos em detalhe (pontos ciano). As contribuições das interações para a coesão do cristal são 76,0, 11,4, 8,2 e 4,4%, respectivamente. Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são as distâncias internas e externas mais Figura 60 - Complexo de paládio(II) derivado do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC (a) e a esturtura molecular do composto do título, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de probabilidade de 40%. Átomos desordenados estão desenhados com 40% de transparência (b)......90 Figura 61 - Estrutura molecular do composto do título, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de 40% de probabilidade para o primeiro ligante (L1), o centro metálico (PdII) e a molécula de solvato (etanol). Os átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência e rotulados como C9A, C10A, 16A e C18A para o isómero (R) e C9B, C10B, 16B e C18B para o isómero (S). A figura é simplificada para maior clareza......93 Figura 62 - Estrutura molecular do composto do título, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de 40% de probabilidade para o segundo ligante (L2) e o centro metálico (PdII). Os átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência e rotulados como C29A, C30A, 37A e C38A para o isómero (S) e C29B, C30B, 37B e C38B para o isómero (R). A figura é simplificada para maior clareza......94 Figura 63 - Representação gráfica da ligação de hidrogênio dentro da unidade assimétrica do composto. A ligação de hidrogênio intramolecular $H24C\cdots S1$ é desenhada como linhas tracejadas, formando um anel de motivo S(6), de modo que um tipo de ambiente de coordenação macrocíclica pode ser sugerido para o centro metálico. A ligação de hidrogênio intermolecular H2...O1, também desenhada como linhas tracejadas, conecta o composto de coordenação com a molécula de solvato (etanol)......96 Figura 64 - Representação gráfica da esfera de coordenação do complexo e da interação intramolecular anagóstica H…Pd. A molécula de solvato é omitida e a figura é simplificada para maior clareza......97 Figura 65 - Representação gráfica das interações intermoleculares H…S para o complexo, formando um arranjo de motivo $R^2_2(8)$ em conjunto de gráficos e ligando as moléculas em dímeros centrossimétricos. A molécula de solvato é omitida e a figura é simplificada para maior clareza. [Código de simetria: (i) -x+2, -

Figura 66 - Seção da estrutura cristalina do complexo visualizada ao longo de [100]. As interações intermoleculares H···O e H···S são desenhadas como linhas tracejadas e ligam os compostos de coordenação em fitas monoperiódicas com ligações de hidrogênio ao longo de [011].....101 Figura 67 - Representação gráfica das interações intermoleculares H…O e H…S para o complexo (desenhado como linhas tracejadas). Duas moléculas de solvato atuam como pontes conectando dois complexos em dímeros centrossimétricos. A figura é simplificada para maior clareza. [Código de simetria: **Figura 68** - Representação gráfica da superfície de Hirshfeld (d_{norm}) para o complexo. A superfície é desenhada com transparência e as regiões com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em magenta. A figura é simplificada para maior clareza......103 Figura 69 - O gráfico de impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o complexo mostrando os contatos intermoleculares em detalhes (pontos ciano) e apenas átomos com maior S.O.F. foram considerados para esta avaliação. As principais contribuições para a coesão do cristal são (a) H…H = 81.6%, (b) H···C/C···H = 6.5%, (c) H···N/N···H = 5.2% e (d) H···S/S···H = 5.0%. Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são as distâncias internas e externas mais próximas de determinados pontos na superfície Figura 70 - A estrutura molecular do complexo, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de probabilidade de 40%......107 Figura 71 - Interações intramoleculares de hidrogênio do composto C-H···S e C-H···N (linhas tracejadas), formando anéis de arranjo de motivos S(5) e S(6).....108 Figura 72 - Seção da estrutura cristalina do complexo vista ao longo do eixo b, mostrando as interações N—H···S (linhas tracejadas), formando anéis do motivo do conjunto de gráficos $R^2_2(8)$ e ligando as moléculas ao longo do eixo c. [*Códigos de simetria:* (i) x, -y+1/2, z+1/2; (ii) x, -y+1/2, z-1/2.].....109 Figura 73 - Duas vistas laterais (a) e (b) da representação gráfica da superfície de Hirshfeld (d_{norm}) para o complexo. A superfície é desenhada com transparência e simplificada para maior clareza. As regiões de superfície com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em magenta......110 Figura 74 - O gráfico da impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o complexo mostrando (a) $H \cdots H$, (b) $H \cdots C/C \cdots H$, (c) $H \cdots S/S \cdots H e$ (d) Contatos $H \cdots N/N \cdots H$ em detalhes (pontos ciano). As contribuições das interações para a coesão do cristal são de 45,3, 28,0, 8,0 e 7,4%,

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos reagentes utilizados
Tabela 2 - Faixas de comprimentos de onda de excitação e de emissão com seus códigos de filtros
correspondentes
Tabela 3 - Imagem e cor dos ligantes derivados do AHTN e CINAM
Tabela 4 - Imagem e cor dos complexos derivados do AHTN e CINAM
Tabela 5 - Resultados preliminares da síntese e caracterização dos ligantes Tiossemicarbazonas e seus
complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II)
Tabela 6 - Comparação dos estiramentos para o ligante AHTN-TSC e seus complexos de níquel(II) e
paládio(II)
Tabela 7 - Comparação dos estiramentos para o ligante AHTN-MTSC e seus complexos de níquel(II) e
paládio(II)
Tabela 8 - Comparação dos estiramentos para o ligante AHTN-FTSC e seus complexos de níquel(II) e
paládio(II)
Tabela 9 – Comparação dos estiramentos para o ligante CINAM-MTSC e seu complexo de platina(II)51
Tabela 10 – Comparação dos estiramentos para o ligante CINAM-FTSC e seus complexos de paládio(II)
e platina(II)
Tabela 11 - Dados de ultravioleta-visível dos ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN e
CINAM
Tabela 12 - Dados de ultravioleta-visível dos complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II) da série de
ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN e CINAM
Tabela 13 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante
tiossemicarbazona AHTN-MTSC
Tabela 14 - Interações de hidrogênio (Å) para o ligante (shelx)
Tabela 15 - Dados do cristal, da coleta e do refinamento da estrutura do composto
Tabela 16 - Interações de hidrogênio (Å) (shelx)
Tabela 17- Os desvios máximos do plano médio através dos anéis alifáticos e os respectivos r.m.s. desvios
dos átomos selecionados para o complexo (Å)98
Tabela 18 - Ângulos de torção selecionados para comparação com compostos da literatura (°)
Tabela 19 - Comprimentos de ligação para as entidades N-N-C-S nas formas de ligante neutro, não
coordenado e aniônico de derivados de tiosemicarbazona (Å)99
Tabela 20 - Dados do cristal, da coleta e do refinamento da estrutura do composto106
Tabela 21 - Interações de hidrogênio (Å) (shelx)
Tabela 22 - Comprimentos de ligação para a porção do ligante N-N-C-S no cinamaldeído-4-
feniltiosemicarbazona como molécula neutra e como ligante aniônico (Å)109

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Método de obtenção das tiossemicarbazidas através do ácido tiocarbamoiltioglicólico e hidrato
de hidrazina5
Esquema 2- Reação de obtenção das tiossemicarbazonas
Esquema 3- Esquema da reação de síntese e obtenção da série de compostos tiossemicarbazonas derivados
do AHTN26
Esquema 4 - Esquema da reação de síntese e obtenção dos compostos tiossemicarbazonas derivados do
CINAM
Esquema 5- Esquema geral da série de complexos de Ni(II) e Pd(II) derivados dos ligantes AHTN-TSC,
AHTN-MTSC e AHTN-FTSC, com suas propostas de estruturas moleculares
Esquema 6 - Esquema da reação de síntese e obtenção dos complexos de paládio(II) e platina(II) com
ligantes tiossemicarbazonas derivados do CINAM

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ESQUEMAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Tiossemicarbazidas	4
3.2. Compostos carbonilados	6
3.2.1. AHTN	6
3.2.2.CINAM	7
3.3. Tiossemicarbazonas	8
3.3.1. Características gerais: Quimiodiversidade dos compostos tiossemicarbazonas	11
3.3.2. Aspectos estruturais	11
3.4. A química de coordenação dos íons metálicos Ni ²⁺ , Pd ²⁺ e Pt ²⁺	13
3.4.1. Estruturas cristalinas de compostos tiossemicarbazonas	13
3.4.2. Estruturas cristalinas de complexos derivados de compostos tiossemicarbazonas	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1. Reagentes	22
4.2. Determinação do ponto de fusão	23
4.3. Análise elementar (CHN)	23
4.4. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	23
4.5. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)	23
4.6. Espectroscopia de Fluorescência Sincrônica	24
4.7. Difração de raios X em monocristal	24
4.8. Análise de superfície de Hirshfeld	25
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	25
5.1. Síntese de ligantes	25

5.1.1. Ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN
5.1.2. Ligantes tiossemicarbazonas derivados do CINAM
5.2. Síntese de complexos
5.2.1.Síntese dos complexos de níquel(II) e paládio(II) com ligantes derivados do AHTN28
5.2.2. Síntese dos complexos de paládio(II) e platina(II) com ligantes derivados do CINAM
6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS
6.1. Caracterização espectroscónica na região do infravermelho para os ligantes
tiossemicarbazonas
6.1.1. Ligantes derivados do Fixolide (AHTN)
6.1.2.Ligantes derivados do trans-cinamaldeído (CINAM)
6.2. Espectroscopia na região do infravermelho para os complexos de níquel(II) e paládio(II)
derivados dos ligantes do Fixolide (AHTN)
6.3. Espectroscopia na região do infravermelho para os complexos de paládio(II) e platina(II)
derivados dos ligantes CINAM
6.4. Resultados da caracterização por Espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos ligantes
tiossemicarbazonas derivados do Fixolide (AHTN) e do trans-cinamaldeído
(CINAM)
6.5. Resultados da caracterização por espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos complexos
de níquel(II), paládio(II) e platina(II) derivados dos ligantes tiossemicarbazonas AHTN e
CINAM
6.6. Resultados da Espectroscopia de fluorescência sincrônica
6.6.1. Resultados da análise Espectroscópica de fluorescência sincrônica para ligantes tiossemicarbazonas
derivado do AHTN e CINAM58
6.6.2. Resultados da Espectroscópica de fluorescência sincrônica para os complexos com os íons níquel(II),
paládio(II) e platina(II)
6.7. Análise de Difração de raios X em monocristal para o composto AHTN-MTSC80
6.8. Análise de Difração de raios X em monocristal para o complexo AHTN-MTSC- Pd(II)90
6.9. Análise de Difração de raios X em monocristal para o complexo CINAM-FTSC- Pd(II)105
7. MANEJO DE RESÍDUOS113
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS
9. PERSPECTIVAS FUTURAS
10.TRABALHOS ACADÊMICOS GERADOS NO PERÍODO116
10.1. Trabalhos gerados a partir dos resultados desta tese 116
10.2. Participação em trabalhos de outros grupos de pesquisa 117

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICE A – Imagens dos sistemas das reações das sínteses dos ligantes e complexos	127
APÊNDICE B – Espectros obtidos na região do infravermelho	129
APÊNDICE C - Espectros obtidos por espectroscopia na região do ultravioleta-visível	130
APÊNDICE D - Espectros complementares 3D de fluorescência sincrônica	137
ANEXO A	148

1. INTRODUÇÃO

As tiossemicarbazonas pertencem a uma classe de compostos orgânicos nitrogenados, conhecidas por sua contribuição na descoberta de compostos inéditos e úteis para uma ampla gama de áreas de estudo, incluindo química de coordenação, química bioinorgânica, farmacologia e ciência de materiais (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005; PRAJAPATI; PATEL, 2019; CUNHA; SANTOS; SILVA, 2011). O que torna a química dessas moléculas interdisciplinar, desempenhando um importante papel com comprovada eficiência e reconhecimento mundial, apresentando um leque de possibilidades de aplicação tecnológica em outras áreas de estudo, devido a diversidade estrutural e dinâmica conferida a esses compostos.

Compostos derivados das tiossemicarbazonas são capazes de atuar como candidatos a novas entidades quimicamente bioativas, por apresentarem um amplo e diversificado perfil farmacológico, por exemplo, apresentando propriedades antiviral (BANERJEE *et al.*, 2011), antibacteriana (SOUZA, M. R. P. *et al.*, 2018), antifúngicas (BAJAJ; BUCHANAN; GRAPPERHAUS, 2021), antitumorais (FARIAS *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2019; (SIQUEIRA *et al.*, 2019) e anti-inflamatórias (KANSO *et al.*, 2021). Além disso, possuem metodologias de obtenção com rotas sintéticas fáceis, seguras, econômicas, seguindo princípios da química verde (SPIRO; STIGLIANI, 2009).

A eficiência das tiossemicarbazonas como inibidores orgânicos de corrosão, tem sido uma alternativa promissora na área de resistência e desenvolvimento de materiais. Esses inibidores são geralmente depositados na superfície do metal produzindo uma película, que reduz ou evita o contato com o meio corrosivo, por exemplo, através de aplicação de camada de proteção para o aço carbono AISI 1020. A eficiência destes compostos contra a corrosão está fortemente ligada a sua capacidade quelante, sendo atribuída à presença de nitrogênio e enxofre em suas estruturas, gerando maior poder de inibição quando em comparação com compostos contendo apenas um desses elementos, aumentando assim sua capacidade de formar complexos com o metal (GOULART *et al.*, 2013).

Dentro do contexto da Química Inorgânica, as tiossemicarbazonas são estudadas e se tornaram uma importante classe de ligantes versáteis do tipo Quelante "*N*,*S*-doador" por possuírem grande capacidade de complexar diferentes íons metálicos em função da presença dos átomos doadores de elétrons, duros como nitrogênio e macios como enxofre em sua composição química, que fazem com que tenham uma grande capacidade doadora de pares de elétrons (ABOU-MELHA; FARUK, 2008).

Essa característica lhes confere uma melhor tendência de coordenação, frente a uma ampla variedade de íons metálicos (PRAJAPATI; PATEL, 2019). Com a preferência por complexar metais de configuração eletrônica d^8 , tais como níquel(II) (ácido de Lewis intermediário), paládio(II) e platina(II) (ácidos de Lewis macios), formando números de coordenação 4 e 6 (LOBANA *et al.* 2009; FARIAS *et al.*, 2009; CATHERINE E. HOUSECROFT., 2013).

Por estas razões, esses compostos e seus complexos metálicos têm sido objeto de estudo nas últimas décadas, resultado de sua notável capacidade quelante, que determina de forma direta sua importância e aporte para o desenvolvimento e progresso da química de coordenação (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005; (LOBANA *et al.* 2009; FARIAS *et al.*, 2009).

Os compostos de coordenação derivados das tiossemicarbazonas também apresentam aplicações em diagnóstico por imagem médica (DILWORTH & HUETING, 2012; PARRILHA *et al.*, 2022). Dessa forma a procura por novos compostos de coordenação para diferentes aplicabilidades tem sido nas últimas décadas uma das linhas de pesquisa mais interessantes a serem investigadas na área da Química Inorgânica.

Diante do exposto este trabalho tem a intenção de demonstrar através da síntese, elucidação e caracterização estrutural de construções moleculares inéditas que, as tiossemicarbazonas se mostram uma opção de pesquisa vantajosa e cobiçada. Por esta razão torna-se relevante os estudos acerca do conhecimento de suas propriedades físico-químicas e estruturais a fim de descrever aqui resultados inéditos desta classe de moléculas e trazer olhares para o seu potencial através da riqueza de sua quimiodiversidade estrutural e sua contribuição para a química de coordenação.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como propósito a síntese e a caracterização estrutural de moléculas inéditas da classe tiossemicarbazonas, derivadas de compostos carbonilados e seus complexos de íons metálicos níquel(II), paládio(II) e platina(II).

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar ligantes tiossemicarbazonas derivados dos seguintes compostos carbonilados, a cetona 6-Acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralin (AHTN) e o aldeído *trans*-cinamaldeído (CINAM), utilizando a tiossemicarbazida, a 4metil-3-tiossemicarbazida e a 4-feniltiossemicarbazida;
- Realizar reações de complexação com os ligantes sintetizados a fim de se obter complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II), contribuindo para química de coordenação desses íons;
- Caracterizar os ligantes e complexos através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e análise elementar;
- Caracterizar os monocristais obtidos empregando a análise por difração de raios X em monocristal, a fim de conhecer sua estrutura cristalina e discutir a potencialidade dos compostos obtidos;
- 5. Avaliar o potencial dos compostos investigados quanto às suas propriedades luminescentes através da espectroscopia de fluorescência sincrônica.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Tiossemicarbazidas

Os compostos tiossemicarbazonas são obtidos através da reação de síntese entre compostos carbonilados e substâncias conhecidas como tiossemicarbazidas. As tiossemicarbazidas pertencem a uma pequena classe de moléculas orgânicas, também nomeadas como hidrazinacarbotioamidas ou *N*-aminotioureia. São compostos sintéticos e muito versáteis, com grande aplicabilidade em diversas reações, podendo ser úteis tanto como moléculas de partida como também intermediários em rotas de síntese orgânica, tais como, de heterocíclicos como tiodiazol, tiazol, 1,2,4-triazina, 4-tiazolidinonas, estruturas presentes em sua grande maioria dos fármacos (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005). A Figura 1 ilustra a estrutura química geral das tiossemicarbazidas, onde é basicamente composta por carbono, nitrogênio e enxofre.

Figura 1- Estrutura química geral das tiossemicarbazidas.



R-R4= H, grupos alquila ou arila Fonte: Elaborada pela autora.

As tiossemicarbazidas são comercialmente obtidas ou previamente preparadas utilizando o reagente precursor hidrato de hidrazina, o seu processo de produção envolve principalmente as moléculas hidrazina e isotiocianatos, onde o hidrato de hidrazina reage com isotiocianatos. Porém, o processo de produção pode ocorrer de outras maneiras como, reações entre hidrazina e ácidos tiocarbamoiltioglicólicos reações entre hidrazina e ditiocarbamatos, e reações envolvendo hidrazina, dissulfeto de carbono em presença de aminas primárias ou azidas (DUFFY, *et al.*, 2002; TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005; PANDEY *et al.*, 1999).

Entre os processos de obtenção, a reação com ácido tiocarbamoiltioglicólicos é um método que fornece uma rota propícia quando se pretende obter tiossemicarbazidas substituídas na posição N-4 com grupos que não são encontrados comercialmente. A reação ocorre em meio alcalino, sob refluxo, contendo ácido tiocarbamoiltioglicólico e hidrato de

hidrazina. Estes reagem para formar a tiossemicarbazida, liberando o ácido tioglicólico (BHARTI, *et al.*, 2002; TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005) de acordo com o Esquema 1 abaixo.

Esquema 1- Método de obtenção das tiossemicarbazidas através do ácido tiocarbamoiltioglicólico e hidrato de hidrazina.



R1-R2= H, grupos alquila ou arila Fonte: Elaborada pela autora, adaptado de (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005).

A literatura relata o crescente estudo das moléculas tiossemicarbazidas através do seu uso como reagente de partida no desenvolvimento e planejamento de compostos biologicamente ativos, apresentando perfil farmacodinâmico e farmacocinético elucidados, contribuindo de forma substancial em avanços terapêuticos, mas principalmente contribuindo na descoberta de moléculas inéditas com ação farmacológica ou apresentando toxicidade aprimorada (UDY, A.; JA, ROBERTS., 2013; MEIBOHM B.; DERENDORF H., 1997) como é o caso de seu uso na obtenção dos compostos tiossemicarbazonas.

São moléculas capazes de, a partir de modificações estruturais, gerar novos e potenciais compostos com diferentes propriedades. As variações estruturais são decorrentes de substituições de grupos alquila ou arila ligados aos átomos de nitrogênio, N-1 e N-4 (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005). As tiossemicarbazidas já foram descritas como agentes antifúngicos, antitumorais, antibacterianos, anticoagulantes e antituberculostáticos, tais compostos já foram relatados também apresentando atividade anticorrosiva, atribuída à sua capacidade quelante, uma vez que inibidores de corrosão dessa classe de compostos atuam via adsorção na superfície metálica (MUSA *et al.*,2011; ARAB *et al.*, 2008).

Diante do exposto as tiossemicarbazidas fazem parte do presente trabalho como reagentes de partida, atuando devido a sua natureza nucleofílica na obtenção de novos ligantes tiossemicarbazonas. A Figura 2 ilustra as estruturas químicas das tiossemicarbazidas evidenciando os pares de elétrons livres presentes nos átomos de nitrogênio, assim como, o principal sítio ativo presente em cada estrutura molecular, responsável pelo ataque nucleofílico na obtenção dos compostos tiossemicarbazonas.



Figura 2- Estrutura química das tiossemicarbazidas a) TSC b) MTSC c) FTSC.

Fonte: Elaborada pela autora.

Nesse contexto, as tiossemicarbazidas são estruturas químicas que estão entre compostos que satisfazem critérios necessários para o interesse e desenvolvimento de novos ligantes tiossemicarbazonas, como apresentar, baixo custo de síntese, são reagentes químicos de fácil estocagem, não necessitam armazenagem especial e não são sensíveis a luz (CUNHA; SANTOS; SILVA, 2011; TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005).

3.2. Compostos carbonilados

3.2.1 AHTN

O 6-Acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralina ou AHTN (Figura 3) é um composto orgânico da classe das acetofenonas, sua estrutura cristalina molecular foi determinada no ano de 1990 por Ridder e colaboradores, comercialmente é conhecida por Fixolide[®], Tonalide ou AHTN (RIDDER; GOUBITZ; SCHENK, 1990). As acetofenonas possuem interessantes propriedades químicas e grande aplicabilidade tecnológica. O composto AHTN apresenta algumas características químicas, tais como, possui um importante e promissor sítio reativo molecular, o grupo carbonílico apresenta grupos cromóforos. Além disso, é comercialmente acessível, o que o torna diante destes atributos, uma cetona versátil (RIDDER; GOUBITZ; SCHENK, 1990; CAREY *et al.*, 2007).



Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.2. CINAM

O cinamaldeído (3-fenil-2-propenal ou aldeído cinâmico) é um composto orgânico de fórmula molecular C₉H₈O, de ocorrência natural majoritária na forma *trans*-cinamaldeído. É o principal componente ativo do óleo essencial de canela, presente em aproximadamente 70% do óleo obtido da espécie do gênero *cinnamomum zeylanicum* (GUTZEIT, H.; LUDWIG-MULLER, J., 2014).

A sua estrutura química é composta por um anel aromático ligado a um aldeído insaturado, possui um sistema de conjugação que se estende por toda a molécula, e também possui um importante e promissor sítio reativo molecular, o grupamento carbonílico conforme ilustra a Figura 4.





Centro Eletrofílico Fonte: Elaborada pela autora.

Os aldeídos cinâmicos também são muitas vezes classificados como sendo pertencentes a classe dos fenilpropanóides, por serem além de encontrados no reino vegetal também sintetizados em organismos vegetais. Além disso, têm demonstrado propriedades antivirais, antibacterianas, antioxidante, antifúngicas e controle dos níveis de açúcar no sangue (BABU; PRABUSEENIVASAN; IGNACIMUTHU, 2007; JAKHETIA *et al.*, 2010).

3.2. Tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas são compostos imínicos considerados como bases de Schiff, em razão da presença da ligação azometina em sua estrutura, podem ser obtidas por reação de condensação quimiosseletiva entre uma tiossemicarbazida e um aldeído ou uma cetona, em meio alcoólico e catálise mediada por ácido, de acordo com o Esquema 2 e sendo relatada pela primeira vez em 1902 por Freund e Schander (FREUND, M.; SCHANDER, A., 1902).

A Figura 5 ilustra a estrutura química geral das tiossemicarbazonas, onde sua composição possibilita a formação de uma variedade estrutural de derivados através da modificação dos grupos substituintes R à R₃, o que torna essa classe de compostos uma opção vantajosa e cobiçada.



Esquema 2- Reação de obtenção das tiossemicarbazonas.

aldeído ou cetona

tiossemicarbazida

tiossemicarbazona

R-R1,R2,R3= H, grupos alquila ou arila Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5 - Composição estrutural geral das tiossemicarbazonas.



R-R1,R2,R3= H, grupos alquila ou arila Fonte: Elaborada pela autora.

O mecanismo de síntese orgânica de obtenção das tiossemicarbazonas pode ser compreendido através da reação onde a tiossemicarbazida reage de forma equimolar com aldeídos ou cetonas, em meio alcoólico com quantidades catalíticas de ácido e submetido a refluxo. Conhecido pela literatura por ser um método que apresenta altos rendimentos e

quimiosseletividade. Além de ser uma metodologia que apresenta uma rota sintética de fácil aquisição, segura e econômica. E que embora seja uma metodologia bastante antiga segue alguns dos princípios da Química Verde (SPIRO; STIGLIANI, 2009) no que tange os quesitos de obediência da economia de átomos e redução de riscos ao meio ambiente ao obter água como subproduto.

O seu mecanismo de obtenção tem início com a protonação do oxigênio do composto carbonilado, gerando o intermediário íon oxônio, seguida por um ataque nucleofílico do nitrogênio (N-1) da tiossemicarbazida para formar o intermediário hemiaminal protonado. Através de prototropismo a hidroxila do hemiaminal gera o intermediário que após uma perda de molécula de água e neutralização do meio, ocorre então a formação da tiossemicarbazona (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005). Através do mecanismo de obtenção das tiossemicarbazonas, pode-se observar que dois isômeros são obtidos nessa reação de condensação quimiosseletiva (Figura 6).

Figura 6 - Representação dos possíveis isômeros formados na obtenção das tiossemicarbazonas.



R-R4 = H, grupos alquila ou arila Fonte: Elaborada pela autora.

Em função do potencial de sua composição química e diversidade estrutural atingida, as tiossemicarbazonas têm sido alvo de pesquisas há muitas décadas, contribuindo com a química de coordenação ao atuarem como ligantes de alta capacidade complexante frente a diferentes centros metálicos. O principal motivo que justifica essa excelente propriedade quelante está pontualmente ligado a presença dos átomos de nitrogênio e enxofre em configurações do tipo sp^2 conferindo à molécula uma configuração eletrônica que permite a

sua coordenação com metais de transição. Formando estruturas com anéis quelatos pentagonais e os elegendo a uma classe de ligantes do tipo quelantes "*N*,*S*-doadores" (Figura 7), (LOBANA *et al.* 2009; FARIAS *et al.*, 2009; CATHERINE E. HOUSECROFT., 2013; MBUGUA *et al.*, 2020).

Figura 7- Modo de coordenação do tipo quelante bidentado das tiossemicarbazonas.



R-R1= H, grupos alquila ou arila Fonte: Elaborada pela autora.

São de fato, compostos de incontestável interesse científico, grandes alvos de pesquisa e estudos, por serem reconhecidas na literatura como estruturas privilegiadas, ou seja, podem ser consideradas blocos de construção molecular utilizadas no planejamento e síntese de fármacos, como estratégia para obtenção e otimização de moléculas com atividades farmacológicas direcionadas. Esses núcleos são assim denominados, por terem diversas atividades biológicas já comprovadas e associadas à sua estrutura principal registradas na literatura (POLANSKI *et al.*, 2012).

Uma das áreas mais investigadas das tiossemicarbazonas está relacionada com sua comprovada atividade antitumoral, a literatura ainda destaca e exibe resultados promissores em relação aos efeitos antibacteriano (SOUZA, M. R. P. *et al.*, 2018; HAMEED *et al*, 2015; KANG *et al*, 2011), propriedades antiviral (BANERJEE *et al.*, 2011), antibacteriana incluindo a atividade anti-Mycobacterium tuberculosis (anti-MTB) (PAVAN, F. R., *et al.*, 2010), leucemia (PERONDI, D. M., *et al.*, 2019), anti-agente covid (ASHRAF, A., *et al.*, 2022). E todas estas associadas à capacidade quelante das tiossemicarbazonas (RAKHI; SHELLY, 2011).

Por estas e outras características que serão destacadas no próximo capítulo, esses compostos e seus complexos metálicos têm desempenhado papel contribuidor no progresso e inovação relacionados ao campo da química de coordenação, resultado de sua notável capacidade quelante, o que determina de forma direta sua importância e aporte para o desenvolvimento de novas e potenciais moléculas.

3.3.1. Características gerais: Quimiodiversidade dos compostos tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas, em função de sua composição química, apresentam estruturalmente aspectos importantes que justificam afirmar que são compostos que possuem uma quimiodiversidade estrutural dinâmica de interesse notável, tais como:

- presença de átomos doadores de elétrons, duros como nitrogênio e moles como enxofre em sua composição química (PEARSON & SONGSTAD, 1967), uma característica chave que os leva a comportar-se no modo de coordenação doador "quelante *N-S*" (LOBANA *et al.*, 2009).

- a presença de diferentes grupos que completam a valência dos átomos de carbono e nitrogênio na ligação da porção azometina;

 possíveis substituições na posição N-4 que oportuniza atividades biológicas diversificadas para essa classe de compostos, além de expandir uma gama de outras aplicabilidades tecnológicas;

- presença de diferentes constituintes precursores aldeídos e/ou cetonas em sua estrutura, responsáveis por ampliar a deslocalização eletrônica já presente e assim consolidar a sua já conhecida capacidade quelante, importante para estudos em compostos de coordenação.

3.3.2. Aspectos estruturais

O arranjo estrutural das tiossemicarbazonas é dependente de fatores estéricos, sendo aproximadamente planar.Quando o átomo N-4 não se apresenta substituído a sua conformação mais estável é atingida, permitindo ao átomo de enxofre que ocupe a posição anti em relação ao nitrogênio N-1, desta forma uma ligação de hidrogênio intramolecular estabilizará essa conformação. A predominância pela conformação sin se deve quando há substituintes para o átomo N-4, o que gera um aumento de volume em uma direção oposta ao N-1 e por consequência alívio da tensão angular na estrutura (LOBANA T. S. *et al.*, 2009; BERALDO H. *et al*, 2004).

Ligações duplas e átomos com pares de elétrons não ligantes presentes nas tiossemicarbazonas produz um sistema de ressonância eletrônica, gerando uma deslocalização de elétrons ao longo da cadeia principal. Por esta razão pode ocorrer a formação e coexistência de estruturas em equilíbrio tautomérico tiona e tiol em solução (Figura 8) e possíveis interferências nos comprimentos das ligações. Por estas razões dentro do contexto da Química Inorgânica, as tiossemicarbazonas são muito estudadas por possuírem grande capacidade de complexar íons metálicos tanto na forma neutra como em sua forma aniônica. A formação de um ânion monovalente ocorre devido à acidez do nitrogênio N-2, que quando na forma desprotonada provoca a deslocalização de carga ao longo da cadeia (SINGH, *et al.*,2023; LOBANA *et al.* 2009; MBUGUA *et al.*, 2020).



Figura 8 - Representação das formas tautoméricas dos compostos tiossemicarbazonas.

R-R3= H, grupos alquila ou arila Fonte: (SINGH, *et al.*, 2023)

A influência nos comprimentos das ligações presentes nos compostos tiossemicarbazonas (Figura 9) devido a extensa deslocalização eletrônica dos elétrons π ao longo da cadeia dos compostos, pode ser ampliada quando há grupos aromáticos ligados ao carbono imínico. Pode-se observar que o fragmento N-C-N apresenta um comprimento de ligação muito próximo ao observado para as duplas ligações (C=C, 1,201–1,246 Å), enquanto na ligação C-S (1,685 Å) ocorre exatamente o inverso, indicando que o átomo de enxofre permite um maior envolvimento das duas ligações C-N na deslocalização dos elétrons π (CASAS, 2000).

A análise e o estudo dos comprimentos das ligações auxiliam na elucidação de estruturas inéditas obtidas dos compostos tiossemicarbazonas (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005).





Fonte: (adaptado de TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005).

Uma outra propriedade de grande importância da química estrutural das tiossemicarbazonas e de seus complexos está diretamente relacionada com a formação de

ligações de hidrogênio, que podem ser intramoleculares e intermoleculares. As ligações intermoleculares envolvem átomos de moléculas diferentes e permitem a formação de cadeias em formato uni, bi ou tridimensionais. (GOSWAMI, *et al.*, 2024). Apresentando uma grande variedade de propriedades biológicas, que podem estar ligadas à flexibilidade e similaridade de suas estruturas com vários sistemas biológicos, o átomo de nitrogênio da porção imina (C=N-) pode formar ligações de hidrogênio a centros ativos de constituintes celulares, formando dímeros (SINGH, *et al.*, 2023).

Diante do exposto acima, a razão de sua potencialidade está ligada ao aspecto estrutural com a presença de nitrogênio e enxofre, como átmos doadores de elétrons, que adotam uma configuração do tipo sp^2 , que lhes confere configurações eletrônicas que permitem a coordenação com diferentes metais de transição (CUNHA. S., 2011).

3.4. A química de coordenação dos íons metálicos Ni²⁺, Pd²⁺ e Pt²⁺

Nesta parte da revisão bibliográfica está posta uma breve descrição através de um compilado e/ou apanhado de estruturas químicas cristalinas moleculares que serão utilizadas como referenciais da literatura, no intuito de corroborar com a elucidação do comportamento estrutural espectroscópico dos compostos sintetizados e também caracterizados por difração de raios X em monocristal, se dará ênfase em alguns dos principais parâmetros estruturais, tais como, ângulos e comprimentos de ligação, ligações de hidrogênio dos tipos intermolecular e intramolecular, modos de coordenação e geometria de compostos.

Reitero ainda aqui, que um dos fatores mais importantes dos compostos derivados das tiossemicarbazonas tem sido a sua contribuição para a química de coordenação. O motivo fundamenta-se na informação consolidada ao longo de décadas, o fragmento N—N(H)— (C=S) por ser facilmente desprotonado, dando origem a uma intensa região com deslocalização eletrônica sobre a porção N— N—C—S, permitindo a estes compostos estabelecer ligação com diferentes centros metálicos e apresentar uma diversidade de modos de coordenação. De acordo com Lobana e colaboradores, os complexos com ligante tiossemicarbazona na forma aniônica são mais comuns devido à densidade de carga e à geometria adotada pelo ligante (LOBANA *et al.*, 2009).

3.4.1. Estruturas cristalinas de compostos tiossemicarbazonas

A Figura 10 ilustra um composto tiossemicarbazona obtido por Oliveira e colaboradores em 2014 (OLIVEIRA, *et al.*, 2014). A estrutura cristalina/molecular apresentou um sistema cristalino monoclínico, do tipo $P2_1/n$. A molécula adotou uma

configuração *trans* em relação aos átomos em torno da ligação N2-N1 do grupo azometínico. É também observado que os ângulos diedros entre os dois anéis aromáticos é de $36,49(06)^{\circ}$, indicando que a molécula não é plana. Devido a uma ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo os átomos N—H…N (Figura 10), pode ser observada uma conformação cis sobre a ligação N1–C1. As moléculas estão interligadas através de pares centrossimétricos de N—H…S, formando dímeros (Figura 11).

Figura 10- Estrutura molecular do composto tiossemicarbazona N-Phenyl- 2-(1,2,3,4tetrahydronaphthalen-1-lidene)hydrazinecarbothioamide, com as elipsóides térmicas representadas a nível de 50% de probabilidade e ligações de hidrogênio intramoleculares indicadas em linha tracejada.



Fonte: (OLIVEIRA, et al., 2014)





Fonte: (OLIVEIRA, et al., 2014)

Krishna e colaboradores obtiveram em 2012 a estrutura cristalina do composto (2E)-N-Metil-2-[(2E)-3-fenilprop-2-en-1-ilidene]hidrazinacarbotioamida (Figura 12), também presente e utilizado como molécula precursora na síntese e caracterização do complexo de platina(II) descrito no presente estudo desta tese. A estrutura cristalina obtida apresentou sistema cristalino monoclínico. Os ângulos diedrais entre o anel aromático e o plano da porção da tiossemicarbazida tem valor de 9,64(3)° indicando uma molécula plana. As moléculas são interligadas pelas ligações de hidrogênio intermoleculares N—H···S (Figura 13), formando dímeros centrossimétricos em uma associação cíclica com motivo R^{2}_{2} (8). A conformação molecular é estabilizada por ligações intramoleculares N3—H···N1 e C11— H···S1 em S(5) (KRISHNA *et al.*, 2012).





Fonte: (KRISHNA et al., 2012)



Figura 13- Empacotamento com dímeros moleculares interações N—H…S mostrados em linhas tracejadas (átomos de H não envolvidos na ligação foram omitidos).

Fonte: (KRISHNA et al., 2012)

3.4.2. Estruturas cristalinas de complexos derivados de compostos tiossemicarbazonas

No ano de 2014, Oliveira e colaboradores obtiveram uma estrutura cristalina/molecular de um complexo mononuclear de Ni²⁺ a partir da reação de complexação do ligante 4hidroxi-3-metoxibenzaldeído-4-feniltiosemicarbazona e acetato de níquel(II), onde o íon níquel apresenta número de coordenação 4, conforme é representado na Figura 14 (OLIVEIRA, *et al.*, 2014).

Este complexo apresentou uma geometria molecular quadrática-planar levemente distorcida, característica típica para spin baixo e campo forte, configuração eletrônica d^8 com efeito Jahn-Teller e ligante atuando de forma quelante bidentada "*N*,*S*"- doador. Os ângulos de ligação da esfera de coordenação foram N3-Ni1-S1 84,58°, N3'- Ni1-S1' 95,42°, que confirmaram a distorção da geometria quadrática-planar.

Figura 14 - Representação da estrutura cristalina/molecular do complexo com elipsóides térmicos em um nível de 50% de probabilidade.



Fonte: (OLIVEIRA, et al., 2014)

No ano de 2014, Song e colaboradores obtiveram uma estrutura cristalina/molecular de um complexo mononuclear de Ni²⁺ a partir da reação de complexação com ligante 4-fenil-1-(3-phenilallilidene)tiossemicarbazida , onde o íon níquel apresenta número de coordenação 4, conforme é representado na Figura 15 (SONG, *et al.*, 2014). Onde o centro metálico é coordenado por duas moléculas desprotonadas do ligante atuando de forma quelante bidentada "*N*,*S*"-doador, apresentando uma geometria quadrática-planar levemente distorcida e com o íon níquel(II) localizado no centro de inversão, confirmada pelos seguintes ângulos de ligação da esfera de coordenação foram N3-Ni1-S1 85,5°, N3'- Ni1-S1' 94,5°, que confirmaram a distorção da geometria quadrática-planar. De acordo com a Figura 16 há ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular ao longo do eixo a.

As figuras 16 e 17 ilustram diagramas de empacotamento na cela unitária para o complexo e seu ligante, ao longo do eixo a para ligante e ao longo do eixo b para o complexo, ambas interações estabilizam as estruturas moleculares.



Figura 15. Estrutura cristalina/molecular de um complexo mononuclear de Ni²⁺ com ligante 4fenil-1-(3-fenilallilidene)tiossemicarbazida.

Fonte: (SONG, et al., 2014).

Figura 16- Diagramas de empacotamento na cela unitária para o ligante 4- fenil-1-(3- fenilallilidene)tiossemicarbazida precursor do complexo de níquel, ao longo do eixo a.



Fonte: (SONG, et al., 2014)

Figura 17 - Diagrama de empacotamento na cela unitária para o complexo de níquel, ao longo do eixo b.



Fonte: (SONG, et al., 2014).

Rocha e colaboradores em 2019, obtiveram uma estrutura cristalina/molecular (Figura 18) de um complexo mononuclear de Pd^{2+} a partir da reação de complexação com ligante derivado do cinamaldeído, tendo sua esfera de coordenação NC=4 completa com uma molécula de trifenilfosfina e um contra íon iodeto. O ligante tiossemicarbazona atua de forma quelante bidentado "*N*,*S* doador", formando um anel quelato pentagonal e o íon Pd^{2+} está inserido em uma geometria quadrática-planar levemente distorcida. Ainda é possível observar nessa unidade assimétrica a metade da molécula de clorofórmio como solvato (ROCHA, *et al.*, 2019).


Figura 18 - Estrutura cristalina/molecular de um complexo mononuclear de paládio(II).

Fonte: (ROCHA, et al., 2019).

A Figura 19, ilustra a estrutura cristalina molecular de um complexo de platina(II), obtido por Ali e colaboradores em 2014, o composto apresentou uma geometria quadráticaplanar levemente distorcida, e um plano basal ocupado pelos átomos S(1), S(1A), N(2) e N(2A) da porção da tiossemicarbazona em posição cis. O complexo apresentou ângulos de ligação S(1)–Pt(1)–N(2) 82.46(7)°, S(1)–Pt(1)– S(1A) 95.71(3)°, S(1)–Pt(1)–N(2A) 174.46(6)°, S(1A)– Pt1–N2 174.46(6)°, N(2)–Pt(1)–N(2A) 99.84(10)°, S(1A)– Pt(1)–N(2A) 82.46(7)°, e comprimentos das ligações entre Pt(1)–S(1) 2.2537(8) Å, Pt(1)–N(2) 2.039(3) Å, Pt(1)–S(1A) 2.2537(8) Å e Pt1–N(2A) 2.039(3) Å. As moléculas no cristal estão conectadas através ligações intermoleculares N-H...O no eixo c formando um formato zigzag, conforme mostra a Figura 20 (ALI, *et al.*, 2014).





Fonte: (ALI, et al., 2014).

Figura 20 - Diagrama de empacotamento na cela unitária para o complexo de platina, ao longo do eixo a em formato zigzag.



Fonte: (ALI, et al., 2014).

A partir dos dados cristalográficos das estruturas acima que foram elucidadas, pode-se observar que os ligantes e complexos podem apresentar diferentes arquiteturas supramoleculares se observadas e baseadas no ponto de vista de suas ligações de hidrogênio.

Em relação às geometrias, os números de coordenação 6 (geometria octaédrica) e 4 (geometrias tetraédrica e quadrática-planar) são bastante comuns na química de coordenação. A geometria quadrática-planar não é tão comum como a tetraédrica, mas é muito importante e característica de certos íons metálicos com configuração eletrônica *d*⁸, como Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I), Au(III). O Ni(II) e Cu(II) também dão origem a bastante complexos com a geometria quadrática planar, mas para outros elementos centrais é relativamente rara (DIAS, A.R., 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização desse trabalho estão descritos na Tabela 1 e foram obtidos comercialmente e de qualidade técnica ou P.A e/ou purificados conforme procedimentos usuais de laboratório.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
Tiossemicarbazida (TSC)	CH ₅ N ₃ S	Sigma Aldrich, Brasil
4-metil-3-tiossemicarbazida (MTSC)	$C_2H_7N_3S$	Sigma Aldrich, Brasil
4-feniltiossemicarbazida (FTSC)	$C_7H_9N_3S$	Sigma Aldrich, Brasil
Acetil-1,1,2,4,4,7- hexametiltetralin	C ₁₈ H ₂₆ O	Sigma Aldrich, Brasil
Acetado de níquel(II)	C ₄ H ₆ NiO ₄	Sigma Aldrich, Brasil
Cloreto de paládio(II)	PdCl ₂	Sigma Aldrich, Brasil
Cloreto de platina(II)	PtCl ₂	Sigma Aldrich, Brasil
Ácido clorídrico P.A	HCl	Syntec, Brasil
Hidróxido de potássio P.A	КОН	Vetec, Brasil
Sódio metálico	Na	Sigma Aldrich, Brasil
Brometo de potássio	KBr	Syntec, Brasil
Álcool etílico P.A A.C.S	C2H5OH	Syntec, Brasil
Álcool metílico P.A A.C.S	CH ₃ OH	Syntec, Brasil
Acetonitrila P.A A.C.S	CH ₃ CN	Syntec, Brasil

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2. Determinação do ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão dos compostos obtidos e apresentados nesse estudo teve como objetivo principal estabelecer um parâmetro de diferenciação entre as temperaturas de fusão dos reagentes de partida e a temperatura de fusão das moléculas de caráter inédito que foram sintetizadas.

Para a determinação do ponto de fusão dos compostos sintetizados utilizou- se o equipamento Fisatom 430D que mede de 0°C a 300°C, localizado na Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI).

4.3. Análise elementar (CHN)

Os resultados que serão descritos nesse trabalho referente às análises elementares dos compostos sintetizados foram obtidas em um equipamento analisador elementar, modelo Perkin Elmer 2400 series II. Foi utilizado o método de Pregl-Dumas, onde as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica (Central analítica do IQ-USP). O equipamento encontra-se localizado no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo.

4.4. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho descritas no presente estudo, assim como obtenção dos espectros moleculares vibracionais foram realizadas através de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Shimadzu-IR PRESTIGE-21, utilizando a técnica de refletância difusa e utilizando como padrão brometo de potássio (KBr). A leitura de todas as amostras dos ligantes e complexos foi executada em estado sólido e foi efetuado no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com 42 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ no modo transmitância.

O equipamento encontra-se localizado na Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e os dados obtidos foram tratados utilizando os softwares Shimadzu IR Solution, e OriginPro 8.0.

4.5. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)

As medidas de absorção molecular dos ligantes e seus respectivos compostos de coordenação através de espectros na região do ultravioleta visível que serão apresentados

neste trabalho foram obtidos em um instrumento Shimadzu modelo UV-2550, utilizando cubeta de vidro com caminho óptico de 1cm sendo efetuadas leituras na região de 200 a 800 nm aplicando o método de diluição em solução alcoólica, utilizando etanol como solvente, em temperatura ambiente de acordo com a solubilidade dos produtos.

Esse equipamento encontra-se disponível na Escola de Química e Alimentos da FURG (EQA). Os dados obtidos foram tratados utilizando os softwares Shimadzu, e OriginPro 8.

4.6. Espectroscopia de Fluorescência Sincrônica

A Espectroscopia de Fluorescência sincrônica dos ligantes e seus respectivos complexos foi realizada com o emprego de Espectrofluorímetro Shimadzu RF6000, com módulo de análise de sólidos. Esse equipamento encontra-se disponível na Escola de Química e Alimentos da FURG (EQA). Os espectros foram obtidos no modo de fluorescência sincrônica. A Tabela 2 mostra os filtros que foram utilizados para cada faixa de comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}), comprimentos de onda de emissão (λ_{em}), ambos em nm.

 Tabela 2: Faixas de comprimentos de onda de excitação e de emissão com seus códigos de filtros correspondentes.

Filtro	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{em}(nm)$
IHU310	300-400	400-800
O-56	400-500	500-800
R-60	500-600	600-800

Fonte: Elaborada pela autora.

4.7. Difração de raios X em monocristal

A análise de Difração de raios X em monocristal do ligante e dos complexos foram realizadas em um difratômetro Bruker Apex III (APEX, 2010); e programas APEX3 (BRUKER, 2015), SAINT (BRUKER, 2015), com detector de área CCD pertencente ao departamento de Química da Universidade de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos e refinamento em F2, usando os programas SHELXT 2014/5 (SHELDRICK, 2015a), SHELXL2018/3(SHELDRICK,2015b) e os gráficos das estruturas cristalinas/moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND (BRANDENBURG, 2006) e todos os átomos de hidrogênio foram localizados através de parâmetros geométricos e através do mapa de densidade eletrônica de Fourier .

4.8. Análise de superfície de Hirshfeld

Para o mapeamento e análise das superfícies de Hirshfeld, foi utilizado o programa Crystal Explorer (WOLFF *et al.*, 2012), *WinGX* (FARRUGIA, 2012). O programa aplicou, para o cálculo das superfícies, dados do arquivo ".cif" (*crystallographic information file*) *publCIF* (WESTRIP, 2010) & *enCIFer* (ALLEN *et al.*, 2004), gerados no refinamento dos dados cristalográficos das estruturas.

5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1. Síntese de ligantes

Neste capítulo estão apresentadas a metodologia de cinco ligantes tiossemicarbazonas, onde três são compostos inéditos derivados da cetona 6-Acetil-1,1,2,4,4,7- hexametiltetralin (AHTN) e dois derivados do aldeído *trans*-cinamaldeído (CINAM). Os ligantes derivados do CINAM já foram relatados na literatura (KRISHNA *et al.*,2014), inclusive devido a sua notável capacidade quelante frente a diferentes íons metálicos, esses ligantes têm sido explorado dentro de nosso grupo de pesquisa. Além disso, todos os ligantes aqui descritos foram utilizados para obter a série de compostos de coordenação que compõem o presente trabalho. Os materiais de partida estavam disponíveis comercialmente e foram manipulados sem necessidade de purificação adicional. Foi utilizada metodologia adaptada da literatura (FREUND, M.; SCHANDER, A., 1902), no qual utilizou para esse tipo de reação de condensação ácido clorídrico (HCl) como catalisador e etanol como solvente.

5.1.1. Ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN

Os ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN foram sintetizados através da reação de condensação quimiosseletiva e equimolar entre o reagente eletrofílico, a cetona AHTN(3,8mmol) e as tiossemicarbazidas, a tiossemicarbazida, metil-tiossemicarbazida e a fenil-tiossemicarbazida(3,8mmol) que atuaram como reagentes nucleofílicos. Foi utilizado 40 mL de etanol como solvente e o meio reacional foi catalisado por gotas de ácido clorídrico concentrado (HCl conc.), o sistema foi submetido à agitação e refluxo durante um período de 8-10 horas. A mistura reacional foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 72 horas, obteve-se após esse período precipitados de aspecto cristalino, os mesmos foram isolados mediante filtração a vácuo com pressão reduzida. Ensaios de cristalização foram realizados com etanol. De forma exitosa, obtiveram-se monocristais aptos para serem analisados pela técnica de difração de raios X em monocristal e para posterior uso como reagente precursor nas reações de complexação.

Esquema 3- Esquema geral da síntese e obtenção da série de compostos tiossemicarbazonas derivados do AHTN.



Se, **R**= H, Ligante AHTN-TSC - **Cor:** branco e aspecto cristalino Se, **R**= radical orgânico metila, Ligante AHTN-MTSC - **Cor:** branco e aspecto cristalino Se, **R**= radical orgânico fenila, Ligante AHTN-FTSC - **Cor:** bege e aspecto cristalino Fonte: Elaborada pela autora.

5.1.2. Ligantes tiossemicarbazonas derivados do CINAM

Os ligantes derivados do *trans*-cinamaldeído (CINAM) foram sintetizados conforme metodologia descrita a seguir e Esquema 4. A síntese foi realizada a partir de uma reação equimolar entre cada tiossemicarbazida (4mmol) e o composto carbonilado *trans*-cinamaldeído (4mmol), sendo solubilizado com 40 mL de etanol e gotas de (HCl conc.), como catalisador, mantida em refluxo durante 8 h. Após o resfriamento, produtos sólidos e cristalinos foram obtidos e submetidos a ensaios de cristalização com os solventes metanol e etanol, precipitados cristalinos foram obtidos (Tabela 3) aptos a serem utilizados para posterior reações de complexação.

Esquema 4 - Esquema da reação de síntese e obtenção dos compostos tiossemicarbazonas derivados do CINAM.



Se, **R**= radical orgânico metila, Ligante CINAM-MTSC - **Cor:** amarelo e aspecto cristalino Se, **R**= radical orgânico fenila, Ligante CINAM-FTSC - **Cor:** laranja claro e aspecto cristalino Fonte: Elaborada pela autora.

Nome do ligante	Imagem
AHTN-TSC	
AHTN-MTSC	
AHTN-FTSC	
CINAM-MTSC	
CINAM-FTSC	

 Tabela 3 - Imagem dos ligantes derivados do AHTN e CINAM.

Fonte: Elaborada pela autora.

5.2. Síntese de complexos

5.2.1. Síntese dos complexos de níquel(II) e paládio(II) com ligantes derivados do AHTN

As sínteses dos complexos de níquel(II) e paládio(II) (Esquema 5), foram obtida através de reação na proporção molar 2:1 entre os ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN (4mmol) e os sais dos íons metálicos níquel(II) e paládio(II) (2mmol) (Tabela 1), utilizando o volume de 40mL de solvente etanol e desprotonado com sódio metálico (Na°), sob agitação durante 8-12h, em temperatura ambiente. Após filtração simples e obtenção dos produtos formados, foi realizado ensaios de cristalização com etanol e acetonitrila, que, após evaporação lenta, observou-se a formação de cristais aptos a difração de raios X para o complexo AHTN-MTSC-Pd(II) e formação de pó cristalino para os demais complexos conforme Tabela 4.

Esquema 5- Esquema geral da série de complexos de Ni(II) e Pd(II) derivados dos ligantes AHTN-TSC, AHTN-MTSC e AHTN-FTSC, com suas propostas de estruturas moleculares.



Se, **R**= H, Ligante AHTN-TSC Se, **R**= radical orgânico metila, Ligante AHTN-MTSC Se, **R**= radical orgânico fenila, Ligante AHTN-FTSC Onde, **M**= Ni²⁺ e Pd²⁺ Fonte: Elaborada pela autora.

5.2.2. Síntese dos complexos de paládio(II) e platina(II) com ligantes derivados do CINAM

A síntese dos complexos de paládio(II) e platina(II) (Esquema 6), foi realizada através da reação de estequiometria 2:1 entre os ligante tiossemicarbazonas derivado do CINAM (4mmol) previamente desprotonados com sódio metálico (Na°), e os sais dos respectivos íons metálicos (2mmol), utilizando 40 mL de etanol como solvente, sob agitação durante 12h. Após filtração simples e obtenção dos produtos formados, foi realizado ensaios de cristalização com etanol e acetonitrila, após evaporação lenta, observou-se a formação de cristais aptos a difração de raios X em monocristal para o complexo CINAM-FTSC- Pd(II) e formação de pó cristalino para os demais complexos conforme Tabela 4.

Esquema 6 - Esquema da reação de síntese e obtenção dos complexos de paládio(II) e platina(II) com ligantes tiossemicarbazona derivados do CINAM.



Se, \mathbf{R} = radical orgânico metila, Ligante CINAM-MTSC Se, \mathbf{R} = radical orgânico fenila, Ligante CINAM-FTSC Onde, \mathbf{M} = Pd²⁺ e/ou Pt²⁺ Fonte: Elaborada pela autora.

Nome do complexo	Imagem
AHTN-TSC-Ni(II)	
AHTN-TSC-Pd(II)	
AHTN-MTSC-Ni(II)	
AHTN-MTSC-Pd(II)	
AHTN-FTSC-Ni(II)	
AHTN-FTSC-Pd(II)	
CINAM-MTSC-Pt(II)	200
CINAM-FTSC-Pd(II)	
CINAM-FTSC-Pt(II)	

 Tabela 4 - Imagem dos complexos derivados do AHTN e CINAM.

Fonte: Elaborada pela autora.

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Resultados preliminares da caracterização dos ligantes Tiossemicarbazonas e seus complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II): rendimento, ponto de fusão e análise elementar.

As sínteses dos ligantes foram realizadas com base em reações de adição nucleofílica a carbonila tendo como reagente nucleofilo moléculas de tiossemicarbazidas com relação estequiométrica 1:1. Para o cálculo do rendimento de reação utilizou-se o reagente carbonilado como referência.

Para as reações de complexação utilizou-se uma estequiometria 1:2 com a prévia desprotonação do ligante com sódio metálico. A escolha dessa relação estequiométrica se deve ao fato que os íons metálicos apresentam estado de oxidação +2 e os ligantes tiossemicarbazonas quando desprotonados geram íons com apenas uma carga negativa e atuam como ligantes quelantes bidentados. Os íons Ni ²⁺, Pd ²⁺ e Pt ²⁺ adotam geralmente o número de coordenção 4 gerando complexos com geometria molecular quadrática-planar.

O ponto de fusão é o primeiro ensaio de caracterização tanto dos ligantes como dos complexos, além de ser o primeiro indício de modificação molecular.

A analise elementar informa a composição centesimal das moléculas e informa o grau de pureza das mesmas.

A Tabela 5 tem como propósito informar resultados iniciais da síntese dos ligantes e complexos que foram obtidos para o cumprimento dos objetivos geral e específicos deste trabalho.

Estrutura Molecular do Composto	Rendimento da Reação e identificação	Análise Elementar CHN	Ponto de Fusão
N-NH NH2	60% AHTN-TSC	Valores Calculados C= 68,83% H= 8,82% N= 12,67% Valores Experimentais C= 68,29% H= 8,83% N= 12,90%	220 °C
N NH H CH ₃	68% AHTN-MTSC	Valores Calculados C= 69,52% H= 9,04% N= 12,16% Valores Experimentais C= 69,71% H= 9,10% N= 12,05%	175 °C
S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	55% AHTN-FTSC	Valores Calculados C= 73,66% H= 8,16 % N= 10,31% Valores Experimentais C= 73,64% H= 8,15% N= 10,32%	190 °C
H H CH3	77% CINAM-MTSC	Valores Calculados C= 60,24% H= 5,97% N= 19,16% Valores Experimentais C= 60,20% H= 5,92% N= 19,21 %	175 °C

 Tabela 5 - Resultados preliminares da síntese e caracterização dos ligantes Tiossemicarbazonas e seus complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II).

Estrutura Molecular do Composto	Rendimento da Reação e identificacão	Análise Elementar CHN%	Ponto de Fusão
	64% CINAM-FTSC	Valores Calculados C= 68,30% H= 5,37% N= 14,93% Valores Experimentais C= 68,57% H= 5,14% N= 14,91%	180 °C
	48% AHTN-TSC-Ni(II)	Valores Calculados C= 63,41% H= 7,84% N= 11,64% Valores Experimentais C= 62,65% H= 7,04% N= 11,18%	245 °C

Estrutura Molecular do Composto	Rendimento da Reação e identificação	Análise Elementar CHN%	Ponto de Fusão
H ₂ N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	48% AHTN-TSC-Pd(II)	Valores Calculados C= 59,50% H= 7,35% N= 10,95% Valores Experimentais C= 58,86% H= 6,62% N= 10,00%	255 °C
H_{3C}	51% AHTN-MTSC-Ni(II)	Valores Calculados C= 64,25% H= 8,09% N= 11,24% Valores Experimentais C= 62,65% H= 8,07% N= 11,18%	228 °C

Estrutura Molecular do Composto	Rendimento da Reação e identificação	Análise Elementar CHN%	Ponto de Fusão
HN HN HN HN HN CHISC NH NH NH NH NH NH NH HJC	40% AHTN-MTSC-Pd(II)	Valores Calculados C= 60,40% H= 7,60% N= 10,56% Valores Experimentais C= 61,79% H= 5,54% N= 7,93%	252 °C
	41% AHTN-FTSC-Ni(II). C2H6O		226 °C

Estrutura Molecular do Composto	Rendimento da Reação e identificação	Análise Elementar CHN%	Ponto de Fusão
HN C S NH	49% AHTN-FTSC-Pd(II). C₂H₀O		248 °C
H ₃ C N CH ₃ H ₁ C S N CH ₃ H ₁ C S N N CH ₃	54% CINAM-MTSC-Pt(II)	Valores Calculados C= 41,83% H= 3,83% N= 13,30% Valores Experimentais C= 41,16% H= 3,80% N= 13,27%	268 °C

Estrutura Molecular do Composto	Rendimento da Reação e identificação	Análise Elementar CHN%	Ponto de Fusão
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	59% CINAM-FTSC-Pd(II)	Valores Calculados C= 57,61% H= 4,23% N= 12,60% Valores Experimentais C= 56,69% H= 4,01% N= 11,95%	270 °C
N C S NH	61% CINAM-FTSC-Pt(II)	Valores Calculados C= 50,85% H= 3,73% N= 11,12% Valores Experimentais C= 49,20% H= 3,42% N= 10,07%	265 °C

6.1.Caracterização espectroscópica na região do infravermelho para os ligantes Tiossemicarbazonas

6.1.1. Ligantes derivados do Fixolide (AHTN)

Os principais modos ativos de vibração nos espectros de infravermelho que caracterizam os compostos tiossemicarbazonas são os estiramentos v(C=N), v(C=S) e v(N-H). Na obtenção do ligante tiossemicarbazona a banda de interesse é o estiramento v(C=N), que caracteriza a formação de um composto imínico. Este estiramento é observado indicando que ocorreu o ataque nucleofílico do nitrogênio N1 da porção da tiossemicarbazida sobre a carbonila dos compostos carbonilados, pertencente a cetona ou ao aldeído de interesse sintético, confirmando assim a obtenção do composto (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005).

Posto isto, de modo geral, tem sido destacado na literatura desta classe de ligantes que, bandas largas e fortes entre as regiões de 3400-3200 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento v(N-H) do grupamento da amina secundária, bandas entre 3150-3110cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento v(N-H) hidrazínico, bandas fortes entre 1600-1515 cm⁻¹ são conferidas à v(C=N)(BARBOSA, L.C.A., 2007). Além disso, ao que concerne o grupamento v(C=S), são observadas bandas nas regiões entre 870-830 cm⁻¹, 1380 – 1370cm⁻¹, entre 990-970 cm⁻¹, essas, porém podem diferir de acordo com possíveis acoplamentos com os grupamentos v(C=N) e v(C=C), também já relatados para os compostos tiossemicarbazonas por (FARIAS *et al.*, 2021), (NYAWADEA, *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2014; ABDALLA *et al.*, 2015; BEGUM, *et al.*, 2023).

Estão dispostos e serão apresentados a seguir nas Figuras 22, 23 e 24 os espectros obtidos na região do infravermelho para os compostos tiossemicarbazonas derivados do composto carbonilado AHTN. A partir destes observa-se as bandas de maior interesse no espectro de infravermelho para o reconhecimento da formação de um composto tiossemicarbazona, as demais bandas encontradas estão identificadas no Apêndice B.

A Figura 22 traz o espectro obtido na região do infravermelho do composto tiossemicarbazona AHTN-MTSC. A partir deste observa-se as bandas de maior interesse no espectro que são fundamentais para o reconhecimento da formação do composto, a banda de estiramento C=N referente ao surgimento do grupo azometina, que caracteriza a formação do ligante está evidente em uma intensidade forte em 1546 cm⁻¹, onde consequentemente observa-se o desaparecimento da banda de carbonila em 1687 cm⁻¹ (Figura 21) no espectro do reagente carbonilado AHTN que confirma a ocorrência da reação de condensação com a 4-metil-3-tiossemicarbazida, valor muito próximo ao encontrado por Nyawade e

colaboradores, uma banda de v(C=N) 1541 cm⁻¹, para um ligante tiossemicarbazona com um radical orgânico metila ligado em N-4 da porção da tiossemicarbazida (NYAWADE, *et al.*, 2021).É importante ressaltar que a confirmação da presença do grupo C=N no espectro de infravermelho caracteriza como forte evidência da obtenção de nova molécula.

Figura 21 - Espectro obtido na região do infravermelho da cetona e reagente carbonilado AHTN.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 22 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, ainda na Figura 22 observa-se as bandas v(C=S), v(N-H) secundária e v(N-H) hidrazinico de interesse e que também são fundamentais para o reconhecimento da formação estrutural da molécula do ligante, o estiramento v(C=S) em uma banda de média intensidade em torno de 804 cm⁻¹. E a presença da banda associada a amina secundária em 3324 cm⁻¹ que caracteriza a forma protonada do composto, estes valores estão entre a faixa de referência atribuída para as ligações N-H (PAVIA *et al.*, 2010) e banda de intensidade média associada a amina imínica em 2968 cm⁻¹ próximas ao encontrado por Nyawade e colaboradores (NYAWADE, *et al.*, 2021).

Diante da similaridade estrutural dessa série de compostos tiossemicarbazonas sintetizados no presente estudo, abaixo segue uma breve descrição dos resultados obtidos para os ligantes AHTN-TSC e AHTN-FTSC.

No espectro de FTIR para o ligante AHTN-TSC, apresentado na Figura 23, é possível observar as bandas referentes as principais bandas que caracterizam essa série de ligantes derivados do Fixolide que são: v(C=N) 1571 cm⁻¹, v(N-H) secundária 3283 cm⁻¹, v(N-H) hidrazínico em 3159 cm⁻¹ e v(C=S) 828 cm⁻¹, os quais encontram-se de acordo com a literatura traçando um comparativo com os dados oriundos do trabalho de Bisceglie e colaboradores (BISCEGLIE *et al.*, 2014).

Figura 23 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-TSC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, no espectro do ligante AHTN-TSC (Figura 23) e em sua proposta de estrutura, observa-se para as bandas referentes as ligações N-H um alargamento, que pode ser justificado pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e/ou intramoleculares (BARBOSA, L.C.A., 2007), o que está de acordo com o esperado já que estas moléculas podem fazer ligações de hidrogênio.

A Figura 24 apresenta o espectro do ligante AHTN-FTSC, observa-se as principais bandas: v(C=N) 1538 cm⁻¹, v(N-H) secundária média em 3334 cm⁻¹, v(N-H) imínica em 3110 cm⁻¹ e v(C=S) 1181cm⁻¹, os quais encontram-se de acordo com dados da literatura encontrado por Song e colaboradores (SONG *et al.*, 2014) quando sintetizaram um ligante tiossemicarbazona, a partir da 4-fenil-tiossemicarbazida, com a presença das bandas associadas as aminas em torno 3434 e 3270 cm⁻¹ intensidade média, semelhante ao encontrado na Figura 24.





As tiossemicarbazonas devido a sua grande deslocalização eletrônica podem apresentar-se em duas formas tautoméricas, tiona e tiol, mas segundo a literatura (TENÓRIO, R. P; GÓES, J. S., 2005) o aparecimento de uma banda de intensidade forte na região de 1028-1082 cm⁻¹ indica a obtenção do composto na sua forma tiona, caso contrário seria visualizado uma banda entre 2500-2600 cm⁻¹ referente ao grupo tiol (CSH), o que não foi observado.

Os valores dos estiramentos descritos estão de acordo com os valores de referência para bases de Schiff do tipo tiossemicarbazonas, onde tais resultados indicam que os ligantes podem atuar de modo quelante através dos átomos doadores de elétrons N e S presentes nos grupamentos C=N e C=S.

Os dados de difração de raios X em monocristal para o ligante AHTN-MTSC que estão apresentados no item 6.7 e página 80 corroboram com os resultados de análise espectroscópica obtidos para os ligantes análogos AHTN-TSC e AHTN-FTSC aqui descritos.

6.1.2. Ligantes derivados do trans-cinamaldeído (CINAM)

A Figura 26 traz a o espectro obtido na região do infravermelho para o composto derivado do *trans*-cinamaldeído (CINAM-MTSC). A partir deste, observa-se as bandas de maior interesse para o reconhecimento da formação do composto tiossemicarbazona. Grupamento correspondente ao estiramento v(C=N) em uma banda de intensidade forte na região de 1577 cm⁻¹. Onde consequentemente denota o desaparecimento da banda referente à carbonila em 1680 cm⁻¹, presente no reagente carbonilado CINAM (Figura 25), confirmando a ocorrência da reação de condensação entre o aldeído (CINAM) e a 4-metil-3-tiossemicarbazida (MTSC). O estiramento v(C=S) em uma banda de forte intensidade em torno de 751 cm⁻¹. Resultados que coincidem com o encontrado por Nyawade e colaboradores, uma banda de v(C=N) 1541 cm⁻¹, para um ligante tiossemicarbazona com radical orgânico metila ligado em N-4 da porção da tiossemicarbazida (NYAWADE *et al.*, 2021).





Fonte: Elaborada pela autora.



Figura 26 - Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona derivado do CINAM-MTSC.



De acordo com o encontrado por Song e colaboradores e por Nyawade e colaboradores uma banda de intensidade forte v(C=N) em torno de 1552 cm⁻¹ (NYAWADE *et al.*, 2021); (SONG *et al.*, 2014). E a presença da banda associada as aminas secundárias em torno de 3361 cm⁻¹ que caracteriza a forma protonada do composto, valores que estão entre a faixa atribuída para as ligações N-H (PAVIA *et al.*, 2010); (BARBOSA, L.C.A., 2007).

De acordo com a literatura, tanto Song, como Nyawade e colaboradores, encontraram resultados para o ligante com -CH₃ como radical orgânico ligado ao N1 da porção da tiossemicarbazida, as bandas de forte intensidade para v(C=N) com valores 1584-1521 cm⁻¹, ambos não encontraram bandas associadas com a forma tautoméricas -S-H, grupamento tiol, que indica a obtenção do composto na sua forma tiona (NYAWADE *et al.*, 2021); (SONG *et al.*, 2014).

A partir do espectro apresentado na Figura 27, observa-se as bandas de maior interesse no espectro de infravermelho para confirmação da formação do composto CINAM-FTSC. Ressalta-se, o grupamento correspondente ao estiramento vC=N em banda de intensidade forte na região de 1532 cm⁻¹, valor próximo ao encontrado por Krishna e colaboradores (KRISHNA *et al.*,2014) que foi de 1621 cm⁻¹.

Além disso, Song e colaboradores sintetizaram o mesmo ligante tiossemicarbazona com valores para os grupos aminas em bandas próximo a região de 3442-3365 cm⁻¹ e 3463-

3261 cm⁻¹, e para o estiramento v(C=S) em 798 cm⁻¹, resultados apresentados e comparados com a literatura (SONG *et al.*,2014).



Figura 27 - Espectro obtido na região do infravermelho do composto tiossemicarbazona derivado do CINAM-FTSC

O ligante CINAM-MTSC, não é um ligante inédito, assim como CINAM-FTSC, ambos já tendo sido reportados e utilizados por nosso grupo de pesquisa, parceiros e outros pesquisadores aqui citados. Sendo utilizado o CINAM-MTSC como ligante precursor da síntese de um complexo de níquel(II), que foi objeto de estudo por Farias e colaboradores no ano de 2021 (FARIAS, *et al.*, 2021), o que confirma que no presente estudo obteve-se uma síntese satisfatória e exitosa, confirmando os compostos como pertencentes da classe das tiossemicarbazonas, ligantes Quelantes "*N*,*S*-doador".

Dados de difração de raios X em monocristal para o complexo de paládio(II) derivado ligante CINAM-FTSC que será apresentado no item 6.9 e página 105 nos resultados da difração de raios X em monocristal, deste trabalho, corroboram com a confirmação da obtenção do ligante CINAM-FTSC aqui sendo discutido através dos seus resultados da análise espectroscópica realizado. O mesmo ligante aqui sendo exposto, foi utilizado na síntese desse complexo, tendo sua estrutura cristalina molecular elucidada e confirmando assim obtenção do composto tiossemicarbazona.

6.2. Espectroscopia na região do infravermelho para os complexos de níquel(II) e paládio(II) derivados dos ligantes do Fixolide (AHTN)

De acordo com Lobana e colaboradores, mudanças nos estiramentos referentes a ligação N–H da porção tiossemicarbazona são de extrema importância para investigar a coordenação desta classe de compostos a um íon metálico. Tal modificação se deve a deslocalização de carga observada com a desprotonação do ligante e ao comprometimento dos átomos ligados ao centro metálico na estrutura do complexo, uma vez que o estiramento referente a ligação N–H da amina secundária desaparece, o que contribui para o modo de coordenação quelante bidentado do ligante, onde o sistema π torna-se ainda mais intenso (LOBANA, *et al.*, 2009).

Quando ligantes tiossemicarbazonas interagem com centros metálicos espera-se perturbações nas bandas de absorção referente às ligações C=S e C=N indicando a coordenação dos átomos doadores de elétrons como nitrogênio e de enxofre com os íons metálicos nos espectros do infravermelho através da observação de seu deslocamento, supressão ou o desaparecimento de algumas delas (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2007), o que dependerá das interações entre as moléculas e da natureza estrutural específica de cada molécula. A Figura 28, apresenta o espectro de infravermelho e a Tabela 6 informações dos principais grupos que caracterizam a formação dos complexos de níquel(II) e paládio(II) derivados do ligante AHTN-TSC, com a comparação entre os deslocamentos sofridos em relação ao ligante livre.

Figura 28 - Espectros obtido na região do infravermelho para: (a) complexo de níquel(II) e (b) complexo de paládio(II) derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-TSC.

(a)



Fonte: Elaborada pela autora.



Tabela 6 – Comparação dos estiramentos para o ligante AHTN-TSC e seus complexos de níquel(II) e

Atribuição	Ligante AHTN- TSC	Complexo	Complexo
		Ni(II)	Pd(II)
v(C=N)	1571 cm ⁻¹ / F	$1586 \text{ cm}^{-1} / \text{m}$	$1580 \ cm^{-1} \ / \ m$
v(C=S)	828 cm ⁻¹ / F	884 cm ⁻¹ / m	$893 \ cm^{-1}/f$
v(N-H) secundária	$3283 \text{ cm}^{-1} / \text{ m}$	$3423 \text{ cm}^{-1} / \text{f}$	$3294 \ cm^{-1}/f$
v(N-H) imínica	$3159 \text{ cm}^{-1} / \text{ m}$	ausente	ausente

 \mathbf{f} = baixa intensidade; \mathbf{m} =média intensidade \mathbf{F} = forte intensidade

Como pode ser observado nos resultados obtidos, ao traçar comparativo entre os espectros obtidos, percebe-se que as mudanças mais acentuadas sofridas estão nos grupos funcionais C=N, C=S e N-H, o que vai de encontro com a literatura, configurando forte evidência da coordenação desses grupos ao centro metálico (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2007).

Os deslocamentos sofridos pelo v(C=N), de 1571 cm⁻¹ no ligante para 1586 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹, nos complexos de níquel(II) e paládio(II) respectivamente (Tabela 6), indica que o átomo de nitrogênio azometínico está coordenado aos íons metálicos, o mesmo observado para a atribuição da banda v(C=S), deslocamento positivo, indicando assim, a coordenação do átomo de enxofre ao centro metálico, mesmo comportamento encontrado por Nyawade e colaboradores (NYAWADE *et al.*, 2021).

O grande deslocamento sofrido pela amina secundária nos complexos pode ser justificado, pela possível formação de interações de hidrogênio nas estruturas dos complexos, também encontrado por Nyawade e colaboradores em 2021 (NYAWADE *et al.*, 2021) e por Krishna e colaboradores em 2013 (KRISHNA, *et al.*, 2013).

Nas demais tabelas presentes nesse capítulo, estão relacionados aos principais estiramentos dos ligantes quando comparados aos seus respectivos complexos, onde é possível observar que as bandas de infravermelho dos complexos diferem significativamente das bandas dos ligantes, sendo indicações relativas aos sítios de coordenação dos ligantes aos centros metálicos.

Os espectros obtidos na região do infravermelho dispostos na Figura 29 e Tabela 7, ilustram os resultados obtidos para os complexos derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC, observa-se deslocamentos das ligações C=N, C=S, bastante acentuados, bem como o desaparecimento e supressão nítida do estiramento N-H imínico, o que vai de encontro com o encontrado por BISCEGLIE *et al.*, 2014, quando elucidou também um complexo de níquel(II) derivado de ligante tiossemicarbazona.

Figura 29 - Espectros obtido na região do infravermelho para: (a) complexo de níquel(II) e (b) complexo de paládio(II) derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC.





(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

Um deslocamento sofrido para um menor número de onda pelo grupo v(C=N), indica a coordenação através do átomo de nitrogênio azometínico aos centros metálicos de níquel(II) e paládio(II). Tais modificações se devem a deslocalização de carga observada com a desprotonação do ligante e o comprometimento de átomos, como N e S ligados ao centro metálico nas estruturas propostas para os complexos com o ligante AHTN-MTSC.

 Tabela 7 – Comparação dos estiramentos para o ligante AHTN-MTSC e seus complexos de níquel(II) e paládio(II).

Atribuição	AHTN-MTSC	Complexo Ni(II)	Complexo Pd(II)
v(C=N)	1546 cm ⁻¹ / F	1535 cm ⁻¹ / F	$1540 \text{ cm}^{-1} / \text{m}$
v(C=S)	804 cm ⁻¹ / m	871 cm ⁻¹ / m	915-1030 cm ⁻¹ / m
v(N-H) secundária	$3324 \ cm^{-1} \ / \ m$	$3332 \ cm^{-1} \ / \ m$	$3332 \ cm^{-1}/f$
v(N-H) imínica	2968 cm ⁻¹ / m	ausente	ausente

f = baixa intensidade; m=média intensidade F= forte intensidade

O mesmo comportamento encontrado nos trabalhos de Rocha e colaboradores (ROCHA, *et al.*, 2019) e Misigo e colaboradores (MISIGO, *et al.*, 2023), onde ambos relataram dados espectroscópicos para complexos de paládio(II) derivados de ligantes tiossemicarbazonas atuando de forma Quelante "*N*,*S* doador".

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho para complexos de níquel(II) e paládio(II) obtidos a partir do ligante AHTN-FTSC, demonstraram comportamento similar aos relatados anteriormente para a mesma série de complexos com os ligantes aqui descritos anteriormente, AHTN-TSC e AHTN-MTSC.

Portanto, levando em consideração a similaridade com que os ligantes se apresentam em suas estruturas químicas moleculares, e levando em conta os dados traçados e estabelecidos com a literatura, observa-se na Figura 30, os deslocamentos das ligações C=N, C=S, N–H, bastante acentuados, assim como, o desaparecimento da ligação N-H, para ambos os complexos, de níquel e paládio respectivamente, quando comparado ao espectro de seu precursor, o ligante AHTN-FTSC.

Figura 30 - Espectros obtido na região do infravermelho para: (a) complexo de níquel(II) e (b) complexo de paládio(II) derivados do ligante tiossemicarbazona AHTN-FTSC.



Fonte: Elaborada pela autora.

A . 11 · ~		$\frac{1}{2}$	
Atribuição	AHIN-FISC	Complexo Ni(II)	Complexo Pd(II)
ν(C=N)	$1538 \ cm^{-1} / F$	$1541 \text{ cm}^{-1} / \text{m}$	$1585 \ cm^{-1}/f$
v(C=S)	1181-742 cm ⁻¹ / m	1044-893 cm ⁻¹ /	1037-885 cm ⁻¹ / m
		m	
v(N-H) secundária	$3334 \ cm^{-1} \ / \ m$	$3327 \ cm^{-1}/f$	$3287 \ cm^{-1} / f$
v(N-H) imínica	$3110 \ cm^{-1} / F$	ausente	Ausente

Tabela 8 - Comparação dos estiramentos para o ligante AHTN-FTSC e seus complexos de níquel(II) e

f = baixa intensidade; m=média intensidade F= forte intensidade

Bisceglie e colaboradores, relataram em 2014, valores muito próximos para as bandas v(C=N), v(C=S) e v(N-H), para complexos de níquel(II). E destacaram o desaparecimento nos espectros do complexo da banda referente a v(N-H)imínica, que quando comparado ao espectro do ligante tiossemicarbazona também descrito por Krishna e colaboradores,2013, indicou a ocorrência de um novo composto de coordenação (BISCEGLIE, *et al.*, 2014), (KRISHNA, *et al.*, 2013).

A partir dos dados obtidos e de acordo com o esperado, tendo o ligante tiossemicarbazona coordenado ao centro metálico pelos átomos doadores de elétrons N e S, atuando de forma Quelante "*N*,*S*-doador". Os deslocamentos das ligações C=N, C=S, N–H, são bastante significativos, bem como o desaparecimento e a supressão do estiramento N-H, indicando que os átomos de níquel e paládio estejam coordenados aos átomos de nitrogênio e enxofre das duas porções tiossemicarbazonas, formando anéis quelatos pentagonais. Essa informação pode ser confirmada através da técnica de difração de raios X em monocristal, descrita no item 6.8 e página 90 do presente estudo.

6.3. Espectroscopia na região do infravermelho para os complexos de paládio(II) e platina(II) derivados dos ligantes CINAM

A Figura 31 e Tabela 9 mostra o espectro de infravermelho obtido para o complexo de platina(II) (Figura 32 a), os principais grupos que caracterizam a formação do complexo, assim como comparação entre os deslocamentos observados em relação ao ligante livre. O estiramento referente a ligação N–H da porção tiossemicarbazona ocorre geralmente na região de 3450-3210 cm⁻¹ (LOBANA T. S. 2009). O espectro obtido do complexo é caracterizado por duas bandas de absorção fortes, compreendidas na faixa de 3361-3169 cm⁻¹, referentes aos estiramentos v(N-H) e uma banda em torno de 1577 cm⁻¹, atribuída a absorção v(C=N). O deslocamento no espectro referente à ligação C=S, passou de uma intensidade média 751 cm⁻¹ de intensidade fraca na banda de absorção de 832 cm⁻¹, indicativo de possível coordenação do átomo de enxofre com o metal., perturbações nas bandas de interesse v(C=N) e v(C=S) e o desaparecimento da banda atribuída ao estiramento v(N-H) da

parte imínica (Tabela 10).

Figura 31 - Espectroscopia na região do infravermelho para o complexo CINAM-MTSC de Pt(II).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 9 - Comparação dos estiramentos para o ligante CINAM-MTSC e seu complexo de platina(II).

Atribuição	CINAM-MTSC	Complexo Pt(II)
v(C=N)	1577 cm ⁻¹ / F	1521 cm ⁻¹ / m
v(C=S)	751 cm^{-1}/m	$832 \ cm^{-1} \ / \ m$
<i>v(C=C)</i>	$1650 \ cm^{-1} \ / \ m$	$1650 \ cm^{-1} / f$
v(N-H) secundária	3361 cm ⁻¹ / m	3408 cm ⁻¹ /f
v(N-H) imínica	$3169 \text{ cm}^{-1} / m$	ausente

 \mathbf{f} = baixa intensidade; \mathbf{m} =média intensidade \mathbf{F} = forte intensidade

Como pode ser observado na Tabela 9, percebe-se mudanças mais acentuadas sofridas pelos grupos funcionais C=N, C=S e C=S, que estão de acordo com o reportado pela literatura da área de química de coordenação, por Rocha e colaboradores (ROCHA, *et al.*, 2019), Benhamed e colaboradores (BENHAMED *et al.*, 2015), Song e colaboradores (SONG *et al.*, 2014), que sintetizaram complexos análogos a estes, com íons metálicos Pd^{2+} e Ni²⁺, reforçando os resultados e comportamento aqui apresentado pelos complexos.

Os resultados obtidos, são complementares e concordam com os dados da difração de raios X em monocristal para o complexo de paládio(II) (Figura 32 b), derivado do ligante CINAM-FTSC, recentemente publicado por nosso grupo de pesquisadores e colaboradores, que se encontra no item 6.9 e página 105 dos resultados da difração de raios X em monocristal, deste trabalho, fortalecendo mais ainda os dados espectroscópicos aqui descritos para os complexos análogos de platina(II).



(a)

Complexo CINAM-FTSC-Pd(II) Transmitância % cm (b) Complexo CINAM-FTSC-Pt(II) Transmitância Ж cm⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

A banda referente ao estiramento v(NH), tornou-se mais larga no complexo devido a sobreposição dos estiramentos e por prováveis ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares que podem estar presente no complexo estabilizando o mesmo ou devido a presença de molécula de solvente atuando como solvato de cristalização.

Como pode ser observado na Tabela 10, ao se comparar os espectros obtido para ambos os complexos de paládio(II) e platina(II) respectivamente em relação ao ligante CINAM-FTSC, percebe-se que as mudanças mais acentuadas sofridas pelos grupos funcionais C=N, C=S, C=C e N-H são as fortes evidências da coordenação desses grupos ao centro metálico.

Atribuição	CINAM-FTSC	Complexo Pd(II)	Complexo Pt(II)
v(C=N)	$1532 \text{ cm}^{-1} / F$	1506 cm ⁻¹ / m	1520 cm ⁻¹ / m
v(C=S)	$724 \ cm^{-1} \ / \ m$	796 cm ⁻¹ / m	$735 \ cm^{-1} \ / \ m$
<i>v(C=C)</i>	2967 cm^{-1} / m	2965 cm^{-1}/f	2956 cm^{-1}/f
v(N-H) secundária	3283-3416 cm ⁻¹ / m	3012-3380 cm ⁻¹ /f	3053-3131 cm ⁻¹ /f
v(N-H) imínica	$3105 \ cm^{-1} \ / \ m$	ausente	ausente

Tabela 10 – Comparação dos estiramentos para o ligante CINAM-FTSC e seus complexos de paládio(II) e platina(II).

 \mathbf{f} = baixa intensidade; \mathbf{m} =média intensidade \mathbf{F} = forte intensidade

Os deslocamentos sofridos por v(C=N), de 1532 cm⁻¹ no espectro do ligante CINAM-FTSC para 1506 cm⁻¹ e 1520 cm⁻¹, nos complexos de paládio(II) e platina(II) respectivamente, indica que átomo de nitrogênio está coordenado aos respectivos íons metálicos. Assim como também é observado perturbação no restante da porção da tiossemicarbazida, na região que denota os deslocamentos sofridos pelo v(C=S).

O mesmo comportamento observado nos complexos de paládio(II) de Nyawade e colaboradores (NYAWADE *et al.*, 2021), com deslocamentos das ligações C=N, C=S, bastante significativos, e o desaparecimento ou a supressão do estiramento N-H, sugerindo que os átomos de paládio e platina estejam coordenados aos átomos de nitrogênio e enxofre das duas porções tiossemicarbazonas, formando anéis quelatos pentagonais

6.4. Resultados da caracterização por Espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos ligantes tiossemicarbazonas derivados do Fixolide (AHTN) e do *trans*-cinamaldeído (CINAM)

Conforme mencionado anteriormente, todas as análises foram realizadas utilizando etanol como solvente, os espectros obtidos durante as análises estão no Apêndice C. Ressalta-se que apesar dos ligantes apresentarem em sua estrutura química grupos cromóforos análogos, os resultados podem divergir em função das possíveis interações de hidrogênio entre os compostos e o solvente (PAVIA., *et al.*, 2012).

Os resultados estão descritos na Tabela 11, as bandas encontradas, assim como, as absortividades molares referente aos comprimentos de onda máximos e suas respectivas transições eletrônicas sugeridas.

De acordo com a literatura, a absorção será proporcional à concentração das espécies moleculares absorventes e ao comprimento do trajeto percorrido pela luz (HIGSON, S.P.J.2009), (PAVIA, *et al.*, 2010). A quantidade exata de luz U.V absorvida é expressa como absortividade molar (ε) da amostra, descrita pela equação de Lambert–Beer ou lei da

absorção: $A = \epsilon.b.c$, (onde A = absorbância, $\epsilon =$ absortividade molar, b = caminho óptico, c = concentração da espécie analisada), que relaciona a absorção da maior parte das espécies moleculares à concentração, c, ao comprimento do trajeto, e à absortividade molar ou coeficiente de absorção, ϵ (HIGSON, S.P.J.2009; PAVIA, *et al.*, 2010). A absortividade molar (ϵ) é uma constante física particular de cada substância analisada e, portanto, característica do sistema de elétrons na molécula (McMURRY,2005).

Ligante	Concentração(mol.L ⁻¹)	λ(nm)	A*	ε* (L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	T.E *
	2,63 x 10 ⁻⁵	267*	0,429	1,63 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
AHTN-TSC		231			$\pi{\rightarrow}\pi^*$
	2,1 x 10 ⁻⁵	263*	0,418	1,990 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
AHTN-MTSC		233			$\pi \rightarrow \pi^*$
	2,02 x 10 ⁻⁵	274*	0,390	1,772 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
AHTN-FTSC		240			$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,33 x 10 ⁻⁵	323*	0,385	2,895 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
CINAM-MTSC		240			$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,83 x 10 ⁻⁵	335*	0,378	2,065 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
CINAM-FTSC		247			$\pi \rightarrow \pi^*$

Tabela 11- Dados de ultravioleta-visível dos ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN e CINAM.

(*) λ =comprimento de onda máximo; A=absorbância; ϵ = absortividade molar; T.E.= transição eletrônica.

Observa-se para os ligantes derivados do AHTN bandas máximas de absorção em 267 nm, 263 nm e 274 nm, estas se aproximam do encontrado por Bisceglie e colaboradores em 2014, tais como, 256 nm e 261 nm, para compostos tiossemicarbazonas (BISCEGLIE, *et al.*, 2014). Entretanto ressalta-se que todos os ligantes AHTN em questão são inéditos, sendo pela primeira vez reportados através dessa técnica e do presente trabalho e que todos em solução são incolores.

Sabe-se que a posição e intensidades exatas da banda de absorção de um sistema podem ser correlacionadas com a extensão da conjugação no sistema, compostos que contenham tanto sistemas π quanto pares de elétrons isolados apresentam duas absorções: uma transição $n \rightarrow \pi^*$ em comprimentos de onda maiores (> 300nm) e uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em comprimentos de onda menores (< 250nm), essas transições são características de anéis aromáticos e da porção tiossemicarbazona (grupos tiocarbonila (C=S), imina (C=N)), que devido a seu sistema conjugado faz com que tenha alta absorbância (PAVIA., *et al.*, 2012).

Os ligantes derivados do CINAM apresentaram as bandas máximas de absorção na região de 323 nm e 335 nm e banda de menor intensidade na região de 240 nm e 247 nm. Os resultados estão condizentes aos dados da literatura, de acordo ao encontrado por Nyawade e colaboradores em 2021, que relatou compostos tiossemicarbazonas sintetizados com as seguintes bandas na região de 341 nm, 342 nm e 344 nm, associada a transição referente a

ligação C=N, e podem ser atribuídas a transições $n \rightarrow \pi^*$ e a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, respectivamente (NYAWADE *et al.*, 2021). Essas absorções são características de compostos que contêm tanto sistemas π , quanto pares de elétrons isolados, como relata Pavia e colaboradores (PAVIA *et al.*, 2010).

Tendo em vista as estruturas previstas para os compostos sintetizados, identifica-se a presença desses grupos cromóforos, e das transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ (associada a deslocalização eletrônica entre as ligações C=N e C=S) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (associada a porção do anel aromático e ligações C=C em conformação *trans* na porção do aldeído cinâmico) (PAVIA *et al.*, 2010), (McMURRY,2005).

Outras informações relevantes podem ser extraídas da análise de um espectro de UVvisível dos ligantes pertencentes a essa classe, existe a possibilidade da confirmação da obtenção da molécula em sua forma tiona ou tiol. Quando a molécula estiver na forma tiol irá absorver energia entre 200-210 nm, relacionada a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ do respectivo grupo, o que não se observa para os compostos aqui apresentados (PAVIA *et al.*, 2010). Nos espectros dos ligantes não há bandas de absorção na região relativa a transições atribuídas ao grupo tiol, sugerindo que os mesmos podem estar na forma tiona (C=S).

Os espectros de absorção no UV-visível (Apêndice C) apresentam pequenas diferenças entre si para cada grupo de ligantes, uma vez que, as moléculas dos compostos são muito próximas no ponto de vista estrutural. Para fins de comparação com a literatura para os ligantes aqui sintetizados recorreu-se aos trabalhos de Nyawade *et al*, 2021; Bisceglie *et al*, 2014; Singh *et al.*, 2023; Mbugua *et al*, 2020, ambos reportam dados na região do ultravioleta-visível para compostos tiossemizarbazonas.

6.5. Resultados da caracterização por espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II) derivados dos ligantes tiossemicarbazonas AHTN e CINAM.

Para melhor compreensão os resultados obtidos através da espectroscopia na região do ultravioleta-visível estão dispostos na Tabela 12 em relação ao seu ligante precursor, assim como as concentrações das soluções para a realização das análises, comparação das bandas dos espectros e as transições eletrônicas observadas e sugeridas. Os espectros obtidos estão no Apêndice C.
compostos	Concentração(mol.L ⁻¹)	λ (nm)	A*	ε* (L.cm ⁻¹ .mol ⁻¹)	T.E*
	2,63 x 10 ⁻⁵	267*	0,429	1,63 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
AHTN-TSC		231	0,303		$\pi \rightarrow \pi^*$
		276*	0,199	1,98 x 10 ⁵	$\pi \rightarrow \pi^*$
AHTN-TSC- Ni(II)	1,0 x 10 ⁻⁶	235	0,101		$\pi \rightarrow \pi^*$
		242	0,107		$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,47 X 10 ⁻⁷	270*	0,201	$1,367 \ge 10^{6}$	$\pi \rightarrow \pi^*$
AHTN-TSC- Pd(II)		235	0,105		$\pi \rightarrow \pi^*$
	2,1 x 10 ⁻⁵	263*	0,418	1,990 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
AHTN-MTSC		233	0,252		$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,5 X 10 ⁻⁵	268*	0,195	$1,32 \ge 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
AHTN-MTSC-Ni(II)		233	0,101		$\pi \rightarrow \pi^*$
	2,4 X 10 ⁻⁵	268*	0,345	$1,44 \ge 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
AHTN-MTSC-Pd(II)		234	0,374		$\pi \rightarrow \pi^*$
	2,02 x 10 ⁻⁵	274*	0,390	1,772 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
AHTN-FTSC		240	0,161		$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,06 X 10 ⁻⁵	272*	0,313	$2,95 \ge 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
AHTN-FTSC-Ni(II)		303	0,232		$\pi \rightarrow \pi^*$
	1,86 X 10 ⁻⁵	271*	0,325	1,75 X 10 ⁴	$\pi \rightarrow \pi^*$
AHTN-FTSC-Pd(II)		303	0,235		$\pi \rightarrow \pi^*$
		323*	0,385	2,895 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
CINAM-MTSC	1,33 x 10 ⁻⁵	240	0,081		$\pi \rightarrow \pi^*$
		372*	0,392	3,16 X 10 ⁴	TC
CINAM-MTSC-Pt(II)	1,24 X 10 ⁻⁵	292	0,200		$\pi \rightarrow \pi^*$
			-		
		335*	0,378	2,065 x 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
CINAM-FTSC	1,83 x 10 ⁻⁵	247	0,095		$\pi \rightarrow \pi^*$
		257*	0,453	1,6 X 10 ⁴	TC
CINAM-FTSC-Pd(II)	2,8 X 10 ⁻⁵	295	0,350		$\pi \rightarrow \pi^*$
		375	0,302		
CINAM-FTSC-Pt(II)		388*	0,257	1,325 X 10 ⁴	$n \rightarrow \pi^*$
	1,94 X 10 ⁻⁵	260*	0,310		$\pi \rightarrow \pi^*$
		306	0,211		TC
			-		

Tabela 12 - Dados de ultravioleta-visível dos complexos de níquel(II), paládio(II) e platina(II) da série e ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN e CINAM.

(*) λ =comprimento de onda máximo; A=absorbância; ε = absortividade molar; T.E.= transição eletrônica.

As absorções mais intensas na região de 200-800nm estão normalmente associadas e vêm das transições (π - π *), (σ *-n), (π *-n) ou de transferência de carga, na qual a carga eletrônica é transferida entre os orbitais do metal e do ligante (CATHERINE E. HOUSECROFT., 2013; McMURRY,2005).

Para compostos orgânicos como os ligantes tiossemicarbazonas, as bandas de absorção correspondem a transições de elétrons em orbitais não ligantes (n), ou ligantes (π), para os orbitais antiligantes da seguinte forma (n- π *) e (π - π *). E no que diz respeito aos complexos metálicos derivados destes compostos, a absorção da radiação UV-Vis pode ser resultante de uma ou mais das seguintes transições: Transições nos orbitais d-d do íon metálico, que no caso dos metais de transição são transições do tipo d-d; transições entre orbitais do ligante e transições de transferência de carga ligante-metal, metal-ligante, ligante-ligante ou metalmetal. Estas transições dependem da natureza do íon metálico, do ligante, e dos átomos envolvidos na coordenação e inclusive da geometria do composto de coordenação formado (CATHERINE E. HOUSECROFT., 2013).

Além disso foi realizado o cálculo da absortividade molar para os complexos, uma vez que de acordo com Vinadé 2005, a absortividade molar (ε) é uma grandeza característica das espécies absorventes, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente, complexos com valores de ε na ordem de 10.000 mol. L⁻¹. cm⁻¹ ou superiores, possuem bandas de transferência de carga ou geralmente estão associados a transferência de carga e suas intensas colorações permitem que esses possam ser facilmente detectadas em concentrações muito baixas (VINADÉ, 2005).

Ao analisar a Tabela 12, constata-se que o comprimento de onda de absorção dos ligantes quando comparado ao seus respectivos complexos, evidencia deslocamentos de energia para um comprimento de onda maior, configurando um efeito batocrômico e que houve aumento na absortividade molar. Sugerindo a ocorrência da reação de complexação entre os ligantes tiossemicarbazonas e seus respectivos centros metálicos.

O aumento na absortividade molar em complexos está associado a ocorrência do fênomeno de transferências de cargas e suas fortes colorações, fazendo com que a sua detecção possa ocorrer em concentrações muito baixas (HIGSON, 2009).

Somado a isso, Bisceglie e colaboradores em 2014, atribuíram e sugeriram para complexos de níquel(II) e paládio(II) derivados de ligantes tiossemicarbazonas, com ligantes quelantes bidentados *N*,*S*-doador em geometria quadrática-planar, as seguintes bandas 488 nm (d \rightarrow d), 367 nm (n $\rightarrow \pi^*$), 327 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 254 nm (n $\rightarrow \sigma^*$). E também 450 nm (d \rightarrow d), 375 nm (n $\rightarrow \pi^*$), 321 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), 254 nm (n $\rightarrow \sigma^*$) (BISCEGLIE, *et al.*,2014).

Nyawade, e colaboradores reportaram em 2021, os seguintes sinais espectrais e atribuiu a ocorrência do fenômeno de transferência de carga ligante-metal, na formação de três complexos de Pd(II) sintetizados a partir de ligantes derivados do cinamaldeído, reportaram comprimentos de onda máximos de absorçao de 291 nm, 342nm; 303nm, 362nm e de 297nm, 370nm , 388 nm, tais valores compatíveis com os encontrados no presente estudo (NYAWADE, *et al.*, 2021).

Baseado nos dados de ultravioleta aqui dispostos, sugere-se para a série de complexos com os ligantes tiossemicarbazonas derivado do AHTN e do CINAM uma geometria quadrática-planar, em virtude dos dados complementares observados deslocamentos referentes aos estiramentos v(C=N) e v(C=S) relatados na análise dos dados de infravermelho e a partir dos deslocamentos e das transições eletrônicas observadas nos espectros na região do ultravioleta visível. Esta proposta e tese é confirmada no capítulo dos dados de difração de raios X em monocristal, item 6.7 e página 96.

6.6. Resultados da Espectroscopia de fluorescência sincrônica

No intuito de investigar a emissão de fluorescência dos ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN e CINAM e seu comportamento frente aos complexos sintetizados com os íons metálicos Ni²⁺, Pd²⁺ e Pt²⁺, foi realizada a caracterização por espectroscopia de fluorescência sincrônica. As análises dos ligantes e de seus respectivos compostos de coordenação foram realizadas no estado sólido a temperatura ambiente. Espectros de excitação e emissão foram obtidos no modo de fluorescência sincrônica em módulo 3D, sendo assim possível explorar a identidade espectral de fluorescência das moléculas.

As amostras de cada composto foram preparadas, isoladas e analisadas sem presença de solvente residual de suas respectivas sínteses. E os espectros estão apresentados no decorrer deste capítulo, os resultados estão dispostos comparando os espectros 3D de cada ligante com seus complexos. Espectros em 2D também foram gerados no intuito de traçar paralelo em relação aos resultados obtidos para cada série de compostos, assim como os comprimentos de ondas máximos de emissão e máximos de excitação.

6.6.1. Resultados da análise Espectroscópica de fluorescência sincrônica para ligantes tiossemicarbazonas derivado do AHTN e CINAM

A partir da análise de Espectroscopia de Fluorescência Sincrônica foi possível avaliar as propriedades luminescentes dos compostos sintetizados. Os ligantes tiossemicarbazonas derivados do AHTN e do CINAM, todos apresentam potencialidade química estrutural para apresentar fluorescência, a seguir estão apresentados os resultados obtidos para os ligantes e logo após os seus respectivos compostos de coordenação.

É possível observar nos espectros um comportamento similar em função da grande semelhança estrutural à nível molecular entre eles, referente a parte da estrutura dos compostos carbonilados e às porções provenientes das tiossemicarbazidas. A Figura 33 mostra a estrutura química do ligante AHTN-TSC que foi proposta nesta tese e confirmada através dos dados de difração em raios X para um composto tiossemicarbazona análogo, o ligante AHTN-MTSC (item 6.7 e página 96).

A Figura 34, traz os resultados de fluorescência para o composto tiossemicarbazona AHTN-TSC, nos comprimentos de onda na faixa de excitação de 300-600nm e de 400-800 na faixa de emissão.





Fonte: Elaborada pela autora..

Figura 34 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-TSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-600nm e 600-800nm respectivamente.





A partir das escalas de intensidade de fluorescência na Figura 34b, pode-se notar que o ligante AHTN-TSC apresenta alta intensidade de emissão de fluorescência quando comparada com as demais janelas espectrais (a e c), de acordo com os espectros, a emissão fluorescente mais intensa ocorre em uma grande banda localizada no intervalo de emissão de 500 nm a 605.

Os derivados do compostos AHTN e CINAM, destacam-se por apresentar grupos que favorecem potencialmente o fenômeno da fluorescência, os estados eletrônicos pertencentes

aos grupamentos amina -NH₂, azometina -C=N, o grupo tioamida (NH–C=S) e principalmente o sistema aromático. A presença do anel aromático, sistema π de deslocalização eletrônico existente nos ligantes tiossemicarbazonas presentes nesta tese satisfaz item essencial para ocorrência da fluorescência.

A presença de grupos substituintes na molécula configura fator importante, pois afeta o grau de intensidade da emissão de fluorescência, sendo que a presença do grupo amino (-NR₂) têm tendência em amplificar a fluorescência de acordo com os grupos presentes, o que ocorre também para o ligante AHTN-TSC, tendo -NH₂ como grupo ligado ao nitrogênio N1 da porção da tiossemicarbazida.

Dessa forma, é preciso que haja, além do processo de emissão, onde estejam envolvidos spins eletrônicos de mesma multiplicidade, uma molécula que tenha estrutura apropriada e meio que favoreça a desativação radiativa S1 para S0. E consequentemente, o fenômeno da fluorescência é o que ocorre para os compostos tiossemicarbazonas aqui apresentados, tanto para os derivados do AHTN, como para os ligantes derivados do CINAM

Dando sequência aos resultados obtidos, a Figura 35 mostra a estrutura química que foi proposta nesta tese para o composto AHTN-MTSC. E a Figura 36, traz os resultados para o composto tiossemicarbazona AHTN-MTSC, nos comprimentos de onda na faixa de excitação de 300-600nm e de 400-800 na faixa de emissão. Recentemente através de dados de difração em raios X em monocristal esse mesmo composto está apresentado no item 6.7 e página 96, com resultados referentes a elucidação e confirmação de sua estrutura cristalina molecular.





Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 36- Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-MTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-600nm e 600-800nm respectivamente.



(b)





A partir das escalas de intensidade de fluorescência na Figura 36a, pode-se notar que o ligante AHTN-MTSC apresenta maior intensidade de emissão de fluorescência, em uma grande banda localizada no intervalo de emissão de 410 nm a 516 nm, com faixa de excitação de 343nm a 400 nm, verifica-se um deslocamento de Stokes de 55nm.

Por fim como último resultado obtido para a série de ligantes derivados do Fixolide, a Figura 37 mostra a estrutura química do composto AHTN-FTSC. Ressalta-se aqui a variação de ocorrência e intensidades de emissão de fluorescência observadas nos espectros, levando em consideração a presença de mais um grupo cromóforo que favorece potencialmente o fenômeno da fluorescência, o grupo fenila oriundo da porção tiossemicarbazida, totalizando a presença de dois anéis aromáticos, aumentando a ocorrência de sistema π de deslocalização eletrônico na molécula.



Fonte: Elaborada pela autora..

A Figura 38, traz os resultados de fluorescência sincrônica para o composto tiossemicarbazona AHTN-FTSC, nos comprimentos de onda na faixa de excitação de 300-600nm e de 400-800 na faixa de emissão.



Figura 38 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-FTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-600nm e 600-800nm





respectivamente.



A partir das escalas de intensidade de fluorescência na Figura 38, dar-se a atenção as imagens dos espectros "a" e "b", pode-se notar que o ligante AHTN-FTSC apresenta maior intensidade de emissão de fluorescência se comparado com os outros compostos de sua série. De acordo com os espectros, a intensidade de fluorescente mais intensa ocorreu nas bandas localizadas no intervalo de emissão de 417 nm a 524 nm, com faixa de excitação de 354 nm a 400 nm e, de acordo com a imagem 38b no intervalo de emissão de 510 nm a 616 nm, com faixa de excitação de 575nm a 600 nm. Verificou-se um deslocamento de Stokes de 104 nm. A seguir estão os resultados para a série de ligantes tiossemicarbazonas derivados do CINAM, a Figura 39, traz os resultados de fluorescência sincrônica para o composto tiossemicarbazona CINAM-MTSC e a Figura 40 a estrutura química do composto.

Figura 39 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-MTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 400-500nm e 500-800nm b) 500-600nm e 600-800nm respectivamente.

(a)





Figura 40 - Estrutura química do ligante CINAM-MTSC.



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados extraídos dos espectros 3D para o composto tiossemicarbazona CINAM-MTSC, pode-se notar que a emissão fluorescente do ligante ocorre em maior intensidade de emissão de fluorescência, em uma grande banda localizada no intervalo de emissão de 500 nm a 657 nm, com faixa de excitação de 402nm a 560 nm. De acordo com os espectros, verifica-se um deslocamento de Stokes de 108nm.

A seguir estão os resultados para o ligante tiossemicarbazona CINAM-FTSC (Figura 41) e na Figura 42 sua estrutura química, com a emissão fluorescente mais intensa acontecendo nos comprimentos de onda na faixa de excitação de 400-800nm e na faixa de emissão de 500-800nm, onde foi verificado um deslocamento de Stokes de 92 nm.

Figura 41 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-FTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 400-500nm e 500-800nm b) 500-600nm e 600-800nm respectivamente.



Figura 42 - Estrutura química do ligante CINAM-FTSC.



Fonte: Desenhado pelo autor no software ChemDraw Ultra 12.0.

Os resultados até aqui expostos para os ligantes derivados do Fixolide e do *trans*cinamaldeído, trata-se de moléculas orgânicas que estruturalmente apresentam insaturações, formando extenso sistema π , relativamente rígidas e ricas em elétrons, mas além disso, apresentam uma estrutura molecular planar que favorece a fluorescência, pois aumenta a interação e conjugação entre o sistema de elétrons π . Com fluorescência oriunda de transições $\pi^* \rightarrow \pi$ (entre orbital π * antiligante e orbital π ligante) e em menor escala $\pi^* \rightarrow$ n (entre orbital π *antiligante e n orbital não-ligante) (CATHERINE E. HOUSECROFT., 2013).

Os resultados vão de encontro com o encontrado por Gonzalez-García e colaboradores, que relatam estudo das propriedades fluorescentes de um ligante bis(tiossemicarbazona) dissimétrico, através da espectroscopia de fluorescência dos compostos também no estado sólido. Além disso, Gonzalez-García e colaboradores reportam o estudo e comportamento dos ligantes frente a diferentes íons metálicos, tais como, Ni(II), Cu(II) e Zn(II) (GONZALEZ-GARCÍA *et al.*, 2022).

6.6.2 Resultados da Espectroscópica de fluorescência sincrônica para os complexos com os íons níquel(II), paládio(II) e platina(II)

Os resultados obtidos nas análises de espectroscopia de fluorescência sincrônica dos complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II) derivados dos ligantes tiossemicarbazonas, estão apresentados a seguir de forma a traçar um comparativo entre a intensidade fluorescente mais intensa encontrada para cada ligante em relação aos seus respectivos complexos, no mesmo comprimento de onda máximo de excitação, com o objetivo de avaliar o comportamento fluorescente dos ligantes frente aos íons metálicos.

De acordo com a literatura, a coordenação de um íon metálico pode causar uma intensificação da emissão de fluorescência, chamado efeito CHEF (do inglês Chelation Enhanced Fluorescence Effect) ou uma supressão da fluorescência, chamado CHEQ (do inglês Chelation Enhancement Quenching Effect) (GONZALEZ-GARCÍA *et al.*, 2022).

Os dados estão dispostos nos espectros 3D de cada ligante com seus complexos, espectros em 2D foram gerados no intuito de observar que tipo de fenômeno ocorre e traçar paralelo em relação as intensidades de fluorescência dos resultados obtidos. Para um melhor entendimento, alguns espectros 3 D e 2D estão apresentados e presentes no Apêndice D.

A Figura 43 ilustra os resultados obtidos através dos espectros em 3D de fluorescência para os complexos sintetizados a partir do ligante derivado do Fixolide, AHTN-TSC e os íons metálicos de Pd²⁺ e Ni^{2+.}

Figura 43 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-TSC (a) e seus complexos de paládio(II) (b) e níquel(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm respectivamente.

(a)



(b)





Na Figura 44 o espectro em 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-TSC e seus complexos de paládio(II) e níquel(II). A partir dos mesmos é possível observar o comportamento de supressão da intensidade de fluorescência nos complexos, em mesmo comprimento de onda de excitação de 462 nm de seu respectivo ligante.

Figura 44 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-TSC e seus complexos de paládio(II) e níquel(II)



Fonte: Elaborada pela autora.

O mesmo efeito observado aqui para os complexos derivados do AHTN-TSC, foi reportado recentemente, por Gonzalez-García e colaboradores no ano de 2022, através do comportamento de ligantes tiossemicarbazonas, onde foi relatado a supressão da emissão de fluorescência devido ao Efeito CHEQ, diante da presença dos íons pamagnéticos como Ni²⁺ e Cu²⁺. Ainda de acordo com Gonzalez-García, a presença de íon paramagnético *d*⁸ leva a um rápido cruzamento intersistema nos complexos, que de outra forma é proibido. Isto abre um canal de vias de desativação rápida e não radiativa que pode resultar na extinção de fluorescência nos complexos. (GONZALEZ-GARCÍA *et al.*, 2022).

As Figuras 45a e 45b apresentam os resultados para os complexos de paládio(II) e níquel(II) sintetizados a partir do ligante AHTN-MTSC. No espectro 2D e Figura 46 o comprimento de onda fixado de excitação foi 384nm para o composto tiossemicarbazona e seus complexos, observada uma emissão de fluorescência igual ou menor que zero para os complexos, que pode ser confirmada de forma nítida através dos espectros em 3D.





(b)







Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 46 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-MTSC e seus complexos de paládio(II) e níquel(II).



Fonte: Elaborada pela autora.

Para Kaswan em 2023, os elétrons dos átomos doadores na estrutura química dos ligantes tiossemicarbazonas ficam comprometidos com a esfera de coordenação na forma de composto de coordenação, assim a densidade eletrônica na porção TSC-M²⁺ aumenta após a coordenação, podendo resultar no efeito CHEQ (KASWAN, 2023).

O mecanismo de extinção da fluorescência, do inglês "Quenching" refere-se a qualquer procedimento que diminua a intensidade da fluorescência em uma substância. Processos de estado excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia, formação de complexos de estado fundamental, reações redox e extinção de colisão são alguns exemplos de interações moleculares que resultam nesse fenômeno que geralmente ocorre com íons metálicos paramagnéticos, tais como, íons Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺ (LAKOWICZ, 1983).

Os complexos de paládio(II) e níquel(II) derivados do ligante AHTN-FTSC exibiram mesmo comportamento que os demais complexos dessa série de compostos de coordenação derivados do Fixolide, como ilustra as Figuras 47 e 48 a seguir.

Figura 47 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-FTSC (a) e seus complexos de paládio(II) (b) e níquel(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm respectivamente.

(a)









(c)

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 48 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante AHTN-FTSC e seus complexos de paládio(II) e níquel(II).



Fonte: Elaborada pela autora.

A supressão da fluorescência também foi observada devido à ocorrência do fenômeno CHEQ, em 2023 por Goswami e colaboradores, que reportaram a intensidade fluorescente de um ligante "*N*,*O*" doador, quando comparado ao seu complexo com íon Cu²⁺, ocorrendo então a supressão da fluorescência devido a um mecanismo de quelação que inibiu a transferência de prótons no estado eletrônico excitado (GOSWAMI, *et al.*, 2023).

A supressão dos sistemas fluorescentes nos complexos sintetizados no presente estudo, quando comparada ao comportamento dos seus ligantes livres, pode ser explicada através do efeito chamado CHEQ. Uma vez que, na formação de complexos há interação entre o íon central e os ligantes na esfera de coordenação. Entretanto, a ocorrência de cada tipo de efeito, assim como, a intensidade de cada fenômeno vai ser dependente da arquitetura molecular do ligante, da natureza eletrônica do íon metálico e das distâncias entre as ligações dos átomos envolvidos na esfera de coordenação (metal-enxofre) e (metal-nitrogênio) em relação ao ligante livre (TARAZI, 1998; GOSWAMI, *et al.*, 2023).

De acordo com Begum e colaboradores, 2023, o aumento ou o decréscimo da intensidade da fluorescência por complexação é de grande interesse, uma vez que abre a possibilidade de aplicações fotoquímicas de ligantes frente a diferentes íons metálicos (BEGUM, *et al.*, 2023).

Os resultados a seguir nas Figuras 49-50 e 51-52 trata da série de complexos de platina(II) e paládio(II) derivados dos ligantes *trans*-cinamaldeído, onde os complexos apresentaram mesmo comportamento concordante ao fenômeno CHEQ observado para os complexos da série níquel-paládio derivados do Fixolide.

Figura 49 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-MTSC (a) e seu complexo de platina(II) (b) comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm respectivamente.

(a)





Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 50 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante CINAM-MTSC e seu complexo de platina(II), comprimento de onda máximo de excitação fixado em 418 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

A influência da química estrutural diante deste contexto é um dos fatores principais relacionados com propriedades luminescentes. Nos ligantes tiossemicarbazonas livres existe uma comunicação entre os estados eletrônicos das estruturas moleculares através da deslocalização eletrônica, entre o grupo amino e o sistema aromático. Átomos doadores de elétrons como N e S presentes na porção da tiossemicarbazona doam densidade eletrônica para a porção aromática da molécula, resultando em transferência de elétrons. Porém, quando ocorre a formação dos complexos, a transferência de carga intramolecular, causa a desativação da luminescência dos grupos fluoróforos presente nos ligantes. Esta

transferência de carga na molécula perturba a estrutura do cromóforo, resultando na diminuição de fluorescência (TARAZI, 1998); (KASWAN, 2023).

Somado a isto, ainda de acordo com Tarazi, 1998, esta diminuição de intensidade de emissão de fluorescência ocorre com íons metálicos conhecidos por produzir efeito CHEQ nos fluoróforos, através de um processo que envolve a transferência de elétrons do fluoróforo para o íon metálico para formar um complexo de transferência de carga, que perturba a estrutura do cromóforo, resultando na diminuição de fluorescência e aumento do efeito CHEQ, pois a camada "d" não está completa, promovendo a transferência de elétron do metal para o ligante ou do ligante para o metal. (TARAZI, 1998).

Figura 51 - Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-FTSC (a) e seus complexos de paládio(II) (b) e platina(II) (c) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 500-600nm e 600-800nm respectivamente.



(a)



Figura 52 - Espectro 2D de fluorescência sincrônica do ligante CINAM-MTSC e seus complexos de paládio(II) e platina(II), no comprimento de onda máximo de excitação fixado em 513 nm.



Dessa forma os resultados obtidos demostram supressão da fluorescência para todos os compostos, quando foram fixados nos mesmos comprimentos de onda de excitação de seus respectivos ligantes, nas janelas espectrais de maior emissão fluorescente obtida para os ligantes na forma livre. Perante a análise qualitativa descrita aqui dos ligantes sintetizados no presente estudo, e diante do exposto e encontrado na literatura quanto ao comportamento de seus complexos de Ni(II), Pd(II) e Pt(II), os mesmos podem ser estudados como potenciais sensores fluorescentes de efeito CHEQ.

No presente trabalho não foi realizado investigação quanto o potencial seletivo de tais

ligantes frente aos íons metálicos, entretanto a partir desse momento, expande-se as possibilidades dentro do grupo de pesquisa para futuros trabalhos de investigação das propriedades luminescentes e possíveis e promissoras aplicações analíticas.

Neste contexto, o estudo sobre a supressão de fluorescência com ligantes da classe das tiossemicarbazonas é um campo ainda em recente desenvolvimento, sendo uma linha de pesquisa com promissoras possibilidades de aplicação em áreas como química ambiental, bioquímica, medicina, biologia entre outras.

6.7. Análise de Difração de raios X em monocristal para o composto AHTN-MTSC

A reação de obtenção do ligante se deu a partir da metodologia de síntese anteriormente detalhada no item procedimentos experimentais, entre o reagente carbonilado de origem racêmica (R)-(S)-fixolide com a 4-metil-tiossemicarbazida, dando origem ao composto AHTN-MTSC ((R)-(S)-fixolide-4-metiltiossemicarbazona), $C_{20}H_{31}N_3S$, é um composto tiossemicarbazona potencial ligante quelante bidentado.

A partir da análise dos dados de difração de raios X em monocristal obtidos para o ligante AHTN-MTSC, o mesmo demonstrou ser um composto quelante bidentado. Sua estrutura cristalina e molecular está representada na Figura 53, foi obtida através da evaporação lenta de uma solução alcoólica com etanol. Este composto cristaliza em um sistema monoclínico, sendo pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$. Apresentando índices de discordância finais para os dados I > $2\sigma(I)$ R1 = 0.0861 e wR2 = 0.1924, e para todos os dados R1 = 0.1347 e wR2 = 0.2197, conforme dados da análise de 4821 reflexões independentes, que foram obtidas através do refinamento de 21281 reflexões totais.

Os principais dados cristalográficos constam na Tabela 13, e a Figura 53 representa a unidade assimétrica desse composto. Os dados de todas as ligações (comprimentos e ângulos), coordenadas atômicas e todas tabelas cristalográficas, assim como e os dados de refinamento e coleta se encontram no Anexo A.

Na Figura 53 que corresponde a unidade assimétrica do ligantes, observa-se uma desordem na porção da molécula que corresponde o anel alifático e um grupamento metila, com sítio de ocupação na razão de 0,646(14):0,354(14), para os átomos descritos como A e B respectivamente. Tal desordem inclui o átomo de carbono quiral C10 que o composto apresenta em sua estrutura, com as ligações C10A-H10A e C10B-H10B, observa-se em direções opostas os isômeros (R) e (S), onde o isômero R apresentou maior contribuição após cristalização. Apesar de uma mistura racêmica do reagente AHTN ter sido utilizada como material de partida na rota de síntese, a proporção isomérica sofreu modificação.

Figura 53 – Estrutura química do composto AHTN-MTSC (a) e sua estrutura cristalina/molecular (b) com elipsoides térmicas com um nível de probabilidade de 40%, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de probabilidade de 40%. Átomos de carbono desordenados são desenhados com 30% de transparência e rotulado como C9A, C10A e C18A para o isômero (R) e C9B, C10B e C18B para o isómero (S).



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira (2023).

Dado	os do cristal			
Fórmula empírica	C20H31N3S			
Massa molecular g/mol	345.54			
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclinic, P2 ₁ /c			
Temperatura (K)	100			
Parâmetros de cela:				
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	5.867 (3), 11.790 (4), 27.983 (9)			
b (°)	94.907 (14)			
Volume (Å ³)	1928.7 (12)			
Ζ	4			
Tipo de radiação	Mo Ka			
m (mm ⁻¹)	0.17			
Tamanho do cristal (mm)	$0.21 \times 0.20 \times 0.15$			
Dade	os de coleta			
Difratômetro	Bruker D8 Venture Photon 100 area detector diffractometer			
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS; Krause <i>et al.</i> , 2015)			
N° de medidas independentes e $[I > 2\sigma(I)]$ reflexões observadas	0.690, 0.746			
R _{int}	31277, 4820, 3248			
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.092			
Difratômetro	0.668			
Dados d	lo refinamento			
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.078, 0.201, 1.06			
N° de reflexões	4820			
N° de parametros	245			
No. of restraints	1			
Tratamento átomos de H	Posições dos átomos de H calculadas geometricamente (constr)			
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.69, -0.42			

 Tabela 13 - Dados da coleta de intensidade e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC.

A estrutura cristalina e molecular do ligante cristaliza com quatro fórmulas elementares (Z=4) por cada cela unitária, conforme a Tabela 13. No composto é possível observar que o ligante apresenta desvios do plano médios para os átomos C(7)/C(8)/C(9)A/C10A/C11/C12 de 0,3363 (61)Å para C9A e -0,0032(22)Å para C10A, sugerindo a presença de átomos de carbono com hibridização sp³.

No que diz respeito a porção tiosemicarbazona, os ângulos de torção para os átomos N3/N2/C2/N1 e N3/N2/C2/S1 são de 1,2(4)° e -178,1(2)°. O valor máximo do desvio do plano médio através dos átomos N3/N2/C2/S1/N1 é -0,0135 (18)Å para N(2), sendo esse fragmento quase plano. Porém devido a molécula do composto apresentar átomos de Carbono com hibridização sp³ no anel alifático e devido ao ângulo diedro entre os átomos N3/N2/C2/S1/N1 e o anel aromático, ser igual a 51,766(110)°, a molécula não é planar.

A Tabela 14 dispõe dos principais valores dos comprimentos de ligação para o composto e os comprimentos de ligação de compostos semelhantes, verificando- se que os valores são muito próximos aos do composto aqui descrito. A tabela completa dos comprimentos e ângulos de ligação encontram-se no Anexo A.

Através da Figura 54 e Tabela 14, observa-se que as moléculas do composto estão conectadas através de ligações intermoleculares entre os átomos $H \cdots S$ visto ao longo do eixo b, com um arranjo de motivo C(4), formando um polímero unidimensional através das ligações de hidrogênio.

D—H···A	D—H	H····A	$D \cdots A$	D—H···A		
$N1$ — $H1$ ···· $S1^i$	0.88	2.86	3.444 (3)	126		
Códigos de simetrie: (i) $r + 1$ y r						

Tabela 14 - Interações de hidrogênio (Å) para o ligante (shelx).

Códigos de simetria: (i) x+1, y, z.

A Figura 55 ilustra a projeção da cela elementar do composto vista pelo eixo a. O arranjo estrutural das moléculas se assemelha a um zigue-zague quando visto ao longo de do eixo a, para melhor compreensão os dois isômeros estão representados em figuras separadas para maior clareza, o isômero (R)- fixolide-4-metiltiosemicarbazona na Figura 55 e o isômero (S)-fixolide-4- metiltiosemicarbazona em Figura 56.

Figura 54 - Representação gráfica das interações intermoleculares de H…S para o composto do título visualizado ao longo de [010]. As interações são desenhadas como linhas tracejadas e conectam as moléculas ao longo [100] com arranjo de motivo C(4). Átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência. [Códigos de simetria: (i) x+1, y, z; (ii) x-1, y, z.]



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira(2023).

Figura 55 - Seção do empacotamento cristalino do composto. Para maior clareza, apenas os isómeros (R) são desenhados. O arranjo das moléculas mostra um arranjo de motivo em zigue-zague ou espinha de peixe quando visto ao longo [100].



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira(2023).

A técnica de difração de raios X em monocristal foi utilizada para determinar a estrutura cristalina inédita para o ligante tiossemicarbazona derivado do AHTN. Até o momento este trabalho é o primeiro a ser realizado o relato e descrição da síntese, estrutura cristalina e análise de Hirshfeld de um composto tiossemicarbazona derivado do AHTN ((R)-(S)-Fixolide).

As estruturas foram resolvidas através de métodos diretos de refinamento, utilizando o programa SHELXL e SHELXS. Os gráficos das estruturas moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND e todos os átomos de hidrogênio foram localizados através de parâmetros geométricos. Com o programa CRYSTALEXPLORER foi realizado o cálculo da superfície de Hirshfeld da estrutura cristalina do ligante partindo-se do arquivo CIF depois do refinamento final com o SHELX.

A superfície de Hirshfeld é gerada com base no modelo de partição de Hirshfeld, com o programa CRYSTALEXPLORER. Uma técnica que vem sendo utilizada recentemente para visualização dos contatos atômicos intermoleculares, onde sua fundamentação teórica está baseada na teoria de partição das densidades eletrônicas de moléculas em fragmentos atômicos contínuos, que foi desenvolvida por Hirshfeld em 1977 (MCKINNON; SPACKMAN; MITCHELL, 2004). E foi introduzida para melhor compreensão das estruturas determinadas pela difração de raios X em monocristais (HIRSHFELD, 1977; SPACKMAN; BYROM, 1997). A estrutura cristalina é dividida em regiões onde cada átomo gera uma densidade eletrônica específica que contribui para a densidade eletrônica da molécula do composto no estado sólido.

A forma da superfície está delimitada conforme a distribuição das moléculas e suas densidades eletrônicas dentro da cela unitária, sendo única para cada estrutura, e com o auxílio de técnicas computacionais têm sido possíveis caracterizar com maior exatidão, os contornos e as intensidades dos contatos atômicos (SPACKMAN; BYROM, 1997).

O resultado gráfico do cálculo está apresentado na Figura 58, através da representação da superficie de Hirshfeld com a projeção bidimensional, utilizando o programa CrystalExplorer. Esta interpretação permitiu a visualização individual para cada isômero (R) e (S). E as suas representações gráficas foram dispostas em modo de transparência para um melhor entendimento, e dessa forma permite a visualização da contribuição relativa de cada contato presente neste composto, assim como e observar os átomos e as ligações químicas das moléculas. As regiões da superfície de Hirshfeld com as interações intermoleculares mais fortes aparecem em tonalidades de vermelho, como indicado na Figura 56, descrita anteriormente, evidenciando as regiões ao redor dos átomos H1 e S1 envolvidos nas ligações intermoleculares $H \cdots S$.

Figura 56 - Duas vistas laterais (a) e (b) em imagens separadas da representação gráfica da superfície de Hirshfeld (dnorm) para o isômero (R) do composto. A superfície é desenhada com transparência e simplificada para maior clareza. As regiões com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em magenta.



86



(b)

Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira(2023).

Com o objetivo de obter informações mais detalhadas quanto as interações presentes nesse composto, foram calculadas superfícies de Hirshfeld com a projeção bidimensional em função dos parâmetros de e di, denominados fingerprint (impressão digital), utilizando o programa CrystalExplorer. Esta análise permite a visualização da contribuição relativa de cada contato presente neste composto.

A fusão entre as superfícies de e di, normalizadas em função do raio de Van de Waals permite gerar uma superfície de Hirshfeld chamada normalizada dnorm (MCKINNON; SPACKMAN; MITCHELL, 2004), onde neste mapeamento é possível observar tanto a intensidade como a distância entre os contatos das interações intermoleculares, em função destas distâncias determinadas nas superfícies de e di, tem-se um gráfico de dispersão dos valores de versus di, que relacionada as distâncias dos contatos atômicos, permitindo saber se o contato participa de algum tipo de interação intermolecular específico ou não, além de fornecer porcentagem de recorrência a que este contato apresenta sobre a superfície (SPACKMAN; BYROM, 1997).

Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são os pontos mais externos e internos da superfície onde os contatos das interações intermoleculares são encontrados. Todos os valores são em Å.Os pontos referem-se à todas as interações intermoleculares (cinza), com destaque especial para as interações H-H (azul), que são as de maior proporção para a contribuição das forças de coesão para essa matéria no estado sólido.

De acordo com a Figura 57, a análise superficial de Hirshfeld da estrutura cristalina, considerando apenas o isômero (R)-fixolide-4-metiltiosemicarbazona, indica que as

interações intermoleculares mais relevantes para a coesão cristalina são as seguintes: $H \cdots H$ (75.8%), $H \cdots S/S \cdots H$ (11.5%), $H \cdots C/C \cdots H$ (8.3%) and $H \cdots N/N \cdots H$ (4.4%). O mesmo foi realizado para o isômero (S)–fixolide-4- metiltiosemicarbazona (Figura 58 e Figura 59) onde obteve-se resultados similares, sugerindo que as interações intermoleculares mais relevantes para o empacotamento de cristais são as seguintes: $H \cdots H$ (76.0%), $H \cdots S/S \cdots H$ (11.4%), $H \cdots C/C \cdots H$ (8.2%) and $H \cdots N/N \cdots H$ (4.4%).

Figura 57 - O gráfico de impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o isômero (R) do composto do título mostrando (a) H···H, (b) H···S/S···H, (c) H···C/C···H e (d) H···N/N···.H contatos em detalhe (pontos ciano). As contribuições das interações para a coesão do cristal são 75,8, 11,5, 8,3 e 4,4%, respectivamente. Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são as distâncias internas e



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira(2023).

Figura 58 - Vistas lateral da representação gráfica da superfície de Hirshfeld (dnorm) para o isômero (S) do composto. A superfície é desenhada com transparência e simplificada para maior clareza. As regiões com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em magenta.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira (2023).

Figura 59 - O gráfico de impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o isômero (S) do composto do título mostrando o (a) H…H, (b) H…S/S…H, (c) H…C/C…H e (d) H…N/N….H contatos em detalhe (pontos ciano). As contribuições das interações para a coesão do cristal são 76,0, 11,4, 8,2 e 4,4%, respectivamente. Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são as distâncias internas e externas mais próximas de determinados pontos nos contatos da superfície de Hirshfeld (em Å).



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira (2023).

Apesar dos resultados obtidos através da análise das representações gráficas de superfície de Hirshfeld para ambos os isômeros (R) e (S), terem evidenciado locais de fortes contatos intermoleculares envolvendo átomos de H ligados a átomos de C, não é possível atribuir a essas interação intermolecular do tipo C—H···H—C. A porção referente a cetona apresenta uma região apolar, com predominância de interações intermoleculares fracas, do tipo forças de london. De acordo com a literatura (ALMEIDA *et al.*, 2017), não há contribuição das interações intermoleculares, H····H no arranjo supramolecular do composto, a estrutura cristalina apresenta desordem, e os átomos de H foram colocados geometricamente, com fator R é de 0,0783.

6.8. Análise de Difração de raios X em monocristal para o complexo AHTN-MTSC- Pd(II)

A técnica de difração de raios X em monocristal foi utilizada para determinar a estrutura cristalina inédita de um complexo de paládio(II) derivado do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC (Figura 60), ligante que também é inédito e foi sintetizado e obtido no presente estudo, e teve elucidada sua estrutura cristalina e molecular, anteriormente aqui descrita, no início do presente capítulo.

Figura 60- Complexo de paládio(II) derivado do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC (a) e A estrutura molecular do composto do título, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de probabilidade de 40%. Átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência (b).





Fonte: Elaborada pelo autora.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

A estrutura do complexo de paládio(II) foi resolvida através de métodos diretos de refinamento, utilizando o programa SHELXL e SHELXS. Os gráficos das estruturas moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND e todos os átomos de hidrogênio foram localizados através de parâmetros geométricos.

A análise dos dados obtidos para o complexo, demonstrou que este composto cristaliza em um sistema triclínico, sendo pertencente ao grupo espacial P⁻1. Os principais dados cristalográficos constam na Tabela 15, os dados de todas as ligações (comprimentos e ângulos), coordenadas atômicas, e refinamento da estrutura constam em Anexo A.
Dade	os do cristal
Fórmula Empírica	$C_{40}H_{60}N_6PdS_2 \cdot C_2H_6O$
Massa molecular g/mol	841.52
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinic, <i>P</i> [−] 1
Temperatura (K)	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12.412 (3), 12.430 (4), 15.700 (5)
a, b, g (°)	69.021 (5), 86.730 (6), 75.348 (9)
Volume (Å ³)	2186.6 (11)
Ζ	2
Tipo de radiação	Mo Ka
μ (mm ⁻¹)	0.56
Tamanho do cristal (mm)	$0.22\times0.16\times0.15$
Dade	os de coleta
Difratômetro	Bruker D8 Venture Photon 100 diffractometer
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS; Krause et al., 2015)
T_{\min}, T_{\max}	0.712, 0.746
N^{o} de medidas independentes e $[I > 2\sigma(I)]$ reflexões observadas	102991, 10905, 10009
$R_{\rm int}$	0.033
$(\sin q/l)_{max}$ (Å ⁻¹)	0.668
Dados d	lo refinamento
$R[F^2 > 2s(F^2)], wR(F^2), S$	0.028, 0.069, 1.03
N° de reflexões	10905
N° de parametros	524
Tratamento átomos de H	Posições dos átomos de H calculadas geometricamente (constr)
$D\tilde{n}_{max}, D\tilde{n}_{min}$ (e Å ⁻³)	1.16, -0.85

Tabela 15 - Dados do cristal, da coleta e do refinamento da estrutura do composto.

Computer programs: *APEX3* (Bruker, 2015), *SAINT* (Bruker, 2015), SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2015*a*), *SHELXL* 2018/3 (Sheldrick, 2015*b*), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), Crystal Explorer (Wolff *et al.*, 2012), *WinGX* (Farrugia, 2012), *publCIF* (Westrip, 2010) & enCIFer (Allen *et al.*, 2004).

As tiossemicarbazonas e seus complexos metálicos, são de grande interesse da química de coordenação, devido as suas propriedades aqui já mencionadas no capítulo da revisão bibliográfica deste estudo. Esses compostos, contribuem com a sua capacidade de se coordenar a centros metálicos formando compostos de coordenação (ALY *et al*,2023), e em especial suas aplicações biológicas (SINGH *et al.*,2023).

Aqui, como parte de nosso interesse na potencialidade dos compostos tiossemicarbazonas e seus complexos, com o intuito de contribuir para a química de

coordenação, apresenta-se a seguir os dados da estrutura cristalina e análise de Hirshfeld do primeiro complexo homoléptico denominado Fixolide 4-metiltiosemicarbazonato de paládio(II) ou AHTN-MTSC-Pd(II), como tem sido nomeado ao longo do trabalho desde a descrição de sua de obtenção, no capítulo da metodologia da síntese dos complexos.

A Figuras 61 e 62 representam a unidade assimétrica da estrutura molecular do composto de coordenação, que consiste em um complexo homoléptico bistiossemicarbazonato de paládio(II) com uma molécula de etanol como solvato, tendo o centro metálico coordenado por duas moléculas de ligantes desprotonadas. Para um melhor entendimento e clareza dos dados aqui descritos, duas figuras foram desenhadas, mostrando as duas imagens dos ligantes separadamente, como L1 e L2.

Os átomos que compõem a porção do Ligante 1 (L1), estão apresentados e rotulados da seguinte forma, para os átomos de carbono, de C1 até C20, para os átomos de nitrogênio, N1 até N3 e o átomo de enxofre S1, de acordo com a Figura 61.

Figura 61 - Estrutura molecular do composto do título, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de 40% de probabilidade para o primeiro ligante (L1), o centro metálico (PdII) e a molécula de solvato (etanol). Os átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência e rotulados como C9A, C10A, 16A e C18A para o isómero (R) e C9B, C10B, 16B e C18B para o isómero (S). A figura é simplificada para maior clareza.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Para os átomos que compõem a porção do Ligante 2 (L2), estão apresentados na Figura 62, rotulados da seguinte forma, para os átomos de carbono, do C21 até C40, para os átomos de nitrogênio, N4 até N6 e para o átomo de enxofre S2.

Figura 62- Estrutura molecular do composto do título, mostrando a marcação dos átomos e os elipsóides de deslocamento desenhados no nível de 40% de probabilidade para o segundo ligante (L2) e o centro metálico (PdII). Os átomos desordenados são desenhados com 40% de transparência e rotulados como C29A, C30A, 37A e C38A para o isómero (S) e C29B, C30B, 37B e C38B para o isómero (R). A figura é simplificada para maior clareza.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Em ambas as figuras é possível visualizar o centro metálico com o átomo de paládio, porém somente na Figura 64 pode ser observado a molécula de etanol como solvato de cristalização. A partir das imagens das Figuras 62 e 63, pode-se constatar que o composto de coordenação consiste um centro metálico rodeado por dois ligantes aniônicos tiossemicarbazona atuando de forma quelante bidentada "N,S"- doador e formando anel quelato pentagonal através dos átomos doadores de elétrons (k^2N^2,S -doador) em uma configuração *trans*.

O composto apresenta número de coordenação 4, o complexo apresentou uma geometria quadrática-planar levemente distorcida, onde a molécula adotou uma configuração *trans* em relação aos átomos em torno da ligação entre os nitrogênios do grupo azometínico.

Foi observado os seguintes ângulos na esfera de coordenação: N(3)—Pd(1)—N(6) e S(1)—Pd(1)—S(2) 178,02(5)° e 164,63(2)°. E o desvio máximo do plano que passa pelos átomos da esfera de coordenação Pd1/N3/N6/S1/S2, equivale a 0,1722 (4)Å para S1, com maior valor de desvio do plano ideal 0.1409 Å para os átomos selecionados.

No que diz respeito ao fragmento N—N—C—S, o ângulo de torção para N3—N2— C2—S1 é de -5,6(2)°, enquanto para N6—N5—C22—S2 é de -1.7(2)°, e o desvio máximo do plano que passa pelos átomos N3/N2/C2/N1/S1 é 0,0567 (1)Å para N2, com o maior valor de desvio do plano ideal é de 0,0403 Å. O desvio máximo do plano que passa pelos átomos N6/N5/C22/N4/S2, equivale a -0.0307 (8) Å for N6, e o maior valor de desvio do plano ideal é de 0.0269 Å.

O ângulo diedro entre os átomos N/N/C/N/S e os ligantes L1 e L2 é de 61.34(4)°. Para o primeiro ligante L1, o ângulo diedro entre os átomos N3/N2/C2/N1/S1 e o anel aromático é 46.68(5)°, enquanto para o segundo ligante L2, o ângulo entre N6/N5/C22/N4/S2 e seu respectivo anel aromático é de 50.66(5)°. Devido ao que foi descrito e encontrado para os ângulos entre os fragmentos das porções do tiossemicarbazonato e os ângulos de seus respectivos anéis aromáticos, o composto apresenta uma estrutura altamente distorcida, que pode ser mais bem visualizada nas Figuras 62 e 63.

A Figura 63 juntamente com os dados da Tabela 16, ilustra uma ligação intramolecular observada no composto de coordenação, as mesmas propiciaram a formação de anéis com arranjo de motivo, a partir das ligações, C24—H24C…S1. Arranjo de motivo S(6), é sugerido a formação de um ambiente de coordenação macrocíclico com as ligações de hidrogênio em relação ao centro metálico. Ainda na unidade assimétrica, observa-se a interação intermolecular N4—H2…O1, ligando o complexo à molécula de solvato etanol (Figura 63, Tabela 16). Além disso, uma interação anagóstica fraca C24—H24C…Pd1 pode ser sugerida.

Figura 63- Representação gráfica da ligação de hidrogênio dentro da unidade assimétrica do composto. A ligação de hidrogênio intramolecular H24C···S1 é desenhada como linhas tracejadas, formando um anel de motivo S(6), de modo que um tipo de ambiente de coordenação macrocíclica pode ser sugerido para o centro metálico. A ligação de hidrogênio intermolecular H2···O1, também desenhada como linhas tracejadas, conecta o composto de coordenação com a molécula de solvato (etanol).



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Tabela 16 - Interações de hidrogênio (Å)	(shelx).
--	----------

D—H···A	<i>D</i> —H	$H \cdots A$	$D \cdots A$	D—H···A
C24—H24 <i>C</i> ···S1	0.98	2.73	3.5061 (19)	136
$N1$ — $H1$ ···· $S1^i$	0.88	2.57	3.411 (2)	160
N4—H2…O1	0.88	2.01	2.879 (2)	167
01—H3…S2 ⁱⁱ	0.84	2.43	3.2596 (16)	169

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

Na figura 64, está a representação da esfera de coordenação para o composto, onde o ângulo observado entre a distância dos átomos C—H···M é 117.78 (2)° e entre H···Pd no valor de 2.8235 (7) Å, que está no limite máximo para tais interações.

Figura 64 - Representação gráfica da esfera de coordenação do complexo e da interação intramolecular anagóstica H…Pd. A molécula de solvato é omitida e a figura é simplificada para maior clareza.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

De acordo com a literatura, uma interação agóstica, que envolve uma ligação covalente ou três centros, e dois elétrons, requer uma determinada distância entre os átomos H…M de pelo menos 2,3 Å e o ângulo C—H…M deve variar entre 90° e 140°. Para uma interação anagóstica, como ocorreu neste composto, a distância entre os átomos H…M deve variar de 2,3 Å a 2,9 Å e o ângulo C—H…M, entre 110° e 170°, sendo uma interação de natureza eletrostática (BROOKHART; GREEN; PARKIN, 2007).

Holaday e colaboradores, reportaram em 2014, um complexo que junto deste, corrobora com a proposta de interação anagóstica H24C····Pd1 para o complexo AHTN-MTSC-Pd(II), através do estudo de interações anagósticas em complexos metálicos derivados do 5,15-porfodimetano, onde relataram a distância H····Pd de 2,89 Å, considerada uma interação desta natureza (HOLADAY *et al.*, 2014).

Além disso, observa-se a partir das Figuras 61 e 63, como informação estrutural adicional que, o átomo H24C une o átomo de oxigênio O1 da molécula de etanol dentro da unidade assimétrica e o átomo Pd1 em uma interação anagóstica eletrostática intramolecular fraca.

Ainda em relação a estrutura do complexo nas Figuras 61 e 63, cada ligante derivado do tiossemicarbazonato está desordenado em relação ao anel alifático e a dois grupos metila. Para o primeiro ligante (L1), os átomos C9 e C10 no anel alifático e os grupos metila C16 e C18, são/estão desordenados. De forma análoga, para o segundo ligante (L2), os átomos C29 e C30 no anel alifático e os grupos metila C37 e C38. Para ambos os ligantes, a desordem observada inclui os átomos quirais de carbono (C10 e C30) e dessa forma, os isômeros R e S podem ser observados.

Considerando as posições das ligações C-H, nos ligantes L1 e L2, essas estão em direções opostas. As ligações C10A-HA e C10B-HB estão em direções opostas, e o isômero R é atribuído aos átomos marcados com A. Já para o caso de L2, as ligações C30A-H30A e C30B-H30B também estão em direções contrárias, sendo o isômero S como seus átomos marcados com B. Ressalta-se que esta ocupação em sítio invertidos para a isomeria (R,S) dos dois ligantes é uma característica notável da estrutura deste complexo.

Nas tabelas 17 e 18, encontra-se alguns dados estruturais detalhados em relação aos anéis alifáticos presentes na estrutura molecular do complexo, na Tabela 17 dados sobre os desvios máximos do plano médio que passa pelos anéis e na Tabela 18 dados relacionados aos ângulos de torção sobre partes desordenadas dos derivados do Fixolide (AHTN).

 Tabela 17- Os desvios máximos do plano médio através dos anéis alifáticos e os respectivos r.m.s. desvios dos átomos selecionados para o complexo (Å).

Anéis alifáticos	max. deviation (+)	max. deviation (-)	r.m.s.
C7/C8/C9A/C10A/C11 /C12	0.3472 (19) [C10A]	-0.3430 (19) [C9A]	0.2152
C7/C8/C9B/C10B/C11 /C12	0.4019 (32) [C9B]	-0.3306 (32) [C10B]	0.2309
C27/C28/C29A/C30A/ C31/C32	0.3075 (23) [C30A]	-0.3484 (24) [C29A]	0.2052
C27/C28/C29B/C30B/ C31/C32	0.3518 (39) [C29B]	-0.3787 (38) [C30B]	0.2280

Para a estrutura molecular do primeiro ligante (L1), consulte: Figura 71. Para o segundo ligante (L2), consulte: Figura 72.

Composto	Isômero	Chiral atom[S.O.F.]	Atom chain	Torsion angle
$C_{17}H_{24}O_2{}^a$	R	C10A [0.683 (4)]	C9-C10A-C11A- C12	-67.0 (3)
$C_{17}H_{24}O_2{}^a$	S	C10B [0.317 (4)]	C9-C10B-C11B- C12	71.8 (6)
$C_{20}H_{31}N_3S^b$	R	C10A [0.646 (14)]	C8-C9A-C10A- C11	-66.4 (7)
$C_{20}H_{31}N_3S^b$	S	C10B [0.354 (14)]	C8-C9B-C10B- C11	67.7 (16)
$\begin{array}{c} Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C \\ {}_{2}H_{6}O^{c} \end{array}$	R	C10A [0.624 (2)]	C8-C9A-C10A- C11	-68.3 (3)
$\begin{array}{c} Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C \\ {}_{2}H_{6}O^{c} \end{array}$	S	C10B [0.376 (2)]	C8-C9B-C10B- C11	71.0 (4)
$\begin{array}{c} Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C \\ {}_{2}H_{6}O^{c} \end{array}$	R	C30B [0.3752 (2)]	C28-C29B-C30B- C31	-71.5 (5)
$\frac{Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C}{_{2}H_{6}O^{c}}$	S	C30A [0.624 (2)]	C28-C29A-C30A- C31	64.7 (3)

Tabela 18 - Ângulos de torção selecionados para comparação com compostos da literatura (°)

(a) Derivado do ácido (R/S)-Fixolide carboxílico (Kuhlich *et al.*, 2010);
(b) (R/S)-fixolida 4-metiltiosemicarbazona (Melo *et al.*, 2023a);

(b) (R/S)-11x010da 4-internatiosennicarbazona (intero *et al.*, 2025a);

 $(c)\ complexo\ homoléptico\ bis-(R/S)-fixolida\ 4-metiltiosemicarbazonato\ PdII(presente\ trabalho).$

Os fragmentos N—N—C(=S)—N dos ligantes, apresentados a seguir na Tabela 19, são quase planares, apresentando os desvios máximos do plano médio dos átomos selecionados, nos valores de 0,0567 (1) Å e -0,0307 (8) Å e o ângulo diédrico com os respectivos anéis aromáticos nos valores de 46,68 (5)° e 50,66 (4)°, resultando em uma estrutura altamente distorcida para o complexo. Os valores dos comprimentos das ligações para o fragmento, N—N—C(=S)—N, foram expressos para um melhor entendimento traçando um paralelo com os valores obtidos através dos dados da estrutura cristalina do ligante precursor, AHTN-MTSC, que também foi sintetizado e obtido e relatado no presente capítulo deste trabalho. Os detalhes estão nas legendas da Tabela 19 a seguir.

	N—N	N—C	C—S
$C_{20}H_{31}N_3S^a$	1.386 (3)	1.376 (4)	1.666 (3)
$Pd(C_{16}H_{14}N_3S)_2^b$	1.390 (2)	1.293 (2)	1.7520 (19)
	1.393 (2)	1.291 (2)	1.7328 (19)
$Pd(C_{20}H_{30}N_3S)_2 \cdot C_2H_6O^c$	1.3970 (18)	1.304 (2)	1.7520 (17)
	1.4056 (18)	1.306 (2)	1.7644 (16)

 Tabela 19 - Comprimentos de ligação para as entidades N—N—C—S nas formas de ligante neutro, não coordenado e aniônico de derivados de tiosemicarbazona (Å).

(a) Forma neutra e não coordenada da (R,S)-fixolida 4-metiltiosemicarbazona (Melo *et al.* 2023a);
(b) forma aniônica e coordenada do cinamaldeído 4-feniltiosemicarbazonato em um complexo homoléptico PdII (Melo *et al.*, 2023b);

(c) forma aniônica e coordenada do (R,S)-fixolida 4-metiltiosemicarbazonato em um complexo homoléptico PdII, este trabalho.

O complexo aqui apresentado e discutido, apresenta as seguintes características supramoleculares, no cristal as moléculas do complexo estão conectadas via pares de ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do composto N—H…S, ligando as moléculas e formando dímeros centrossimétricos com arranjo de motivo $R2^2(8)$, como ilustra a Figura 65 e Tabela 19.

Figura 65 - Representação gráfica das interações intermoleculares H…S para o complexo, formando um arranjo de motivo R2²(8) em conjunto de gráficos e ligando as moléculas em dímeros centrossimétricos. A molécula de solvato é omitida e a figura é simplificada para maior clareza. *[Código de simetria: (i) -x+2, -y+2, -z+1.]*



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Esses dímeros podem ser inclusive observados através da Figura 66, onde os mesmos são considerados subunidades formando um polímero, unindo as moléculas através das ligações de hidrogênio, uma vez que, estão ligados por pares centrossimétricos de moléculas de etanol através de pontes de N—H…O—H…S em fitas mono-periódicas ligadas a hidrogênio ao longo do eixo a.

Figura 66 - Seção da estrutura cristalina do complexo visualizada ao longo de [100]. As interações intermoleculares H…O e H…S são desenhadas como linhas tracejadas e ligam os compostos de coordenação em fitas monoperiódicas com ligações de hidrogênio ao longo de [011].



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Na Figura 67 é possível observar que os átomos de oxigênio O1, nas moléculas do cristal, estão atuando como átomos receptores e doadores na ligações de hidrogênio. E os átomos de enxofre atuando como receptores nas interações com hidrogênio do tipo bifurcadas, unidos através de ligações intramolecular com C24—H24C…S1 (Figura 65) e através de interações intermoleculares com S1, melhor visualizado através da Figura 65 e também na Tabela 19.



Figura 67 - Representação gráfica das interações intermoleculares H…O e H…S para o complexo (desenhado como linhas tracejadas). Duas moléculas de solvato atuam como pontes conectando dois complexos em dímeros centrossimétricos. A figura é simplificada para maior clareza. [*Código de simetria: (ii) -x+2, -y+1, -z+2.*]

Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

A análise da superfície de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977) da estrutura cristalina e molecular do complexo AHTN-MTSC- Pd(II), assim como as representações gráficas e a análise bidimensional da superfície de Hirshfeld para o composto foram realizadas com o software CrystalExplorer (WOLFF *et al.*, 2012), tais análises e interpretações foram realizadas separadamente para os isômeros (R) e (S).

A Figura 68, ilustra a representação gráfica da superfície de Hirshfeld para o complexo AHTN-MTSC-Pd(II) e sua molécula de etanol que se comportou como solvato, estão representadas no modo transparente, que permite a visualização dos átomos e das ligações químicas das moléculas.

Figura 68 - Representação gráfica da superfície de Hirshfeld (dnorm) para o complexo. A superfície é desenhada com transparência e as regiões com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em magenta. A figura é simplificada para maior clareza.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

As regiões da superfície de Hirshfeld com as interações intermoleculares mais fortes aparecem em tonalidades de vermelho, para os átomos H1, H3, S1 e S2, de acordo com a Figura 68, são os mesmos átomos que estão envolvidos nas ligações intermoleculares $H \cdots S$ das Figuras 65, 66 e 67.

Os dados da análise de superfície de Hirshfeld (Figura 69), indica que as ligações intermoleculares de maior relevância no empacotamento cristalino são: (a) $H \cdots H$ (81.6/82.0%), (b) $H \cdots C/C \cdots H$ (6.5/6.4%), (c) $H \cdots N/N \cdots H$ (5.2/5.0%) e (d) $H \cdots S/S \cdots H$ (5.0/4.9%). Ressalta-se que os átomos com maior e menor S.O.F, foram considerados separadamente.

Figura 69- O gráfico de impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o complexo mostrando os contatos intermoleculares em detalhes (pontos ciano) e apenas átomos com maior S.O.F. foram considerados para esta avaliação. As principais contribuições para a coesão do cristal são (a) H…H = 81,6%, (b) H…C/C…H = 6,5%, (c) H…N/N· …H = 5,2% e (d) H…S/S…H = 5,0%. Os valores di (eixo x) e de (eixo y) são as distâncias internas e externas mais próximas de determinados pontos na superfície de Hirshfeld (em Å).



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Na Figura 69 está a representação gráfica das interações intermoleculares do complexo de paládio (II), com as interações H-H, as em maior quantidade em termos de porcentagem, marcadas em azul. O gráfico mostra os pontos de contato para as interações intermoleculares na superfície de Hirshfeld, sendo de e di valores das distâncias de pontos externos e internos da superfície em Å.

Ainda nota-se que os valores de e di são os pontos mais externos e internos da superfície onde os contatos das interações intermoleculares são encontrados.Os pontos referem-se à todas as interações intermoleculares (cinza), com destaque especial para as interações H-H (azul), que são as de maior proporção para a contribuição das forças de coesão para essa matéria no estado sólido (SPACKMAN; BYROM, 1997).

Com o objetivo de contribuir ainda mais com a química de coordenação e ciência dos materias, o composto de coordenação derivado do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC-Pd(II), foi relatado aqui neste trabalho através de sua síntese, estrutura cristalina e análise de Hirshfeld, sendo um complexo homoléptico de Pd(II) inédito obtido do ligante AHTN-MTSC atuando como ligante aniônico.

6.9. Análise de Difração de raios X em monocristal para o complexo CINAM-FTSC- Pd(II)

A técnica de difração de raios X em monocristal foi utilizada para determinar a estrutura cristalina inédita de um complexo de paládio(II) derivado do ligante tiossemicarbazona CINAM-FTSC. As estruturas foram resolvidas através de métodos diretos de refinamento, utilizando o programa SHELXL e SHELXS. Os gráficos das estruturas moleculares foram obtidos através do programa DIAMOND e todos os átomos de hidrogênio foram localizados através de parâmetros geométricos.

A análise dos dados obtidos para o complexo de paládio(II), demonstrou que este composto cristaliza em um sistema monoclínico, sendo pertencente ao grupo espacial P21/c. Os principais dados cristalográficos constam na Tabela 20, os dados de todas as ligações (comprimentos e ângulos), coordenadas atômicas, constam no Anexo A.

Dados do cristal				
Fórmula Empírica	C32H28N6PdS2			
Massa molecular g/mol	667.12			
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclinic, $P2_1/c$			
Temperatura(K)	299			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	15.084 (5), 11.418 (4), 17.097 (6)			
β (°)	91.097 (9)			
Volume (Å ³)	2944.0 (16)			
Z	4			
Tipo de radiação	Μο Κα			
μ (mm ⁻¹)	0.81			
Tamanho do cristal (mm)	0.25 imes 0.18 imes 0.11			
Dad	os da coleta			
Difratômetro	Bruker D8 Venture Photon 100 area detector diffractometer			
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS; Krause et al., 2015)			
Tmin, Tmax	0.699, 0.746			
N° de medidas independentes e $[I > 2\sigma(I)]$ reflexões observadas	87933, 7344, 6204			
Rint	0.042			
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.668			
Dados d	lo refinamento			
$R[F^2 > 2 \Box (F^2)], wR(F^2), S$	0.026, 0.063, 1.05			
N° de reflexões	7344			
N° de parametros	370			
Tratamento átomos de H	Posições dos átomos de H calculadas geometricamente (constr)			
$\Delta \rangle_{max}, \Delta \rangle_{min}$ (e Å ⁻³)	0.34, -0.50			

Tabela 20 - Dados do cristal, da coleta e do refinamento da estrutura do composto.

Computer programs: *APEX3* (Bruker, 2015), *SAINT* (Bruker, 2015), SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2015*a*), *SHELXL* 2018/3 (Sheldrick, 2015*b*), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), Crystal Explorer (Wolff *et al.*, 2012), *WinGX* (Farrugia, 2012), *publCIF* (Westrip, 2010) & enCIFer (Allen *et al.*, 2004).

A Figura 70, representa a unidade assimétrica da estrutura molecular do composto de coordenação, tendo o centro metálico coordenado por duas moléculas desprotonadas, ou seja, ligante aniônico tiossemicarbazona atuando de forma quelante bidentada "N,S"- doador e formando anel quelato pentagonal através dos átomos doadores de elétrons (k^2N^I,S -doador). A molécula adotou uma configuração trans em relação aos átomos em torno da ligação N2-N1 do grupo azometínico, foi observado os seguintes ângulos na esfera de coordenação N(1)—Pd(1)—N(4) e S(1)—Pd(1)—S(2) 178,31(6)° e 177,57(2)°. O íon paládio apresenta

número de coordenação 4, este complexo apresentou uma geometria quadrática-planar levemente distorcida, característica típica para spin baixo e campo forte, configuração eletrônica d^8 .





Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Bianca Barrero Martins, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

O desvio máximo do plano que passa pelos átomos da esfera de coordenação Pd1/N1/N4/S1/S2, equivale a 0,0227 (5)Å para Pd1, e o maior valor de desvio do plano ideal é de 0,0151. Embora a esfera de coordenação do centro metálico seja planar, as moléculas dos ligantes não são. No que diz respeito ao fragmento N—N—C—S, o ângulo de torção para N1—N2—C10—S1 é de 0,6(3)°, enquanto para N4—N5—C26—S2 é de -0,4(3)°. Ambos os ligantes não são planares, com o ângulo entre os planos médios através dos anéis aromáticos C4- C9 e C11-C16 de 15,750 (131)°, e pelo anel aromático (C20-C25 e C27-C32) apresenta o ângulo de 45,525 (80)°.

A Figura 71 juntamente com os dados da Tabela 65, ilustra as 4 ligações intramoleculares que são observadas no composto de coordenação, as mesmas propiciaram a formação de anéis com arranjo de motivo, apartir das ligações e interações, C1—H1····S2 e C17—H14····S1, arranjo de motivo S(5), e C16— H13····N2 e C32—H26····N5, do tipo S(6). Levando em consideração as formações dos anéis com arranjo de motivo S(5) é sugerido a formação de um ambiente de coordenação macrocíclico com as ligações de hidrogênio em relação ao centro metálico Pd(II), já a formação dos anéis S(6) contribuíram para estabilização da estrutura molecular, como é possível visualizar na Figura 71.



Figura 71 - Interações intramoleculares de hidrogênio do composto C—H…S e C—H…N (linhas tracejadas), formando anéis de arranjo de motivos S(5) e S(6).

Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Bianca Barrero Martins, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

D—H···A	D—H	$H \cdots A$	$D \cdots A$	D—H···A
C1—H1…S2	0.93	2.60	3.230 (2)	126
C16—H13…N2	0.93	2.32	2.887 (3)	119
C17—H14…S1	0.93	2.72	3.355 (2)	126
C32—H26…N5	0.93	2.39	2.911 (3)	115
$N3$ — $H27$ ···· $S2^{i}$	0.86	2.63	3.4805 (18)	171
$N6$ — $H28$ ···· $S1^{ii}$	0.86	2.84	3.6554 (19)	159
	~			

Tabela 21 - Interações de hidrogênio (Å) (shelx).

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

No cristal as moléculas do complexo estão conectadas via ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina do composto $H \cdots S$, formando anéis com arranjo de motivo $R2^2(8)$, e construção de um polímero em sistema unidimensional com as ligações de hidrogênio ao longo do eixo c (Figura 72).

Figura 72- Seção da estrutura cristalina do complexo vista ao longo do eixo b, mostrando as interações N—H…S (linhas tracejadas), formando anéis do motivo do conjunto de gráficos R2²(8) e ligando as moléculas ao longo do c -eixo. [*Códigos de simetria: (i) x, -y+1/2, z+1/2; (ii) x, -y+1/2, z-1/2.*]



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Bianca Barrero Martins, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Os dados presentes na Tabela 22, estão dispostos de forma comparativa com relação aos comprimentos das ligações N—N—C—S presentes no ligante cinamaldeído-4feniltiossemicarbazona $C_{16}H_{15}N_3S$, precursor da síntese de obtenção do complexo CINAM-FTSC-Pd(II) e sua comparação com dados da literatura, os respectivos complexos homolépticos Ni($C_{16}H_{14}N_3S$)₂ (SONG *et al.*, 2014) e Pd($C_{16}H_{14}N_3S$)₂. Os dados do cristal estão de acordo com os valores de comprimento de ligação da literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

 Tabela 22 - Comprimentos de ligação para a porção do ligante N—N—C—S no cinamaldeído-4-feniltiosemicarbazona como molécula neutra e como ligante aniônico (Å).

	N—N	N—C	C—S	
C16H15N3S ^{a,c}	1.369 (2)	1.354 (2)	1.6704 (19)	
$Ni(C_{16}H_{14}N_{3}S)_{2}^{b,c}$	1.405 (5)	1.301 (6)	1.730 (5)	
$Pd(C_{16}H_{14}N_{3}S)_{2}^{b,d}$	1.390 (2)	1.293 (2)	1.7520 (19)	
	1.393 (2)	1.291 (2)	1.7328 (19)	

^aNeutro, ligante livre: cinamaldeido-4-feniltiossemicarbazona (CINAM-FTSC). ^baniônico, ligante coordenado: cinamaldeido-4-feniltiossemicarbazona (CINAM-FTSC). ^c(SONG, *et al.*, 2014); ^d CINAM-FTSC-Pd(II). A análise da superfície de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) da estrutura cristalina do complexo de Pd(II) foi realizada com CrystalExplorer (WOLFF *et al.*, 2012). As representações gráficas da superfície de Hirshfeld para o composto estão representadas no modo transparente, que permite a visualização dos átomos e das ligações químicas das moléculas. E as regiões da superfície de Hirshfeld com as interações intermoleculares mais fortes aparecem em tonalidades de vermelho, para os átomos S1, H27, S2 e H28, de acordo com a Figura 73, mesmos átomos que estão envolvidos nas ligações intermoleculares N— H…S (Figura 72), são N3—H27…S2i e N6—H28…S1ii com os seguintes códigos de simetria: (i) x, -y+1/2, z+1/2; (ii) x, -y+1/2, z-1/2.].

Figura 73 - Duas vistas laterais (a) e (b) da representação gráfica da superfície de Hirshfeld (dnorm) para o complexo. A superfície é desenhada com transparência e simplificada para maior clareza. As regiões de superfície com interações intermoleculares mais fortes são mostradas em magenta.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Bianca Barrero Martins, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

Com o objetivo de obter informações mais detalhadas quanto as interações presentes nesse complexo de paládio(II), foram calculadas superfícies de Hirshfeld com a projeção bidimensional em função dos parâmetros de e di, denominados fingerprint (impressão digital), utilizando o programa CrystalExplorer. Esta análise permite a visualização da contribuição relativa de cada contato presente neste composto de coordenação (Figura 74).

Os dados da análise de superfície de Hirshfeld, que podem ser visualizados na Figura 76, indica ainda que as ligações intermoleculares de maior relevância no empacotamento cristalino são: (a) H···H (45.3%), (b) H···C/C···H (28.0%), (c) H···S/S···H (8.0%) e (d) H···N/N···H (7.4%). O fato de a maior parte das contribuições para o empacotamento cristalino serem de interações H-H indica a natureza da força do empacotamento como sendo de forças fracas, tipo London, van der Waals e momento de dipolo induzido.

Na Figura 74 está a representação gráfica das interações intermoleculares do complexo de paládio (II), com as interações H-H, as em maior quantidade em termos de porcentagem, marcadas em azul. O gráfico mostra os pontos de contato para as interações intermoleculares na superfície de Hirshfeld, sendo de e di valores das distâncias de pontos externos e internos da superfície em Å.

A fusão entre as superfícies de e di, normalizadas em função do raio de Van de Waals permite gerar uma superfície de Hirshfeld chamada normalizada dnorm (MCKINNON; SPACKMAN; MITCHELL, 2004), onde neste mapeamento é possível observar tanto a intensidade como a distância entre os contatos das interações intermoleculares, em função destas distâncias determinadas nas superfícies de e di, tem-se um gráfico de dispersão dos valores de versus di, que relacionada as distâncias dos contatos atômicos, permitindo se o contato participa de algum tipo de interação intermolecular específico ou não, além de fornecer porcentagem de recorrência a que este contato apresenta sobre a superfície (SPACKMAN; BYROM, 1997).

Os valores de e di são os pontos mais externos e internos da superfície onde os contatos das interações intermoleculares são encontrados. Todos os valores são em Å. Os pontos referem-se à todas as interações intermoleculares (cinza), com destaque especial para as interações H-H (azul), que são as de maior proporção para a contribuição das forças de coesão para essa matéria no estado sólido (Figura 74).

Figura 74 - O gráfico da impressão digital bidimensional da superfície de Hirshfeld para o complexo mostrando (a) H…H, (b) H…C/C…H, (c) H…S/S …H e (d) Contatos H…N/N….H em detalhes (pontos ciano). As contribuições das interações para a coesão do cristal são de 45,3, 28,0, 8,0 e 7,4%, respectivamente.



Fonte: "Acta Crystallographica Section E", Ana Paula Lopes de Melo, Bianca Barrero Martins, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni e Adriano Bof de Oliveira.(2023).

No intuito de contribuir com a area da química de coordenação e ciência dos materias, o presente composto de coordenação derivado de um ligante tiossemicarbazona, foi relatada aqui neste trabalho através de sua síntese, estrutura cristalina e análise de Hirshfeld, sendo um complexo homoléptico de Pd(II) inédito obtido do cinamaldeído-4feniltiossemicarbazona atuando como ligante aniônico.

7. MANEJO DE RESÍDUOS

Os resíduos gerados ao longo do período de execução da parte experimental deste trabalho foram coletados, armazenados em frascos de vidro âmbar, rotulados de acordo com os padrões definidos pelo comitê de gerenciamento de resíduos da EQA e armazenado para posterior coleta e destino correto pela FURG.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados que foram obtidos neste trabalho, pode-se concluir que foram sintetizados cinco ligantes tiossemicarbazonas, dos quais, três destes são derivados da cetona 6-Acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralin (AHTN) ou Fixolide e dois destes ligantes derivados do aldeído *trans*-cinamaldeído (CINAM). Através de pesquisa em banco de dados "SciFinder" (Chemical Abstracts Service, 2023), este trabalho é o primeiro a relatar a síntese para os três primeiros ligantes sintetizados derivados da cetona 6-Acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralin (AHTN) ou Fixolide, não há nenhum dado na literatura em termos de estrutura cristalina/molecular reportado para esses compostos até o presente momento.

Todos os ligantes foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e análise elementar. As análises através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, confirmaram a obtenção dos compostos pela formação e posterior aparecimento do estiramento da ligação C=N, devido ao ataque nucleofílico sofrido pelo carbono da carbonila através do nitrogênio da amina primária das tiossemicarbazidas.

As análises através da espectroscopia na região do ultravioleta-visível para os ligantes mostraram que, os mesmos permanecem na forma tiona, devido às insaturações e bandas presentes referentes aos principais grupos que caracterizam esta classe de ligantes.

As análises elementares, através da técnica de microanálise (CHN %) contribuíram para determinação do grau de pureza e determinação das fórmulas mínimas.

Foram sintetizados e obtidos 9 complexos, destes 3 complexos de níquel(II) e 3 complexos de paládio(II) através de síntese com os ligantes tiossermicarbazonas derivados do 6-Acetil-1,1,2,4,4,7-hexametiltetralin (AHTN) ou Fixolide. Também foram obtidos 3 complexos através de reações com os ligantes tiossemicarbazonas derivados do *trans*-cinamaldeído (CINAM), sendo estes dois complexos de platina(II) e um complexo de paládio(II).

Todos os complexos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e análise elementar.

Em relação aos complexos foi confirmada sua obtenção através das perturbações observadas nas bandas referentes às funções iminas e tiocarbonila, além da ausência das bandas referentes a função amina indicando assim a ocorrência da formação do complexo. Comprovou-se também através da análise espectroscópica na região do ultravioleta- visível a obtenção dos complexos, através dos cálculos da absortividade molar e presença das bandas de transferência de carga.

A partir das análises de difração de raios X em monocristal foi possível confirmar os resultados obtidos nas análises de infravermelho e ultravioleta-visível. Além disso, foi evidenciado, a obtenção de três estruturas cristalinas e moleculares, para o ligante AHTN-MTSC e para os complexos AHTN-MTSC-Pd(II) e CINAM-FTSC-Pd(II).

O ligante AHTN-MTSC forma um polímero unidimensional através de ligações de hidrogênio intermoleculares, N–H···S, cristaliza em um sistema monoclínico, grupo espacial P21/c, já as unidades assimétricas dos dois complexos de paládio(II) determinadas apresentou duas moléculas com ambiente de coordenação NC=4 em torno dos centros metálicos de Pd(II) com geometrias quadrado planar levemente distorcidas. Todas as estruturas apresentaram as tiossemicarbazonas atuando de forma quelante bidentada "*N*,*S*"-doador, formando anéis quelato pentagonais através dos átomos doadores de elétrons (k^2N^1S -doador) para o complexo CINAM-FTSC-Pd(II) e através dos átomos doadores de elétrons (k^2N^2 ,*S*-doador) para o complexo AHTN-MTSC-Pd(II).

Foi avaliado, de forma complementar aos resultados obtidos através da difração de raios X em monocristal, a natureza das interações intermoleculares, observadas no empacotamento cristalino dos compostos, através da análise de Superfície de Hirshfeld, a análise indicou as interações intermoleculares mais relevantes em torno de $H \cdots H$ nas três estruturas cristalinas elucidadas.

Também foi avaliado de forma qualitativa o potencial dos compostos obtidos quanto às suas propriedades luminescentes através da espectroscopia de fluorescência sincrônica, onde obteve-se como resposta todos os ligantes fluorescentes e frente aos íons metálicos Ni(II), Pd(II) e Pt(II) os complexos exibiram um comportamento de supressão da fluorescência em mesmos intervalos de comprimento de onda de excitação, através da ocorrência do Efeito CHEQ (do inglês Chelation Enhancement Queching Effect).

As técnicas utilizadas foram apropriadas para confirmação da formação das moléculas planejadas e obtidas, assim como atribuir os modos de coordenação dos ligantes e validar as propostas estruturais. O presente trabalho contribui para o estudo da química de coordenação, sendo obtido com êxito e confirmado através de importantes técnicas.

Cabe ainda ressaltar que o presente trabalho de pesquisa, atravessou um período pandêmico (pandemia de COVID-19) e devido a isso, a parte experimental teve uma pausa do dia 16/03/2020 até seu retorno ao trabalho de bancada no espaço do laboratório no dia 15/10/2021 (durante os finais de semana, devido a restrições médicas da autora). O trabalho da parte experimental e realização das análises de caracterização foi finalizado de forma presencial, em caráter de jornada semanal, no período de janeiro de 2022 até março de 2023.

9. PERSPECTIVAS FUTURAS

Existem amostras aptas a serem enviadas para análise de difração de raios X em monocristal para os seguintes compostos tiossemicarbazonas derivados do Fixolide: AHTN-TSC e AHTN-FTSC. E para dois complexos de platina(II): CINAM-MTSC-Pt(II) e CINAM-FTSC-Pt(II), derivados dos ligantes *trans*-cinamaldeído. Todos compostos que tiveram suas sínteses e caracterização reportadas na presente tese.

É importante ressaltar que todos os ligantes, tanto os derivados do CINAM como do AHTN, formaram complexos com o íon Cu(II), onde por sua vez, obteve-se mesmos resultados de supressão da fluorescência obtidos e relatados para os íons Ni(II), Pd(II) e Pt(II), também foram observados para esses complexos com cobre(II), apresentando fenômeno CHEQ. Tais resultados seguem sendo explorados dentro do grupo de pesquisa e os mesmos não fizeram parte desta tese, devido ao grande número de resultados aqui já reportados.

Diante do exposto, tais resultados podem ser explorados dentro de nosso grupo de pesquisa, uma vez que, sabe-se que várias aplicações quanto as propriedades de absorção e emissão de radiação eletromagnética são úteis em análises químicas, utilizando dados potenciais de bases de Schiff e seus compostos de coordenação, como por exemplo, na composição de estudos sobre biossensores de transferência de energia fluorescente, assim como em sensores baseados no aparecimento e desaparecimento da intensidade de fluorescência.

10. TRABALHOS ACADÊMICOS GERADOS NO PERÍODO

10.1. Trabalhos gerados a partir dos resultados desta tese.



research communications



CRYSTALLOGRAPHIC COMMUNICATIONS

ISSN 2056-9890

Received 24 October 2023 Accepted 15 November 2023

Edited by A. Briceno, Venezuelan Institute of Scientific Research, Venezuela

Keywords: palladium(II) thiosemicarbazonecomplex; fixolide 4-methylthiosemicarbazone; Hirshfeld surface analysis; anagostic interaction; hydrogen-bonded macrocyclic environment; hydrogen-bonded ribbons; crystal structure.

CCDC reference: 2308228

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis(2-{1-[(6R,S)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^2$,*S*)palladium(II) ethanol monosolvate

Ana Paula Lopes de Melo,^a Leandro Bresolin,^a* Bárbara Tirloni,^b Renan Lira de Farias^c and Adriano Bof de Oliveira^d

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima 1000, Campus Universitário, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil, ^cDepartamento de Química, Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, 22451-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil, and ^dDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Deda Chagas s/n, Campus Universitário, 49107-230 São Cristóvão-SE, Brazil. ^{*}Correspondence e-mail: leandro_bresolin@yahoo.com.br

The reaction between the (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone and Pd^{II} chloride yielded the title compound, $[Pd(C_{20}H_{30}N_3S)_2]$ - C_2H_6O {common name: *trans*-bis[(R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazonato- $\kappa^2 N^2 S$]palladium(II) ethanol monosolvate}. The asymmetric unit of the title compound consists of one bis-thiosemicarbazonato Pd^{II} complex and one ethanol solvent molecule.



10.2. Participação em trabalhos de outros grupos de pesquisa

J. Chem. Sci. (2021)133:124 https://doi.org/10.1007/s12039-021-01970-x

REGULAR ARTICLE

C Indian Academy of Sciences



Electrochemical characterization of isatin-thiosemicarbazone derivatives

JULIANO DA ROSA JUSTIM^a, LUCAS MARTINS CORREA BOHS^a, BIANCA BARRETO MARTINS^b, KATLEN CHRISTIAN TRIBUZY BANDEIRA^b, ANA PAULA LOPES DE MELO^b, VANESSA CARRATU GERVINI^b, LEANDRO BRESOLIN^b, MARCELO GODOI^a and CARLOS ROBERTO DE MENEZES PEIXOTO^{a,*}^(a) ^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande-FURG, Campus Santo Antônio da Patrulha, Rua Barão do Cahy, 125, Cidade Alta, Santo Antônio da Patrulha, RS 95.500-000, Brazil ^bEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande-FURG, Campus Carreiros, Av. Itália, km 08, Rio Grande, RS 96203-900, Brazil E-mail: carlospeixoto@furg.br; carlos.carlosp@gmail.com

MS received 15 December 2020; revised 13 June 2021; accepted 21 June 2021

Abstract. Herein, we have notably described the electrochemical behavior of four isatin-thiosemicarbazone derivatives. In this regard, cyclic voltammograms of isatin-3-thiosemicarbazone (ITSC), isatin-3-(N⁴-ben-zylthiosemicarbazone) (ITSC-Ph), 1-(5-nitro-2-oxoindolin-3-ylidene)thiosemicarbazide (NO₂-ITSC) and 1-(5-nitro-2-oxoindolin-3-ylidene)-4-phenylthiosemicarbazide (NO₂-ITSC-Ph) have demonstrated an irreversible oxidation process. More specifically, the generation of isatin and thiourea moieties as the final oxidation products was proposed. The cyclic voltammograms also demonstrate irreversible reduction pro-

Materials Science & Engineering C 121 (2021) 111815



In vitro and in silico assessment of antitumor properties and biomolecular binding studies for two new complexes based on Ni^{II} bearing k^2N , S-donor ligands

R.L. Farias^{a,*}, A.M.R. Polez^a, D.E.S. Silva^a, R.D. Zanetti^a, M.B. Moreira^{a,b}, V.S. Batista^c, B. L. Reis^{c,d}, N.M. Nascimento-Júnior^c, F.V. Rocha^e, M.A. Lima^e, A.B. Oliveira^f, J. Ellena^g, C. B. Scarim^h, C.R. Zambomⁱ, L.D. Britoⁱ, S.S. Garridoⁱ, A.P.L. Melo^j, L. Bresolin^J, B. Tirloni^k, J.C. M. Pereira^a, A.V.G. Netto^a

^b Univ. Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgànica, Araraquara, Brazil ^b Univ. Estadual de Londrina (UEL), Departamento de Química, Londrina, Brazil ^c Univ. Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Laboratório de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a a de construcción de Química, Laboratório de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Química, Laboratório de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Química, Laboratório de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Construcción de Construcción de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Construcción de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Construcción de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Construcción de Química Medicinal, Síntese Orgànica e Modelagem Molecular (LaQMedSOMM), Araraquara, ^a de construcción de Construccin de Co Brazil

^d Technische Universität Dresden (TUD), Department of Chemistry and Food Chemistry, Dresden, Germany ⁸ Univ. Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Química, São Carlos, Breail ⁶ Univ. Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Química, São Cristóvão, Breail ⁸ Univ. de São Paulo (USP), Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, Breail

¹ Univ. Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciencias Farmaciuticas, Araraquara, Brazil
 ¹ Univ. Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Departamento de Bioquímica e Química Orgánica, Araraquara, Brazil
 ¹ Univ. Federal do Rio Grande (FURG), Escola de Química e Alimentos, Rio Grande, Brazil

^k Univ. Federal de Santa Maria (UFSM), Departamento de Química, Santa Maria, Brazil

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Keywords: Nickel(II)-complexes Mctallodrugs Mctallodrugs Protein-ligand binding studies mMolecular docking This work deals with two new molecule-based materials, namely Ni^{II}-complexes of general formulae [Ni(L1)₂] (Ni1) and [Ni(L2)2] (Ni2), where L1 = trans-cinnamaldehyde-N(4)-methyl thiosemicarbazone and L2 = transcinnamaldehyde-N(4)-ethyl thiosemicarbazone, as potential antitumor agents. Both compounds were charac-terized by elemental analysis, molar conductivity and spectroscopic techniques (FTIR and NMR). Their molecular structures were obtained by single-crystal X-ray diffraction analysis. Each one crystallizes in a monoclinic space group $P 2_1/c$, also the asymmetric unit comprises of one Ni^{II} ion located on an inversion centre and one anionic linear devices of the structure of the struct

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AALY, A.; ABDALLAH, E. M.; AHMED, S. A. et al. Metal complexes of thiosemicarbazones derived by 2-quinolones with Cu(I), Cu (II) and Ni (II); Identification by NMR, IR, ESI mass spectra and in silico approach as potential tools against SARS-CoV-2. Journal Of Molecular Structure, [S.L.], v. 1265, p. 133480, out. 2022. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133480.

ABDALLA, M. Y.; SWITZER, B. L.; GOSS, C. H. et al. Gallium Compounds Exhibit Potential as New Therapeutic Agents against Mycobacterium abscessus. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, [S.L.], v. 59, n. 8, p. 4826-4834, ago. 2015. American Society for Microbiology. http://dx.doi.org/10.1128/aac.00331-15.

ABDEL-AAL, E. M.; ABOU-ARAB, A. A.; GAMEL, T. H. et al. Fractionation of Blue Wheat Anthocyanin Compounds and Their Contribution to Antioxidant Properties. **Journal Of Agricultural and Food Chemistry**, [S.L.], v. 56, n. 23, p. 11171-11177, 14 nov. 2008. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf802168c.

ABOU-MELHA, K. S.; FARUK, H. Bimetallic complexes of Schiff base bis-[4-hydroxycuomarin-3-yl] -1N,5N-thiocarbohydrazone as a potentially dibasic pentadentate ligand. Synthesis, spectral, and antimicrobial properties. Journal Of the Iranian Chemical Society, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 122-134, mar. 2008. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/bf03245825.

AHMAD, S.; ISAB, A. A.; ALI, S. et al. Perspectives in bioinorganic chemistry of some metal based therapeutic agents. **Polyhedron**, [S.L.], v. 25, n. 7, p. 1633-1645, maio 2006. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2005.11.004.

ALLEN, F. H.; JOHNSON, O.; SHIELDS, G. P. et al. CIF applications. XV. en CIFer: a program for viewing, editing and visualizing cifs. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 335-338, 17 mar. 2004. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s0021889804003528.

ALMEIDA, L. R.; CARVALHO JÚNIOR, P. S.; NAPOLITANO, H. B. et. al. Contribution of Directional Dihydrogen Interactions in the Supramolecular Assembly of Single Crystals: Quantum Chemical and Structural Investigation of $C_{17}H_{17}N_3O_2$ Azine Crystal Growth-Design 17(10): 5145-5153

BABU, P. S.; PRABUSEENIVASAN, S.; IGNACIMUTHU, S.. Cinnamaldehyde - A potential antidiabetic agent. **Phytomedicine**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 15-22, jan. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.phymed.2006.11.005.

BAJAJ, K.; BUCHANAN, R. M.; GRAPPERHAUS, C. A. Antifungal activity of thiosemicarbazones, bis(thiosemicarbazones), and their metal complexes. Journal Of Inorganic **Biochemistry**, [S.L.], v. 225, p. 111620, dez. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111620.

BANERJEE, D.; YOGEESWARI, P.; BHAT, P. et al. Novel isatinyl thiosemicarbazones derivatives as potential molecule to combat HIV-TB co-infection. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 46, n. 1, p. 106-121, jan. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.10.020.

BARBOSA, L. C. D. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: UFV, v. 189, 2007.

BEGUM, S.; DAS, D.; ZANGRANDO, E. et. al. A dithiocarbazate N S Schiff base ligand with a long alkyl chain: synthesis, characterization, dft study and antimicrobial activity of its ni(ii) complex. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 1277, p. 134808, abr. 2023. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134808.

BENHAMED, K.; BOUKLI-HACENE, L.; HAREK, Y. Crystal Structure and DFT Calculation Studies of Ni (II) Cinnamaldehyde Thiosemicarbazone Complex. **Mediterranean Journal of Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 209-218, 2015.

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

BHARTI, A. C.; DONATO, N.; SINGH, S. et al. Curcumin (diferuloylmethane) down-regulates the constitutive activation of nuclear factor– κ B and I κ B α kinase in human multiple myeloma cells, leading to suppression of proliferation and induction of apoptosis. **Blood**, [S.L.], v. 101, n. 3, p. 1053-1062, 1 fev. 2003. American Society of Hematology. http://dx.doi.org/10.1182/blood-2002-05-1320.

BISCEGLIE, F.; PINELLI, S.; ALINOVI, R. et. A. Cinnamaldehyde and cuminaldehyde thiosemicarbazones and their copper(II) and nickel(II) complexes: a study to understand their biological activity. **Journal Of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 140, p. 111-125, nov. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2014.07.014.

BRANDENBURG, K.; PUTZ, H.; BERNDT, M. Diamond. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. J. Appl. Cryst. v. 32, p. 1028-1029', 1999.

BROOKHART, M.; GREEN, M. L. H.; PARKIN, G... Agostic interactions in transition metal compounds. **Proceedings Of the National Academy of Sciences**, [S.L.], v. 104, n. 17, p. 6908-6914, 24 abr. 2007. Proceedings of the National Academy of Sciences. http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0610747104.

BRUICE, P. Y.. Química orgânica. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. v. 2. p. 641, 2010.

BRUKER, A. X. S. **Program name(s).** Madison, Wisconsin, USA. [Older versions (pre-1997) should refer to Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. instead of Bruker AXS.] 2017.

CAREY, Francis et al. Advanced Organic Chemistry. 5 ed. Spring Verlag, 2007.

CASAS, J. S.; CASTIÑEIRAS, A.; RODRÍGUEZ, A. et al. M. Reactions of diorganotin (IV) oxides with isatin 3- and 2-thiosemicarbazones and with isatin 2,3-bis(thiosemicarbazone): influence of diphenyldithiophosphinic acid (isatin:.=:.1h-indole-2,3-dione). Journal Of the Chemical Society, Dalton Transactions, [S.L.], n. 22, p. 4056-4063, 2000. Royal Society of Chemistry (RSC). http://dx.doi.org/10.1039/b005103i.

CHABOWSKI, M.; POLANSKI, J.; JANKOWSKA-POLAńSKA, B. et al. Quality of life of patients with lung cancer. **Oncotargets And Therapy**, [S.L.], p. 1023, fev. 2016. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.2147/ott.s100685.

CHAUDHARY, R. Shelly: Synthesis, Spectral and Pharmacological Study of Cu (II), Ni (II) and Co (II) Coordination Complexes. **Research Journal of Chemical Sciences Aug**, v. 1, n. 5, p. 1-5, 2011.

CUNHA, S.; SANTOS, A. O.; SILVA, T. L. Tiossemicarbazonas: aspectos estruturais, farmacológicos e sintéticos. **Revista Processos Químicos**, [S.L.], v. 5, n. 9, p. 50-55, 3 jan. 2011. Revistas Processos Químicos. http://dx.doi.org/10.19142/rpq.v5i9.132.

DILWORTH, J. R.; HUETING, R.. Metal complexes of thiosemicarbazones for imaging and therapy. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 389, p. 3-15, jul. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.02.019.

DUFFY, K. J.; SHAW, A. N.; DELORME, E. et al. Identification of a Pharmacophore for Thrombopoietic Activity of Small, Non-Peptidyl Molecules. 1. Discovery and Optimization of Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Thrombopoietin Mimics. **Journal Of Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 45, n. 17, p. 3573-3575, 19 jul. 2002. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jm025535c.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação.** Fundamentos e atualidades. 2 ed. São Paulo: Átomo, p. 420, 2009.

FARIAS, R. L.; POLEZ, A. M. R.; SILVA, D. E. S. et al. In vitro and in silico assessment of antitumor properties and biomolecular binding studies for two new complexes based on NiII bearing k2 N. S-donor ligands. **Materials Science and Engineering**: C, [S.L.], v. 121, p. 111815, fev. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2020.111815.

FARRUGIA, L. J. WinGXandORTEP for Windows: an update. **Journal Of Applied Crystallography**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 849-854, 14 jul. 2012. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s0021889812029111.

FREUND, M.; SCHANDER, A.. Thiosemicarbazid als Reagens auf Aldehyde und Ketone. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 2602-2606, jul. 1902. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/cber.19020350313.

GARCÁA-TOJAL, J.; PIZARRO, J. L.; GARCÁA-ORAD, A. et. al. biological activity of complexes derived from thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazone. Crystal structure of [Ni(C6H6N3S2)2]. Journal Of Inorganic Biochemistry, [S.L.], v. 86, n. 2-3, p. 627-633, set. 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134(01)00210-0.

GONZÁLEZ-GARCÍA, C.; GARCÍA-PASCUAL, C.; BURÓN, R. et al. Structural variety, fluorescence, and photocatalytic activity of dissymmetric thiosemicarbazone complexes. **Polyhedron**, [S.L.], v. 223, p. 115945, set. 2022. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2022.115945.

GOSWAMI, N.; GOGOI, H. P.; BARMAN, P.. A hydrazine-based unsymmetrical bis-imine-Schiff base as a chemosensor for turn-off fluorescence and naked-eye detection of Cu2+ ion: application in aqueous media using test strips. **Journal Of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, [S.L.], v. 446, p. 115106, jan. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115106. GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. et al. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 67, p. 281-291, fev. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.029.

GUTZEIT, H. O.; LUDWIG-MÜLLER, J. Plant natural products: synthesis, biological functions, and practical applications. John Wiley & Sons. ISBN 3527682007. 2014.

HAMEED, I.; MASOODI, S. R; AMIR, S. et al. Bashir. Type 2 diabetes mellitus: from a metabolic disorder to an inflammatory condition. **World Journal of Diabetes**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 598, 2015. Baishideng Publishing Group Inc... http://dx.doi.org/10.4239/wjd.v6.i4.598.

HIGSON, S. Química analítica. Grupo A Educação. Ebook. ISBN 8580550017, 2009.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta**, v. 44, n. 2, p. 129-138, 1977.

HOLADAY, M. G. D.; TARAFDAR, G.; KUMAR, A. et al. Exploring anagostic interactions in 5,15-porphodimethene metal complexes. **Dalton Trans.**, [S.L.], v. 43, n. 21, p. 7699-7703. Royal Society of Chemistry (RSC), 2014. Disponível em: <u>http://dx.doi.org/10.1039/c3dt53307g</u>. Acesso em 05 de jan. 2024.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Química Inorgânica. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

JAKHETIA, V. et al. Cinnamon: a pharmacological review. Journal of advanced scientific research, v. 1, n. 2, p. 19-23, 2010.

KANG, H. J.; KAWASAWA, Y. I.; CHENG, F. et al. Spatio-temporal transcriptome of the human brain. **Nature**, [S.L.], v. 478, n. 7370, p. 483-489, out. 2011. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1038/nature10523.

KANSO, F.; KHALIL, A.; NOUREDDINE, H. et al. Therapeutic perspective of thiosemicarbazones derivatives in inflammatory pathologies: a summary of in vitro/in vivo studies. **International Immunopharmacology**, [S.L.], v. 96, p. 107778, jul. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.intimp.2021.107778.

KASWAN, P. Chalcogenated Schiff base ligands utilized for metal ion detection. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 556, p. 121610, out. 2023. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2023.121610.

KIM, P.; LECKMAN, J. F.; MAYES, L. C. et al. The plasticity of human maternal brain: longitudinal changes in brain anatomy during the early postpartum period. **Behavioral Neuroscience**, [S.L.], v. 124, n. 5, p. 695-700, 2010. American Psychological Association (APA). http://dx.doi.org/10.1037/a0020884.

KRISHNA, P. M.; REDDY, N. B. G.; KOTTAM, N. et al. Design and Synthesis of Metal Complexes of (2E)-2-[(2E)-3-Phenylprop-2-en-1-ylidene] hydrazinecarbothioamide and Their Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **The Scientific World Journal**, [S.L.], p. 1-7, 2013. Hindawi Limited. http://dx.doi.org/10.1155/2013/828313.

KUHLICH, P.; GÖSTL, R.; METZINGER, R. et al. 3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthoic acid (AHTN–COOH). Acta Crystallographica Section e Structure Reports Online, [S.L.], v. 66, n. 10, p. 2687-2687, 30 set. 2010. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s1600536810038572.

LAKOWICZ, J. R. (org.). **Principles of fluorescence spectroscopy**. Boston, MA: Springer US, 2006.

LEE, J.D. Química Inorgânica não tão concisa. São Paulo: Edgard Blücher LTDA. 1999.

LOBANA, T. S.; SHARMA, R.; BAWA, G. et al. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals - An overview. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 253, n. 7-8, p. 977-1055, abr. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004.

MBUGUA, S. N.; NJENGA, L. W.; ODHIAMBO, R. A. et al. Characterization, and DNA-Binding Kinetics of New Pd (II) and Pt (II) Thiosemicarbazone Complexes: spectral, structural, and anticancer evaluation. **Journal Of Chemistry**, [S.L.], p. 1-17, 27 jun. 2020. Hindawi Limited. http://dx.doi.org/10.1155/2020/3863269.

MCKINNON, J. J.; SPACKMAN, M. A.; MITCHELL, A. S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, [S.L.], v. 60, n. 6, p. 627-668, 11 nov. 2004. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s0108768104020300.

McMURRY, J. Química Orgânica. 7 ed. São Paulo. Cengage Learning, v. 1., 2011.

MEIBOHM B, DERENDORF H. Basic concepts of pharmacokinetic/pharmacodynamic (PK/PD) modelling. **Int J Clin Pharmacol Ther**, v. 35, n. 10, p. 401-13, oct de 1977.

MELO, A. P. L.; BRESOLIN, L.; TIRLONI, B. et al. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis (2-{1-[(6R, S)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-N-methylhydrazinecarbothioamidato- κ^2 N 2,S) palladium (II) ethanol monosolvate. Acta Crystallographica Section e Crystallographic Communications, [S.L.], v. 79, n. 12, p. 1166-1172, 16 nov. 2023. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s2056989023009908.

MELO, A. P. L.; FLORES, A. F. C.; BRESOLIN, L. et al. 2- {1-[(6R, S)-3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-N-ethylhydrazinecarbothioamide. **Iucrdata**, [S.L.], v. 8, n. 11, p. 1-6, 28 nov. 2023. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s2414314623010209.

MELO, A. P. L.; MARTINS, B. B.; BRESOLIN, L. et al. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis {(2E)-N-phenyl-2-[(2E)-3-phenyl-2-propen-1-ylidene] hydrazinecarbothioamidato- κ^2 N¹,S} palladium (II). Acta Crystallographica Section e Crystallographic Communications, [S.L.], v. 79, n. 11, p. 993-998, 5 out. 2023. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s2056989023008654.

MISIGO, W. O.; NJENGA, L. W.; ODHIAMBO, R. A. et al. New thiosemicarbazones and their palladium (II) complexes: synthesis, spectroscopic characterization, x-ray structure and anticancer evaluation. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 558, p. 121746, dez. 2023.

MUSA-VELOSO, K.; POON, T. H.; ELLIOT, J. Ann et al. A comparison of the LDL-cholesterol lowering efficacy of plant stanols and plant sterols over a continuous dose range: results of a metaanalysis of randomized, placebo-controlled trials. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential [S.L.], 9-28, Fatty Acids. v. 85. n. 1. p. jul. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.plefa.2011.02.001.

NYAWADE, E. A.; SIBUYI, N. R. S.; MEYER, M. et al. Synthesis, characterization, and anticancer activity of new 2-acetyl-5-methyl thiophene and cinnamaldehyde thiosemicarbazones and their palladium (II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, [S.L.], v. 515, p. 120036, jan. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2020.120036.

OLIVEIRA, A. B.; BECK, J.; LANDVOGT, C. et al. Crystal structure of N-ethyl-2-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ylidene) hydrazinecarbothioamide. Acta Crystallographica Section e Crystallographic Communications, [S.L.], v. 73, n. 2, p. 291-295, 31 jan. 2017. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s2056989017001311.

OLIVEIRA, A. B.; FEITOSA, B. R. S.; NÄTHER, C. et al. Crystal structure ofcis-bis[4-phenyl-2-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ylidene) hydrazinecarbothioamidato-κ2N 1,S] nickel (II) monohydrate tetrahydrofuran disolvate. **Acta Crystallographica Section e Structure Reports Online**, [S.L.], v. 70, n. 8, p. 101-103, 19 jul. 2014. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s1600536814016079.

PANDEY, A.; GARG, S.; KHUNGER, M. et al. Dose–Response Relationship Between PhysicalActivity and Risk of Heart Failure. Circulation, [S.L.], v. 132, n. 19, p. 1786-1794, 10 nov. 2015.OvidTechnologies(WoltersKluwerHealth).http://dx.doi.org/10.1161/circulationaha.115.015853.

PARRILHA, G. L.; SANTOS, R. G.; BERALDO, H.. Applications of radiocomplexes with thiosemicarbazones and bis(thiosemicarbazones) in diagnostic and therapeutic nuclear medicine. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 458, p. 214418, maio 2022. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214418.

PATEL, P. B.; THAKKAR, V. R. L-Carvone Induces p. 53, Caspase 3 Mediated Apoptosis and Inhibits the Migration of Breast Cancer Cell Lines. **Nutrition And Cancer**, [S.L.], v. 66, n. 3, p. 453-462, 10 mar. 2014. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/01635581.2014.884230.

PAVAN, F. R.; CARVALHO, G. S. G. de; SILVA, A. D. et al. Q. F.. Synthesis and Anti-Mycobacterium tuberculosis Evaluation of Aza-Stilbene Derivatives. **The Scientific World Journal**, [S.L.], v. 11, p. 1113-1119, 2011. Hindawi Limited. http://dx.doi.org/10.1100/tsw.2011.110.

PAVIA, D. L.; LAMPAMAN, G. M.; KRIZ, G. S. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning. ISBN 8522107084, 2010.

PEARSON, R. G.; SONGSTAD, J. Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. **Journal Of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 89, n. 8, p. 1827-1836, abr. 1967. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ja00984a014.

PERONDI, D. M.; JACQUES, A. V.; STEFANES, N. M. et al. A novel thiosemicarbazone as a promising effective and selective compound for acute leukemia. **Anti-Cancer Drugs**, [S.L.], v. 30, n. 8, p. 828-837, set. 2019.

RIDDER, D. J. A. de; GOUBITZ, K.; SCHENK, H.. Crystal studies of musk compounds. II. Structures of 6-acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin (musk tonalid) (I) and 1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin (II). Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications, [S.L.], v. 46, n. 11, p. 2200-2202, 15 nov. 1990. International Union of Crystallography (IUCr). http://dx.doi.org/10.1107/s0108270190002529.

ROCHA, F. V.; FARIAS, R. L.; LIMA, M. A. et al. Computational studies, design and synthesis of Pd (II)-based complexes: allosteric inhibitors of the human topoisomerase-iiα. **Journal of Inorganic Biochemistry**, [S.L.], v. 199, p. 110725, out. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110725.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. Química Inorgânica. Tradução FARIA, R. B. Porto Alegre: Bookman 2008.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos, n. 459, p. 47, 2000.

SINGH, R. P.; DHANIA, G.; SHARMA, A. et al. Biotechnological Approaches to Improve Phytoremediation Efficiency for Environment Contaminants. **Environmental Bioremediation Technologies**, [S.L.], p. 223-258, 2007. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_10.

SINGH, V.; PALAKKEEZHILLAM, V. N. V.; MANAKKADAN, V. et al. Recent developments on the potential biological applications of transition metal complexes of thiosemicarbazone derivatives. **Polyhedron**, [S.L.], v. 245, p. 116658, nov. 2023. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2023.116658.

SIQUEIRA, L. R. P.; GOMES, P. A. T. M.; FERREIRA, L. P. L. et al. Multi-target compounds acting in cancer progression: focus on thiosemicarbazone, thiazole and thiazolidinone analogues. **European Journal of Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 170, p. 237-260, maio 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.03.024.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, p. 268-276, 2007.

SONG, J.; ZHU, F.; WANG, H. et al. Crystal structures, spectra properties and DFT calculations studies on 4-phenyl-1-(3-phenylallylidene) thiosemicarbazide and its Ni(II) complex. **Spectrochimica Acta Part A**: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, [S.L.], v. 129, p. 227-234, ago. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.083.

SOUZA, M. R. P.; COELHO, N. P.; BALDIN, V. P. et al. Synthesis of novel (-) - Camphenebased thiosemicarbazones and evaluation of anti-Mycobacterium tuberculosis activity. **Natural Product Research**, [S.L.], v. 33, n. 23, p. 3372-3377, 24 maio 2018. Informa UK LimitetB3 http://dx.doi.org/10.1080/14786419.2018.1478829.

SPACKMAN, M. A.; BYROM, P. G.. A novel definition of a molecule in a crystal. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 267, n. 3-4, p. 215-220, mar. 1997. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(97)00100-0.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. Química Ambiental. São Paulo: Pearson Prentice-Hall. ISBN 8576051966, 2009.

TARAZI, L. "Spectral characterization of a novel near-infrared cyanine dye: a study of its complexation with metal ions," **Talanta**, v. 46, n. 6, pp. 1413–1424, 1998.

TENÓRIO, R. P. et al. Thiosemicarbazones: preparation methods, synthetic applications, and biological importance. **Quimica Nova**, v. 28, n. 6, p. 1030-1037, 2005.

TILLEY, R. **Cristalografia:** cristais e estruturas cristalinas. Tradução: ANDRADE, F. R. D., v. 1, 2014.

VALEUR, B. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. **Coordination chemistry reviews**, v. 205, n. 1, p. 3–40, 2000.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa. Santa Maria: UFSM, 2005.

APÊNDICE A – Imagens dos sistemas das reações das sínteses dos ligantes e complexos.

Figura A.1 - Imagem do sistema em refluxo, da síntese de obtenção do ligante AHTN-TSC.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura A.2. Imagem do produto obtido nas formas pó e cristalino, do ligante AHTN-TSC.



Fonte: Elaborada pela autora
Figura A.3. Imagem do sistema em refluxo, da síntese de obtenção do ligante AHTN-MTSC.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura A.4. Imagem do sistema em refluxo, da síntese de obtenção dos ligantes CINAM-MTSC (balão lado direito) e CINAM-FTSC (balão lado esquerdo)



Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE B – Espectros obtidos na região do infravermelho dos ligantes derivados do AHTN

Figura B.1. Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-MTSC.



Figura B.2. Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-TSC.





Figura B.3. Espectro obtido na região do infravermelho do ligante tiossemicarbazona AHTN-FTSC.

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE C - Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para os ligantes e seus respectivos complexos.

Figura C.1. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o ligante AHTN-TSC



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.2. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o ligante AHTN-MTSC



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.3. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o ligante AHTN-FTSC



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.4. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o ligante CINAM-MTSC



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.5. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o ligante CINAM-MTSC



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.6. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo de (a) AHTN-TSC-Ni(II) e (b) AHTN-TSC-Pd(II)



Fonte: Elaborada pela autora.





Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.7. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo de (a) AHTN-MTSC-Ni(II) e (b) AHTN-MTSC-Pd(II)





Fonte: Elaborada pela autora.

(b)



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura C.8. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo de (a) AHTN-FTSC-Ni(II) e (b) AHTN-FTSC-Pd(II).



Fonte: Elaborada pela autora.

(b)



Fonte: Elaborada pela autora.



Figura C.9. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo CINAM- MTSC-Pt(II).

Figura C.10. Espectro obtido por espectroscopia na região do ultravioleta-visível para o complexo CINAM-FTSC-Pd(II).







ANEXO D - Espectros complementares **3D** de fluorescência sincrônica para o ligantes e complexos.

Figura D.1. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-TSC (a) e seu complexo de paládio(II) (b) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 300-400nm e 400-800nm.

(a)





Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.2. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-TSC (a) e seu complexo de paládio(II) (b) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 500-600nm e 600-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.3. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o complexo de níquel(II) derivados do ligante AHTN-TSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm e c) 500-600nm e 600-800nm.



(a)

Fonte: Elaborada pela autora.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.4. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-MTSC (a) e seu complexo de paládio (II) (b) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.5. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-MTSC (a) e seu complexo de paládio (II) (b) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 500-600nm e 600-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

(a)



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.6. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o complexo de níquel (II) derivados do ligante AHTN-MTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em b) 400-500nm e 500-800nm c) 500-600nm e 600-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.7. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-FTSC (a) e seu complexo de paládio (II) (b) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 300-400nm/ 400-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

(a)



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.8. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante AHTN-FTSC (a) e seu complexo de paládio (II) (b) nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 500-600nm e 600-800nm.

800E+07



620E+07 580 Intensidade fluorescente 1.260E+01 560 080E+07 Exc itação, nm 9.000E+0.6 20 540 400E+06 1,600E+0.6 520 800E+08 500 640 700 720 740 760 780 800 620 660 680 600

Fonte: Elaborada pela autora.

Emissão, nm

(b)

(a)

600



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.9. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o complexo de níquel (II) derivados do ligante AHTN-FTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em a) 300-400nm e 400-800nm c) 500-600nm e 600-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.10. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o do ligante CINAM-MTSC (a) e seu complexo de platina (II) (b), derivados nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 500-600nm e 600-800nm.



(a)

Fonte: Elaborada pela autora.

(c)



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.11. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o ligante CINAM-FTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura D.12. Espectros 3D de fluorescência sincrônica para o complexo de platina (II) derivados do ligante CINAM-FTSC nos comprimentos de onda de excitação e de emissão em 400-500nm e 500-800nm



Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO A-

Dados de todas as ligações (comprimentos e ângulos), coordenadas atômicas e todas as tabelas cristalográficas, assim como os dados de refinamento e coleta estão nos artigos publicados a seguir, assim como as permissões das respectivas revistas para o uso das imagens já publicadas nos artigos na presente tese.



IUCrData

ISSN: 2414-3146 iucrdata.iucr.org/x

2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamide

Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni and Adriano Bof de Oliveira

IUCrData (2023). 8, x231020



data reports



ISSN 2414-3146

Received 24 November 2023 Accepted 26 November 2023

Edited by M. Bolte, Goethe-Universität Frankfurt, Germany

Keywords: thiosemicarbazone; fixolide thiosemicarbazone; chiral thiosemicarbazone; hydrogen-bonded ribbon; fixolide derivative; crystal structure.

CCDC reference: 2302507

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

2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*methylhydrazinecarbothioamide

Ana Paula Lopes de Melo,^a Alex Fabiani Claro Flores,^a Leandro Bresolin,^a* Bárbara Tirloni^b and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima 1000, Campus Universitário, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil, and ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Deda Chagas s/n, Campus Universitário, 49107-230 São Cristóvão-SE, Brazil. *Correspondence e-mail: leandro_bresolin@yahoo.com.br

The reaction between a racemic mixture of (R,S)-fixolide and 4-methylthiosemicarbazide in ethanol with a 1:1 stoichiometric ratio and catalysed with HCl, yielded the title compound, $C_{20}H_{31}N_3S$ [common name: (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone]. There is one crystallographically independent molecule in the asymmetric unit, which is disordered over the aliphatic ring [siteoccupancy ratio = 0.667 (13): 0.333 (13)]. The disorder includes the chiral C atom, the neighbouring methylene group and the methyl H atoms of the methyl group bonded to the chiral C atom. The maximum deviations from the mean plane through the disordered aliphatic ring amount to 0.328 (6) and -0.334 (6) Å [r.m.s.d. = 0.2061 Å], and -0.3677 (12) and 0.3380 (12) Å [r.m.s.d. = 0.2198 Å] for the two different sites. Both fragments show a half-chair conformation. Additionally, the N-N-C(=S)-N entity is approximately planar, with the maximum deviation from the mean plane through the selected atoms being 0.0135 (18) Å [r.m.s.d. = 0.0100 Å]. The molecule is not planar due to the dihedral angle between the thiosemicarbazone entity and the aromatic ring, which amounts to 51.8 (1)°, and due to the sp^3 -hybridized carbon atoms of the fixolide fragment. In the crystal, the molecules are connected by $H \cdots S$ interactions with graph-set motif C(4), forming a mono-periodic hydrogenbonded ribbon along [100]. The Hirshfeld surface analysis suggests that the major contributions for the crystal cohesion are [(R,S)-isomers considered separately] $H \cdots H$ (75.7%), $H \cdots S/S \cdots H$ (11.6%), $H \cdots C/C \cdots H$ (8.3% and $H \cdots N/N \cdots H$ (4.4% for both of them).





Structure description

The thiosemicarbazone chemistry is essentially interdisciplinary and these molecules, characterized by the $R_1R_2N-N(H)-C(=S)-NR_3R_4$ functional group, play an important role in a wide range of scientific disciplines, including biochemistry, coordination chemistry and materials science. Originally, thiosemicarbazone derivatives were the major product of a condensation reaction employed in the organic chemistry for the detection of ketones and aldehydes, using thiosemicarbazide as analytical reagent (Freund & Schander, 1902). As a result of the huge structural diversity of ketones and aldehydes, a large number of thiosemicarbazone derivatives can be easily obtained for various applications. One of the earliest reports on the application of the thiosemicarbazones can be traced back to the middle of the 1940s, when these compounds were proved to be effective on Mycobacterium tuberculosis growth inhibition (Domagk et al., 1946). Until today, the biological activity of thiosemicarbazone derivatives remains one of the most important approaches for this chemistry. Thiosemicarbazone derivatives are well known for their biological properties, e.g., antifungal (Bajaj et al., 2021), antitumoural (Farias et al., 2021; Rocha et al., 2019; Siqueira et al., 2019) and anti-inflammatory pathologies (Kanso et al., 2021), to cite just a few examples. For instance, thiosemicarbazone coordination compounds also have applications in diagnostic medical imaging and theranostics (Dilworth & Hueting, 2012; Parrilha et al., 2022). In addition, thiosemicarbazone complexes are employed as single-molecule precursors in the synthesis of nanostructured materials through thermal decomposition techniques. Thus, Co^{II}, Cd^{II} and Zn^{II} complexes are used for the synthesis of CoS and Co₉S₈ (Pawar & Garje, 2015), CdS (Pawar et al., 2016) and ZnS (Palve & Garje, 2011) nanoparticles, respectively. For a review of the coordination chemistry of thiosemicarbazones, showing the different bonding modes with diverse metal centres and Lewis acidity, see: Lobana et al. (2009). Finally, thiosemicarbazone derivatives can act as organic corrosion inhibitors, e.g., as a layer of protection for carbon steel AISI 1020 in a hydrochloric acid medium (Goulart et al., 2013) and



Figure 1

The molecular structure of the title compound, showing the atom labelling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level. Disordered carbon atoms are drawn with 30% transparency and labelled C9A/C10A (*R*)-isomer [s.o.f. = 0.667 (13)] and C9B/C10B for the (*S*)isomer [s.o.f. = 0.333 (13)]. for a theoretical study of the corrosion inhibition concerning dimeric thiosemicarbazones, see: Silva & Martínez-Huitle (2021).

As part of our interest in this chemistry, we report herein the synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of the title (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone compound. The molecular structure matches the asymmetric unit, which is disordered over the aliphatic ring, with the site-occupancy ratio being 0.667 (13):0.333 (13) for the A- and B-labelled atoms, respectively (Fig. 1). A racemic mixture of fixolide was employed as starting material. As the disorder includes the C10 chiral centre, with C10A-H10A and C10B-HB bonds in opposite directions, (R)- and (S)-isomers are observed. The C9 atom was also split over two positions into C9A and C9B, with the same respective occupancy ratio. The C18 atom is itself not disordered, but the H atoms attached to the carbon atom of this methyl group were refined as disordered to get the best orientations for the C–H bonds, since it is bonded to the sp^3 hybridized C10A and C10B atoms. The displacement ellipsoids for C16, C17, C19 and C20 are prolate-like, but no disorder was suggested by the data analysis.

The maximum deviations from the mean plane through the C7/C8/C9A/C10A/C11/C12 atoms amounts to 0.328 (6) Å for C9A and -0.334 (6) Å for C10A (r.m.s.d. = 0.2061 Å). The torsion angle for the C8/C9A/C10A/C11 atom chain is -65.3 (7)° and the aliphatic ring adopts a half-chair confor-



Figure 2

Graphical representation of the $H \cdot \cdot S$ intermolecular interactions for the title compound viewed along [010]. The interactions are drawn as dashed lines, with graph-set motif C(4), and connect the molecules into a monoperiodic hydrogen-bonded ribbon along [100]. Only the major occupied sites are drawn for clarity. [Symmetry codes: (i) x + 1, y, z; (ii) x - 1, y, z.]

electronic reprint

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

$D - \mathbf{H} \cdot \cdot \cdot A$	D-H	$H \cdot \cdot \cdot A$	$D \cdots A$	$D - H \cdots A$
$N1\!-\!H1\!\cdot\cdot\cdot\!S1^i$	0.86	2.87	3.445 (3)	126

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

mation. Considering the C7/C8/C9*B*/C10*B*/C11/C12 entity, the deviations amount to -0.3677 (12) Å for C9*B* and 0.3380 (12) Å for C10*B* (r.m.s.d. = 0.2198 Å) and the torsion angle for the C8/C9*B*/C10*B*/C11 chain is 70.2 (14)°, which also resembles a half-chair conformation for the ring.

Concerning the thiosemicarbazone entity, the torsion angles for the N3/N2/C2/N1 and the N3/N2/C2/S1 atom chains amount to 1.2 (4) and -178.1 (2)°, respectively. The maximum deviation from the mean plane through the N3/N2/C2/S1/N1 atoms is 0.0135 (18) Å for N2 (r.m.s.d. = 0.0100 Å), thus, the fragment is approximately planar. The molecule of the title compound is not planar due to the sp^3 -hybridized C atoms of the apliphatic ring and due to the dihedral angle between the mean plane through the N3/N2/C2/S1/N1 atoms and the mean plane through the aromatic ring of the fixolide fragment, which amounts to 51.8 (1)°.

In the crystal, the molecules are connected by $N-H\cdots S$ interactions, with graph-set motif C(4), forming a monoperiodic hydrogen-bonded ribbon along [100] (Fig. 2, Table 1). The molecular arrangement resembles a zigzag or a herringbone motif when viewed along [100] (Fig. 3).

The Hirshfeld surface analysis (Hirshfeld, 1977), the graphical representations and the two-dimensional Hirshfeld surface fingerprint plots for the title compound were performed using *CrystalExplorer* (Wolff *et al.*, 2012). The Hirshfeld surface analysis of the crystal structure indicates that the most relevant intermolecular interactions for crystal cohesion are $H \cdots H$ (75.7%), $H \cdots S/S \cdots H$ (11.6%), $H \cdots C/C \cdots H$ (8.3% and $H \cdots N/N \cdots H$ (4.4%). The graphics of the Hirshfeld surface of the title compound are represented with transparency in two opposite side-views and separate figures for clarity (Fig. 4). The locations of the strongest intermolecular contacts are indicated in red, *i.e.*, the regions around



Figure 3

Section of the crystal packing of the title compound. The arrangement of the molecules shows a zigzag or a herringbone motif when viewed along [100]. Only the major occupied sites are drawn for clarity.

the H1 and S1 atoms. These atoms are those involved in the $H \cdots S$ interactions shown in a previous figure (Fig. 2) and in Table 1.

Although the Hirshfeld surface graphical representation shows, in red, locations of intermolecular contacts involving H atoms attached to C atoms, no $C-H\cdots H-C$ intermolecular interactions can be assigned. The fixolide fragment is a nonpolar organic periphery and only weak intermolecular interactions, *e.g.*, London dispersion forces, can be considered. The contribution of $H\cdots H$ intermolecular interactions in the supramolecular arrangement of crystal structures has been studied (Almeida *et al.*, 2017), but this is not the focus of the present work. The crystal structure of the title compound is disordered, the H atoms were placed geometrically, the *R*factor amounts to 0.079 and no additional experiment for the intermolecular interactions was performed, so it is not recommended to assure such contacts here. Additionally, no short $H\cdots H$ intermolecular distances were observed.

The contributions to the crystal packing are shown as twodimensional Hirshfeld surface fingerprint plots with cyan dots (Fig. 5). The d_i (x-axis) and the d_e (y-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface (in Å).

To the best of our knowledge and from using database tools such as *SciFinder* (Chemical Abstracts Service, 2023) and the Cambridge Structural Database (CSD, accessed *via* WebCSD



Figure 4

Two opposite side-views in separate figures of the Hirshfeld surface graphical representation $(d_{\rm norm})$ for the title compound. The surface is drawn with transparency and simplified for clarity. The regions with strongest intermolecular interactions are shown in red. $(d_{\rm norm} \text{ range:} -0.142 \text{ to } 1.510.)$

data reports

Table 2

Selected torsion angles (°) for the disordered fixolide 4-methylthiosemicarbazone and the fixolide carboxylic acid derivatives.

Compound	Isomer	Chiral atom (s.o.f.)	Atom chain	Torsion angle
$C_{20}H_{31}N_3S^a$	R	C10A [0.667 (13)]	C8-C9A-C10A-C11	-65.3 (7)
$C_{20}H_{31}N_3S^a$	S	C10B [0.333 (13)]	C8-C9B-C10B-C11	70.2 (14)
$C_{17}H_{24}O_2^{b}$	R	C10A [0.683 (4)]	C9-C10A-C11A-C12	-67.0(3)
C ₁₇ H ₂₄ O ₂ ^b	S	C10B [0.317 (4)]	C9-C10B-C11B-C12	71.8 (6)

Notes: (a) (R,S)-Fixolide 4-methylthiosemicarbazone, reported in this work (Fig. 1); (b) (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative (Kuhlich et al., 2010) (Fig. 7).

on November 18, 2023; Groom *et al.*, 2016), this work represents the first report on the synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of the fixolide 4-methylthiosemicarbazone molecule. Thus, two crystal structures with similarities to the title compound were selected for comparison.

The first selected example is the crystal structure of the tetralone 4-ethylthiosemicarbazone (Oliveira *et al.*, 2017). There are two molecules with atoms in general positions forming the asymmetric unit, one of them being disordered over the ethyl fragment. In the crystal, the molecules are linked by $H \cdots S$ interactions along [100], with graph-set motif C(4), and forming a mono-periodic hydrogen-bonded ribbon (Fig. 6), as observed to the title compound (Fig. 2). The tetralone entity consists of one aliphatic and one aromatic ring, and for the non-polar organic periphery are suggested weak intermolecular interactions only, since even π - π interactions are not present in the structure.

The second example is the crystal structure of a (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative (Kuhlich *et al.*, 2010). For



Figure 5

The Hirshfeld surface two-dimensional fingerprint plot for the the title compound showing the (a) $H \cdots H$ (75.7%), (b) $H \cdots S/S \cdots H$ (11.6%), (c) $H \cdots C/C \cdots H$ (8.3%) and (d) $H \cdots N/N \cdots H$ (4.4%) contacts in detail (cyan dots) and the contributions of the interactions for the crystal packing. The d_i (x-axis) and the d_e (y-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface (in Å).

this structure, only one crystallographic independent molecule is observed in the asymmetric unit, which shows disorder over the aliphatic ring and two methyl groups (Fig. 7). The chiral centre is disordered, C10A and C10B, and two isomers are observed, namely the (R)- and (S)-forms. For the synthesis, a racemic mixture of fixolide was used as starting material. For the (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative, the s.o.f. ratio amounts to 0.683 (4):0.317 (4). The torsion angles of the C9/ C10A/C11A/C12 and the C9/C10B/C11B/C12 atom chains amount to -67.0 (3) and 71.8 (6)°, respectively, being similar to the selected chains of the title compound (Table 2).

Synthesis and crystallization

The starting materials were commercially available and were used without further purification. The synthesis of the title



Figure 6

Graphical representation of the H···S intermolecular interactions for the tetralone 4-ethylthiosemicarbazone structure (Oliveira *et al.*, 2017) viewed along [010]. The interactions are drawn as dashed lines and link the molecules along [100] with graph-set motif C(4), forming a monoperiodic hydrogen-bonded ribbon. Disordered atoms are drawn with 40% transparency. [Symmetry codes: (a) x + 1, y, z; (b) x - 1, y, z.]



Figure 7

The molecular structure of the (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative, showing the atom labelling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level (Kuhlich *et al.*, 2010). Disordered atoms are drawn with 40% transparency and labelled C10*A*, C11*A*, C14*A* and C15*A* for the (R)-isomer [s.o.f. = 0.683 (4)] and C10*B*, C11*B*, C14*B* and C15*B* for the (S)-isomer [s.o.f. = 0.317 (4)].

compound was adapted from previously reported procedures (Freund & Schander, 1902; Oliveira *et al.*, 2017). A mixture of the racemic fixolide (5 mmol) and 4-methylthiosemicarbazide (5 mmol) in ethanol (80 ml), catalysed with HCl, was stirred and refluxed for 8 h. After cooling at room temperature, a colourless crystalline solid precipitated, was filtered off and washed with cold ethanol. The crystalline solid was dissolved in warm ethanol and single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the solvent at room temperature. The site-occupancy ratio of the disordered atoms refined to 0.667 (13):0.333 (13).

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 3. The crystallographically independent molecule is disordered over the aliphatic ring (C9A, C9B, C10A and C10B) (Fig. 1). The s.o.f. for the A-labelled atoms amounts to 0.667 (13), while for the B-labelled atoms it is 0.333 (13). Although the displacement ellipsoids of C16, C17, C19 and C20 are prolate-like in comparison with the ellipsoids of other methyl groups, *e.g.*, C1, C4, C15 and C18, no additional disorder was indicated by the data analysis.

The hydrogen atoms attached to carbon and nitrogen atoms were positioned with idealized geometry and constrained to ride on their parent atoms. To get the best orientations for the C-H bonds of the C18H₃ group, which is bonded to the C10A and C10B atoms, the methyl hydrogen atoms were split into two positions, located geometrically and refined using a riding model $[U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C); C-H$ bonds lengths set to 0.96 Å]. The other methyl groups were allowed to rotate but not to tip to best fit the experimental electron density and the same C-H bond lengths value was set, also with $U_{iso}(H) =$ $1.5U_{eq}(C)$. The $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ relation was employed for

Experimental details.	
Crystal data	
Chemical formula	$C_{20}H_{31}N_3S$
$M_{\rm r}$	345.54
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	100
a, b, c (Å)	5.867 (3), 11.790 (4), 27.983 (9)
β (°)	94.907 (14)
$V(Å^3)$	1928.7 (12)
Z	4
Radiation type	Μο Κα
$\mu (\text{mm}^{-1})$	0.17
Crystal size (mm)	$0.21 \times 0.20 \times 0.15$
Data collection	
Diffractometer	Bruker D8 Venture Photon 100 area detector diffractometer
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Krause et al., 2015)
T_{\min}, T_{\max}	0.690, 0.746
No. of measured, independent and	31284, 4822, 3250
observed $[I > 2\sigma(I)]$ reflections	, ,
R _{int}	0.092
$(\sin \theta / \lambda)_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	0.668
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.079, 0.201, 1.06
No. of reflections	4822
No. of parameters	243
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} \ ({\rm e} \ {\rm \AA}^{-3})$	0.70, -0.43

Computer programs: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2015), *SHELXT2014/5* (Sheldrick, 2015*a*), *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2015*b*), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), Crystal-Explorer (Wolff *et al.*, 2012), *WinGX* (Farrugia, 2012), *publCIF* (Westrip, 2010) and *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004).

the other C-H bonds and, for the phenyl ring H atoms, the C-H bond lengths were set to 0.93 Å. For the disordered – CH₂- fragment (C9A and C9B), the C-H bond-length value was set to 0.97 Å and for the disordered tertiary C atoms (C10A and C10B), the C-H bond lengths amount to 0.98 Å. Finally, the N-H bond lengths, with $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)$, were set to 0.86 Å.

Acknowledgements

Table 3

APLM thanks CAPES for the award of a PhD scholarship. The authors thank the Department of Chemistry of the Federal University of Santa Maria/Brazil for the access to the X-ray diffraction facility.

Funding information

Funding for this research was provided by: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES) – Finance Code 001.

References

- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). J. Appl. Cryst. 37, 335–338.
- Almeida, L. R. de, Carvalho, P. S. Jr, Napolitano, H. B., Oliveira, S. S., Camargo, A. J., Figueredo, A. S., de Aquino, G. L. B. & Carvalho-Silva, V. H. (2017). *Cryst. Growth Des.* **17**, 5145–5153.

data reports

- Bajaj, K., Buchanan, R. M. & Grapperhaus, C. A. (2021). J. Inorg. Biochem. 225, 111620.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2015). APEX3 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chemical Abstracts Service (2023). Columbus, Ohio, USA (accessed *via* SciFinder on November 18, 2023).

Dilworth, J. R. & Hueting, R. (2012). Inorg. Chim. Acta, 389, 3-15.

- Domagk, G., Behnisch, R., Mietzsch, F. & Schmidt, H. (1946). *Naturwissenschaften*, **33**, 315.
- Farias, R. L., Polez, A. M. R., Silva, D. E. S., Zanetti, R. D., Moreira, M. B., Batista, V. S., Reis, B. L., Nascimento-Júnior, N. M., Rocha, F. V., Lima, M. A., Oliveira, A. B., Ellena, J., Scarim, C. B., Zambom, C. R., Brito, L. D., Garrido, S. S., Melo, A. P. L., Bresolin, L., Tirloni, B., Pereira, J. C. M. & Netto, A. V. G. (2021). *Mater. Sci. Eng. C*, **121**, 111815.
- Farrugia, L. J. (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849-854.
- Freund, M. & Schander, A. (1902). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2602–2606.
- Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M. & Echevarria, A. (2013). *Corros. Sci.* 67, 281–291.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). Acta Cryst. B72, 171–179.
- Hirshfeld, H. L. (1977). Theor. Chim. Acta, 44, 129-138.
- Kanso, F., Khalil, A., Noureddine, H. & El-Makhour, Y. (2021). Int. Immunopharmacol. 96, 107778.

- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). J. Appl. Cryst. 48, 3–10.
- Kuhlich, P., Göstl, R., Metzinger, R., Piechotta, C. & Nehls, I. (2010). Acta Cryst. E66, 02687.
- Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G. & Khanna, S. (2009). Coord. Chem. Rev. 253, 977–1055.
- Oliveira, A. B. de, Beck, J., Landvogt, C., Farias, R. L. de & Feitoza, B. R. S. (2017). Acta Cryst. E73, 291–295.
- Palve, A. M. & Garje, S. S. (2011). J. Cryst. Growth, 326, 157-162.
- Parrilha, G. L., dos Santos, R. G. & Beraldo, H. (2022). Coord. Chem. Rev. 458, 214418.
- Pawar, A. S. & Garje, S. S. (2015). Bull. Mater. Sci. 38, 1843-1850.
- Pawar, A. S., Masikane, S. C., Mlowe, S., Garje, S. S. & Revaprasadu, N. (2016). Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 366–372.
- Rocha, F. V., Farias, R. L., Lima, M. A., Batista, V. S., Nascimento-Júnior, N. M., Garrido, S. S., Leopoldino, A. M., Goto, R. N., Oliveira, A. B., Beck, J., Landvogt, C., Mauro, A. E. & Netto, A. V. G. (2019). J. Inorg. Biochem. 199, 110725.
- Sheldrick, G. M. (2015a). Acta Cryst. A71, 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). Acta Cryst. C71, 3-8.
- Silva, Á. R. L. & Martínez-Huitle, C. A. (2021). J. Mol. Liq. 343, 117660.
- Siqueira, L. R. P. de, de Moraes Gomes, P. A. T., de Lima Ferreira, L. P., de Melo Rêgo, M. J. B. & Leite, A. C. L. (2019). *Eur. J. Med. Chem.* **170**, 237–260.
- Westrip, S. P. (2010). J. Appl. Cryst. 43, 920-925.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *Crystal Explorer 3.1*. University of Western Australia, Perth, Australia.

full crystallographic data

IUCrData (2023). 8, x231020 [https://doi.org/10.1107/S2414314623010209]

2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamide

Ana Paula Lopes de Melo, Alex Fabiani Claro Flores, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni and Adriano Bof de Oliveira

2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamide

Crystal data

 $C_{20}H_{31}N_3S$ $M_r = 345.54$ Monoclinic, $P2_1/c$ a = 5.867 (3) Å b = 11.790 (4) Å c = 27.983 (9) Å $\beta = 94.907$ (14)° V = 1928.7 (12) Å³ Z = 4

Data collection

Bruker D8 Venture Photon 100 area detector diffractometer Radiation source: microfocus X-ray tube, Bruker D8 Venture φ and ω scans Absorption correction: multi-scan (SADABS; Krause *et al.*, 2015) $T_{\min} = 0.690, T_{\max} = 0.746$

Refinement

Refinement on F^2 Least-squares matrix: full $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.079$ $wR(F^2) = 0.201$ S = 1.064822 reflections 243 parameters 0 restraints F(000) = 752 $D_x = 1.190 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo K\alpha radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ Cell parameters from 9284 reflections $\theta = 2.3-28.0^{\circ}$ $\mu = 0.17 \text{ mm}^{-1}$ T = 100 KBlock, colorless $0.21 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$

31284 measured reflections 4822 independent reflections 3250 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{int} = 0.092$ $\theta_{max} = 28.4^\circ, \theta_{min} = 2.3^\circ$ $h = -7 \rightarrow 7$ $k = -15 \rightarrow 15$ $l = -37 \rightarrow 34$

Primary atom site location: structure-invariant direct methods Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites H-atom parameters constrained $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0692P)^2 + 4.1581P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{max} < 0.001$ $\Delta\rho_{max} = 0.70$ e Å⁻³ $\Delta\rho_{min} = -0.43$ e Å⁻³

Special details

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

	x	У	Ζ	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$	Occ. (<1)
C1	0.4228 (6)	0.8742 (3)	0.34890 (11)	0.0297 (7)	
H1A	0.317178	0.837602	0.325720	0.044*	
H1B	0.572363	0.874803	0.337439	0.044*	
H1C	0.373714	0.950678	0.353735	0.044*	
C2	0.2556 (5)	0.8079 (2)	0.42119 (10)	0.0201 (6)	
C3	0.5694 (5)	0.6639 (2)	0.51451 (10)	0.0189 (6)	
C4	0.7938 (5)	0.6024 (3)	0.52273 (11)	0.0246 (7)	
H4A	0.767666	0.527218	0.534209	0.037*	
H4B	0.892159	0.642732	0.546098	0.037*	
H4C	0.864955	0.598124	0.493142	0.037*	
C5	0.4408 (5)	0.6874 (2)	0.55703 (10)	0.0174 (6)	
C6	0.3814 (5)	0.5991 (2)	0.58617 (10)	0.0173 (6)	
H6	0.420807	0.525634	0.578021	0.021*	
C7	0.2647 (5)	0.6151 (2)	0.62739 (10)	0.0161 (6)	
C8	0.2060 (5)	0.5121 (2)	0.65701 (10)	0.0198 (6)	
C9A	0.1338 (12)	0.5514 (4)	0.7065 (2)	0.0204 (15)	0.667 (13)
H9A1	0.067164	0.487592	0.722261	0.025*	0.667 (13)
H9A2	0.269015	0.575048	0.726400	0.025*	0.667 (13)
C10A	-0.0367 (13)	0.6481 (4)	0.7029 (2)	0.0188 (13)	0.667 (13)
H10A	-0.165910	0.626313	0.680229	0.023*	0.667 (13)
C9B	0.018 (2)	0.5468 (8)	0.6880 (4)	0.022 (3)	0.333 (13)
H9B1	-0.011379	0.484838	0.709389	0.026*	0.333 (13)
H9B2	-0.121129	0.560822	0.667565	0.026*	0.333 (13)
C10B	0.079 (3)	0.6527 (9)	0.7176 (4)	0.021 (3)	0.333 (13)
H10B	0.227432	0.644511	0.736163	0.025*	0.333 (13)
C18	-0.1252 (7)	0.6661 (3)	0.75207 (12)	0.0351 (9)	
H18A	-0.233592	0.727213	0.750333	0.053*	0.667 (13)
H18B	-0.198066	0.597947	0.761783	0.053*	0.667 (13)
H18C	0.000513	0.684304	0.775024	0.053*	0.667 (13)
H18D	-0.098157	0.731769	0.772011	0.053*	0.333 (13)
H18E	-0.267837	0.674553	0.732900	0.053*	0.333 (13)
H18F	-0.131339	0.599834	0.771876	0.053*	0.333 (13)
C11	0.0770 (5)	0.7569 (2)	0.68317 (10)	0.0206 (6)	
C12	0.2048 (5)	0.7260 (2)	0.63909 (10)	0.0181 (6)	
C13	0.2671 (5)	0.8150 (2)	0.60974 (10)	0.0211 (6)	
H13	0.226173	0.888377	0.617683	0.025*	
C14	0.3863 (5)	0.7999 (2)	0.56956 (11)	0.0208 (6)	
C15	0.4612 (6)	0.9020 (3)	0.54276 (12)	0.0299 (7)	
H15A	0.574184	0.879635	0.521721	0.045*	

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

H15B	0.525624	0.957293	0.565178	0.045*
H15C	0.331752	0.934086	0.524249	0.045*
C16	0.4184 (6)	0.4431 (3)	0.67218 (16)	0.0464 (11)
H16A	0.484691	0.415578	0.644208	0.070*
H16B	0.377618	0.380093	0.691427	0.070*
H16C	0.527303	0.490084	0.690511	0.070*
C17	0.0399 (8)	0.4351 (3)	0.62847 (14)	0.0493 (11)
H17A	-0.096516	0.476586	0.618334	0.074*
H17B	0.001698	0.372212	0.648087	0.074*
H17C	0.108789	0.407383	0.600831	0.074*
C19	0.2376 (7)	0.8235 (4)	0.71795 (14)	0.0469 (11)
H19A	0.160960	0.842218	0.745876	0.070*
H19B	0.282993	0.891975	0.702797	0.070*
H19C	0.370519	0.778582	0.727203	0.070*
C20	-0.1305 (6)	0.8300 (4)	0.66802 (14)	0.0421 (10)
H20A	-0.235503	0.787662	0.646723	0.063*
H20B	-0.082284	0.896632	0.651908	0.063*
H20C	-0.204601	0.851976	0.695883	0.063*
N1	0.4303 (4)	0.8132 (2)	0.39367 (9)	0.0217 (5)
H1	0.554520	0.778200	0.403201	0.026*
N2	0.2951 (4)	0.7419 (2)	0.46157 (9)	0.0215 (5)
H2	0.190095	0.733073	0.480892	0.026*
N3	0.5059 (4)	0.6897 (2)	0.47075 (9)	0.0196 (5)
S1	0.00559 (14)	0.87428 (7)	0.41079 (3)	0.0293 (2)

Atomic displacement parameters $(Å^2)$

U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
0.0322 (18)	0.0341 (18)	0.0226 (15)	0.0026 (15)	0.0019 (13)	0.0073 (14)
0.0222 (15)	0.0177 (14)	0.0199 (14)	-0.0027 (11)	-0.0006 (12)	-0.0013 (11)
0.0199 (15)	0.0181 (13)	0.0190 (14)	-0.0023 (11)	0.0039 (11)	0.0011 (11)
0.0213 (16)	0.0292 (16)	0.0237 (15)	0.0049 (12)	0.0040 (12)	0.0034 (12)
0.0164 (14)	0.0200 (14)	0.0161 (13)	-0.0018 (11)	0.0022 (11)	-0.0005 (11)
0.0192 (15)	0.0127 (12)	0.0203 (14)	0.0017 (10)	0.0028 (11)	0.0001 (10)
0.0161 (14)	0.0136 (12)	0.0182 (13)	0.0002 (10)	-0.0006 (11)	0.0024 (10)
0.0246 (16)	0.0156 (13)	0.0198 (14)	0.0001 (11)	0.0057 (12)	0.0013 (11)
0.029 (3)	0.016 (2)	0.016 (3)	-0.002 (2)	0.005 (2)	-0.0001 (18)
0.021 (3)	0.023 (2)	0.013 (2)	0.005 (2)	0.002 (2)	-0.0004 (18)
0.026 (7)	0.024 (5)	0.015 (5)	-0.003 (4)	0.001 (5)	-0.004 (4)
0.019 (6)	0.033 (5)	0.011 (5)	0.007 (4)	0.001 (4)	0.003 (4)
0.052 (2)	0.0295 (17)	0.0265 (17)	0.0067 (16)	0.0211 (16)	0.0024 (14)
0.0246 (16)	0.0169 (13)	0.0207 (14)	0.0022 (12)	0.0040 (12)	-0.0011 (11)
0.0205 (15)	0.0160 (13)	0.0174 (14)	-0.0003 (11)	-0.0013 (11)	-0.0019 (10)
0.0270 (16)	0.0141 (13)	0.0223 (15)	0.0009 (11)	0.0020 (12)	0.0004 (11)
0.0233 (16)	0.0173 (13)	0.0218 (15)	-0.0020 (12)	0.0028 (12)	0.0014 (11)
0.045 (2)	0.0150 (14)	0.0304 (17)	-0.0027 (13)	0.0087 (15)	0.0030 (12)
0.033 (2)	0.037 (2)	0.069 (3)	-0.0020 (16)	-0.0022 (19)	0.035 (2)
0.063 (3)	0.041 (2)	0.040 (2)	-0.033 (2)	-0.0184 (19)	0.0190 (18)
	U^{11} 0.0322 (18) 0.0222 (15) 0.0199 (15) 0.0213 (16) 0.0164 (14) 0.0192 (15) 0.0161 (14) 0.0246 (16) 0.029 (3) 0.021 (3) 0.026 (7) 0.019 (6) 0.025 (2) 0.0246 (16) 0.0205 (15) 0.0270 (16) 0.0233 (16) 0.045 (2) 0.033 (2) 0.063 (3)	U^{11} U^{22} $0.0322 (18)$ $0.0341 (18)$ $0.0222 (15)$ $0.0177 (14)$ $0.0199 (15)$ $0.0181 (13)$ $0.0213 (16)$ $0.0292 (16)$ $0.0164 (14)$ $0.0200 (14)$ $0.0192 (15)$ $0.0127 (12)$ $0.0161 (14)$ $0.0136 (12)$ $0.0246 (16)$ $0.0156 (13)$ $0.029 (3)$ $0.016 (2)$ $0.026 (7)$ $0.024 (5)$ $0.019 (6)$ $0.033 (5)$ $0.025 (15)$ $0.0160 (13)$ $0.0270 (16)$ $0.0141 (13)$ $0.023 (16)$ $0.0173 (13)$ $0.045 (2)$ $0.037 (2)$ $0.063 (3)$ $0.041 (2)$	U^{11} U^{22} U^{33} $0.0322 (18)$ $0.0341 (18)$ $0.0226 (15)$ $0.0222 (15)$ $0.0177 (14)$ $0.0199 (14)$ $0.0199 (15)$ $0.0181 (13)$ $0.0190 (14)$ $0.0213 (16)$ $0.0292 (16)$ $0.0237 (15)$ $0.0164 (14)$ $0.0200 (14)$ $0.0161 (13)$ $0.0192 (15)$ $0.0127 (12)$ $0.0203 (14)$ $0.0161 (14)$ $0.0136 (12)$ $0.0182 (13)$ $0.0246 (16)$ $0.0156 (13)$ $0.0198 (14)$ $0.029 (3)$ $0.016 (2)$ $0.016 (3)$ $0.021 (3)$ $0.023 (2)$ $0.013 (2)$ $0.026 (7)$ $0.024 (5)$ $0.015 (5)$ $0.019 (6)$ $0.033 (5)$ $0.011 (5)$ $0.025 (15)$ $0.0160 (13)$ $0.0270 (14)$ $0.0270 (16)$ $0.0141 (13)$ $0.0223 (15)$ $0.045 (2)$ $0.0173 (13)$ $0.0218 (15)$ $0.045 (2)$ $0.037 (2)$ $0.069 (3)$ $0.063 (3)$ $0.041 (2)$ $0.040 (2)$	U^{11} U^{22} U^{33} U^{12} 0.0322 (18)0.0341 (18)0.0226 (15)0.0026 (15)0.0222 (15)0.0177 (14)0.0199 (14) $-0.0027 (11)$ 0.0199 (15)0.0181 (13)0.0190 (14) $-0.0023 (11)$ 0.0213 (16)0.0292 (16)0.0237 (15)0.0049 (12)0.0164 (14)0.0200 (14)0.0161 (13) $-0.0018 (11)$ 0.0192 (15)0.0127 (12)0.0203 (14)0.0017 (10)0.0161 (14)0.0136 (12)0.0182 (13)0.0002 (10)0.0246 (16)0.0156 (13)0.0198 (14)0.0001 (11)0.029 (3)0.016 (2)0.016 (3) $-0.002 (2)$ 0.021 (3)0.023 (2)0.013 (2)0.005 (2)0.026 (7)0.024 (5)0.015 (5) $-0.003 (4)$ 0.019 (6)0.033 (5)0.011 (5)0.007 (4)0.052 (2)0.0295 (17)0.0265 (17)0.0067 (16)0.0246 (16)0.0169 (13)0.0174 (14) $-0.0003 (11)$ 0.0270 (16)0.0141 (13)0.0223 (15)0.0009 (11)0.0233 (16)0.0173 (13)0.0218 (15) $-0.0020 (12)$ 0.045 (2)0.0150 (14)0.0304 (17) $-0.0027 (13)$ 0.033 (2)0.037 (2)0.069 (3) $-0.0020 (16)$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

IUCrData (2023). 8, x231020

electronic reprint

data reports

C19	0.030 (2)	0.070 (3)	0.041 (2)	-0.0010 (19)	0.0093 (17)	-0.035 (2)
C20	0.029 (2)	0.067 (3)	0.0313 (19)	0.0194 (18)	0.0073 (15)	0.0040 (18)
N1	0.0247 (14)	0.0228 (13)	0.0179 (12)	0.0035 (10)	0.0030 (10)	0.0038 (10)
N2	0.0180 (13)	0.0256 (13)	0.0214 (13)	0.0030 (10)	0.0038 (10)	0.0040 (10)
N3	0.0180 (13)	0.0214 (12)	0.0193 (12)	0.0002 (10)	0.0009 (10)	0.0022 (10)
S1	0.0228 (4)	0.0270 (4)	0.0376 (5)	0.0034 (3)	0.0002 (3)	0.0079 (3)

Geometric parameters (Å, °)

C1—N1	1.442 (4)	C10B—C18	1.609 (11)
C1—H1A	0.9600	C10B—H10B	0.9800
C1—H1B	0.9600	C18—H18A	0.9600
C1—H1C	0.9600	C18—H18B	0.9600
C2—N1	1.335 (4)	C18—H18C	0.9600
C2—N2	1.376 (4)	C18—H18D	0.9600
C2—S1	1.666 (3)	C18—H18E	0.9600
C3—N3	1.286 (4)	C18—H18F	0.9600
C3—C5	1.489 (4)	C11—C19	1.515 (5)
C3—C4	1.503 (4)	C11—C20	1.523 (5)
C4—H4A	0.9600	C11—C12	1.541 (4)
C4—H4B	0.9600	C12—C13	1.400 (4)
C4—H4C	0.9600	C13—C14	1.386 (4)
C5—C6	1.385 (4)	C13—H13	0.9300
C5—C14	1.416 (4)	C14—C15	1.503 (4)
C6—C7	1.403 (4)	C15—H15A	0.9600
С6—Н6	0.9300	C15—H15B	0.9600
C7—C12	1.400 (4)	C15—H15C	0.9600
C7—C8	1.526 (4)	C16—H16A	0.9600
C8—C17	1.510 (5)	C16—H16B	0.9600
C8—C9B	1.515 (10)	C16—H16C	0.9600
C8—C16	1.518 (5)	C17—H17A	0.9600
C8—C9A	1.554 (5)	C17—H17B	0.9600
C9A—C10A	1.515 (9)	C17—H17C	0.9600
C9A—H9A1	0.9700	C19—H19A	0.9600
С9А—Н9А2	0.9700	C19—H19B	0.9600
C10A—C18	1.527 (5)	C19—H19C	0.9600
C10A—C11	1.568 (6)	C20—H20A	0.9600
C10A—H10A	0.9800	C20—H20B	0.9600
C9B—C10B	1.524 (19)	С20—Н20С	0.9600
C9B—H9B1	0.9700	N1—H1	0.8600
C9B—H9B2	0.9700	N2—N3	1.386 (3)
C10B—C11	1.560 (10)	N2—H2	0.8600
N1—C1—H1A	109.5	H18A—C18—H18C	109.5
N1—C1—H1B	109.5	H18B—C18—H18C	109.5
H1A—C1—H1B	109.5	C10B—C18—H18D	109.5
N1—C1—H1C	109.5	C10B—C18—H18E	109.5
H1A—C1—H1C	109.5	H18D—C18—H18E	109.5

IUCrData (2023). 8, x231020

H1B—C1—H1C	109.5	C10B—C18—H18F	109.5
N1-C2-N2	114.6 (3)	H18D—C18—H18F	109.5
N1—C2—S1	125.8 (2)	H18E—C18—H18F	109.5
N2—C2—S1	119.6 (2)	C19—C11—C20	108.9 (3)
N3—C3—C5	126.3 (3)	C19—C11—C12	108.6 (3)
N3—C3—C4	116.0 (3)	C20—C11—C12	110.1 (3)
C5—C3—C4	117.7 (2)	C19—C11—C10B	92.3 (6)
C3—C4—H4A	109.5	C20-C11-C10B	125.6 (6)
C3—C4—H4B	109.5	C12-C11-C10B	109.2 (4)
H4A—C4—H4B	109.5	C19—C11—C10A	117.3 (4)
C3—C4—H4C	109.5	C20-C11-C10A	102.0 (4)
H4A—C4—H4C	109.5	C12—C11—C10A	109.8 (3)
H4B—C4—H4C	109.5	C7—C12—C13	118.6 (3)
C6—C5—C14	119.0 (2)	C7—C12—C11	123.9 (2)
C6—C5—C3	120.0 (2)	C13—C12—C11	117.5 (2)
C14—C5—C3	120.9 (2)	C14—C13—C12	123.7 (3)
C5—C6—C7	123.2 (3)	C14—C13—H13	118.1
С5—С6—Н6	118.4	С12—С13—Н13	118.1
С7—С6—Н6	118.4	C13—C14—C5	117.5 (3)
C12—C7—C6	117.9 (2)	C13—C14—C15	119.5 (3)
C12—C7—C8	122.9 (2)	C5—C14—C15	123.0 (3)
C6—C7—C8	119.2 (2)	C14—C15—H15A	109.5
C17—C8—C9B	89.8 (6)	C14—C15—H15B	109.5
C17—C8—C16	107.6 (3)	H15A—C15—H15B	109.5
C9B—C8—C16	127.2 (6)	C14—C15—H15C	109.5
C17—C8—C7	110.9 (3)	H15A—C15—H15C	109.5
C9B—C8—C7	107.7 (4)	H15B—C15—H15C	109.5
C16—C8—C7	111.1 (3)	C8—C16—H16A	109.5
C17—C8—C9A	116.0 (4)	C8—C16—H16B	109.5
C16—C8—C9A	101.0 (4)	H16A—C16—H16B	109.5
C7—C8—C9A	109.8 (3)	C8—C16—H16C	109.5
C10A—C9A—C8	113.1 (5)	H16A—C16—H16C	109.5
C10A—C9A—H9A1	109.0	H16B—C16—H16C	109.5
C8—C9A—H9A1	109.0	С8—С17—Н17А	109.5
С10А—С9А—Н9А2	109.0	С8—С17—Н17В	109.5
С8—С9А—Н9А2	109.0	H17A—C17—H17B	109.5
H9A1—C9A—H9A2	107.8	C8—C17—H17C	109.5
C9A—C10A—C18	108.5 (5)	H17A—C17—H17C	109.5
C9A—C10A—C11	110.0 (5)	H17B—C17—H17C	109.5
C18—C10A—C11	113.1 (4)	С11—С19—Н19А	109.5
C9A—C10A—H10A	108.4	C11—C19—H19B	109.5
C18—C10A—H10A	108.4	H19A—C19—H19B	109.5
C11—C10A—H10A	108.4	C11—C19—H19C	109.5
C8—C9B—C10B	112.6 (11)	H19A—C19—H19C	109.5
C8—C9B—H9B1	109.1	H19B—C19—H19C	109.5
C10B—C9B—H9B1	109.1	C11—C20—H20A	109.5
C8—C9B—H9B2	109.1	C11—C20—H20B	109.5
C10B—C9B—H9B2	109.1	H20A—C20—H20B	109.5

H9B1 - C9B - H9B2	107.8	C11_C20_H20C	109 5
C9B-C10B-C11	108.7 (10)	$H_{20A} - C_{20} - H_{20C}$	109.5
C9B-C10B-C18	104.7(10)	$H_{20B} - C_{20} - H_{20C}$	109.5
C11 - C10B - C18	1090(7)	$C_2 = N_1 = C_1$	123.8 (3)
C9B-C10B-H10B	111 4	C2N1H1	118.1
C11 - C10B - H10B	111.1	C1N1H1	118.1
C18 - C10B - H10B	111.4	$C_2 N_2 N_3$	110.1 119.3(2)
	100.5	$C_2 = N_2 = N_3$	119.5 (2)
C10A = C18 = H18R	109.5	N3 N2 H2	120.4
	109.5	$\frac{1}{1}$	120.4
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	109.5	C3—IN3—IN2	117.0(2)
CIOA—CIS—HISC	109.3		
N3—C3—C5—C6	122.5 (3)	C18—C10A—C11—C19	43.8 (6)
C4—C3—C5—C6	-56.4 (4)	C9A—C10A—C11—C20	163.7 (5)
N3—C3—C5—C14	-60.3 (4)	C18—C10A—C11—C20	-74.9 (5)
C4—C3—C5—C14	120.7 (3)	C9A—C10A—C11—C12	47.0 (6)
C14—C5—C6—C7	1.4 (4)	C18—C10A—C11—C12	168.4 (4)
C3—C5—C6—C7	178.6 (3)	C6—C7—C12—C13	-1.0(4)
C5—C6—C7—C12	0.5 (4)	C8—C7—C12—C13	179.8 (3)
C5—C6—C7—C8	179.7 (3)	C6—C7—C12—C11	-179.9(3)
C12—C7—C8—C17	114.7 (4)	C8—C7—C12—C11	0.9 (4)
C6-C7-C8-C17	-64.4 (4)	C19—C11—C12—C7	112.6 (3)
C12—C7—C8—C9B	17.9 (7)	C20-C11-C12-C7	-128.3(3)
C6-C7-C8-C9B	-161.3(7)	C10B—C11—C12—C7	13.2 (7)
C12—C7—C8—C16	-125.6(3)	C10A—C11—C12—C7	-16.9(5)
C6-C7-C8-C16	55.2 (4)	C19-C11-C12-C13	-66.3(4)
C12-C7-C8-C9A	-14.8(5)	C_{20} $-C_{11}$ $-C_{12}$ $-C_{13}$	52.8 (4)
C6-C7-C8-C9A	166.0 (4)	C10B-C11-C12-C13	-165.6(7)
C17—C8—C9A—C10A	-79.7 (6)	C10A—C11—C12—C13	164.3 (4)
C16—C8—C9A—C10A	164.3 (5)	C7—C12—C13—C14	-0.2(5)
C7—C8—C9A—C10A	47.0(7)	C11—C12—C13—C14	178.7 (3)
C8—C9A—C10A—C18	170.6 (4)	C12—C13—C14—C5	2.0 (5)
C8—C9A—C10A—C11	-65.3 (7)	C12-C13-C14-C15	-175.1(3)
C17—C8—C9B—C10B	-165.1(10)	C6—C5—C14—C13	-2.5(4)
C16—C8—C9B—C10B	82.6 (10)	C3—C5—C14—C13	-179.7(3)
C7—C8—C9B—C10B	-53.2(12)	C6-C5-C14-C15	174.5 (3)
C8-C9B-C10B-C11	70.2 (14)	C3—C5—C14—C15	-2.6(5)
C8-C9B-C10B-C18	-173.3 (6)	N2-C2-N1-C1	177.7 (3)
C9B-C10B-C11-C19	-156.1(10)	S1-C2-N1-C1	-3.1(4)
C18 - C10B - C11 - C19	90 3 (8)	N1 - C2 - N2 - N3	12(4)
C9B-C10B-C11-C20	88 6 (9)	S1-C2-N2-N3	-1781(2)
C18 - C10B - C11 - C20	-25.0(12)	$C_{5}-C_{3}-N_{3}-N_{2}$	-1.8(4)
C9B-C10B-C11-C12	-45.5(12)	C4-C3-N3-N2	177.2 (2)
C18-C10B-C11-C12	-159.1 (6)	$C_2 N_2 N_3 C_3$	155.7 (3)
C9A - C10A - C11 - C19	-77.6 (5)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

D—H···A	D—H	H···A	D····A	<i>D</i> —Н··· <i>A</i>
N1—H1…S1 ⁱ	0.86	2.87	3.445 (3)	126

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





Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis(2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetra-hydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbo-thioamidato- $\kappa^2 N^2$,*S*)palladium(II) ethanol monosolvate

Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias and Adriano Bof de Oliveira

Acta Cryst. (2023). E79, 1166–1172



IUCr Journals CRYSTALLOGRAPHY IOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.




Received 24 October 2023 Accepted 15 November 2023

Edited by A. Briceno, Venezuelan Institute of Scientific Research, Venezuela

Keywords: palladium(II) thiosemicarbazonecomplex; fixolide 4-methylthiosemicarbazone; Hirshfeld surface analysis; anagostic interaction; hydrogen-bonded macrocyclic environment; hydrogen-bonded ribbons; crystal structure.

CCDC reference: 2308228

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e



Published under a CC BY 4.0 licence

Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis(2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^2$,*S*)palladium(II) ethanol monosolvate

Ana Paula Lopes de Melo,^a Leandro Bresolin,^a* Bárbara Tirloni,^b Renan Lira de Farias^c and Adriano Bof de Oliveira^d

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima 1000, Campus Universitário, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil, ^cDepartamento de Química, Pontífícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, 22451-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil, and ^dDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Deda Chagas s/n, Campus Universitário, 49107-230 São Cristóvão-SE, Brazil. *Correspondence e-mail: leandro_bresolin@yahoo.com.br

The reaction between the (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone and Pd^{II} chloride yielded the title compound, $[Pd(C_{20}H_{30}N_3S)_2]\cdot C_2H_6O$ {common name: *trans*-bis[(R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazonato- $\kappa^2 N^2 S$]palladium(II) ethanol monosolvate}. The asymmetric unit of the title compound consists of one bis-thiosemicarbazonato Pd^{II} complex and one ethanol solvent molecule. The thiosemicarbazononato ligands act as metal chelators with a trans configuration in a distorted square-planar geometry. A C-H···S intramolecular interaction, with graph-set motif S(6), is observed and the coordination sphere resembles a hydrogen-bonded macrocyclic environment. Additionally, one C-H···Pd anagostic interaction can be suggested. Each ligand is disordered over the aliphatic ring, which adopts a half-chair conformation, and two methyl groups [s.o.f. = 0.624 (2):0.376 (2)]. The disorder includes the chiral carbon atoms and, remarkably, one ligand has the (R)-isomer with the highest s.o.f. value atoms, while the other one shows the opposite, the atoms with the highest s.o.f. value are associated with the (S)-isomer. The N-N-C(=S)-N fragments of the ligands are approximately planar, with the maximum deviations from the mean plane through the selected atoms being 0.0567 (1) and -0.0307 (8) Å (r.m.s.d. = 0.0403 and 0.0269 Å) and the dihedral angle with the respective aromatic rings amount to 46.68 (5) and 50.66 (4) $^{\circ}$. In the crystal, the complexes are linked via pairs of N-H···S interactions, with graph-set motif $R_2^2(8)$, into centrosymmetric dimers. The dimers are further connected by centrosymmetric pairs of ethanol molecules, building mono-periodic hydrogen-bonded ribbons along [011]. The Hirshfeld surface analysis indicates that the major contributions for the crystal cohesion are [atoms with highest/lowest s.o.f.s considered separately]: $H \cdots H$ (81.6/82.0%), $H \cdots C/C \cdots H$ (6.5/6.4%), $H \cdots N/N \cdots H$ (5.2/5.0%) and $H \cdot \cdot \cdot S/S \cdot \cdot \cdot H$ (5.0/4.9%).

1. Chemical context

One of the first reports concerning thiosemicarbazone chemistry was published more than a century ago (Freund & Schander, 1902). These molecules, with the $[R_1R_2N-N(H)-C(=S)-NR_3R_4]$ functional group, were observed as the major product of the reactions between thiosemicarbazide derivatives $[H_2N-N(H)-C(=S)-NR_3R_4]$ and aldehydes or ketones $(R_1R_2C=O)$. Indeed, thiosemicarbazides were employed as analytical reagents in the organic chemistry for the detection of the carbonyl group $(R_1R_2C=O)$. From those early times, thiosemicarbazones emerged as a class of compounds with applications in a wide range of scientific disciplines. A milestone of this chemistry was the report of the biological activity as chemotherapeutic agents against tuber-culosis in *in vitro* essays, published in the mid-1940s (Domagk *et al.*, 1946).

As a result of the huge structural diversity of thiosemicarbazone derivatives, because of the large number of aldehydes and ketones employed in synthesis, several applications for metals, *e.g.*, palladium(II) are observed. The [N-N(H)-C(=S)-N] fragment, and its anionic form, are very efficient ligands, since hard (N) and soft (S) Lewis-base behaviors are present in the same atom chain. In addition, the N-N-S-N entity can adopt different geometries, coordinating metal centers in diverse bonding modes (Lobana *et al.*, 2009).

The applications of thiosemicarbazone derivatives in palladium chemistry range from analytical chemistry, e.g., the spectrophotometric determination of Pd^{II} in different matrices, as for example alloys and complexes (Karthikeyan et al., 2011), to their use as reagents for the synthesis of palladium nanoparticles for Suzuki-Miyaura cross-coupling catalysis (Kovala-Demertzi et al., 2008) and the synergetic effect of thiosemicarbazones with palladium(II) has led to the development of catalysts for organic chemistry (Privarega et al., 2022). Furthermore, in the field of materials science, a palladium(II) coordination compound, with the 4-{bis[4-(p-methoxyphenyl)thiosemicarbazone]}-2,3-butane derivative, has found application in electrocatalytic hydrogen production (Straistari et al., 2018), which is an important topic for energy research today. Finally, bioinorganic chemistry is one of the most relevant approaches for thiosemicarbazone chemistry (Aly et al., 2023; Singh et al., 2023).



Herein, as part of our interest in thiosemicarbazone chemistry, we report the synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of the first fixolide 4-methylthiosemicarbazonato palladium(II) complex.

2. Structural commentary

The asymmetric unit of the title compound consists of one bisthiosemicarbazonato Pd^{II} complex and one ethanol solvate molecule. The coordination compound is composed of a palladium(II) center and two (*R*,*S*)-fixolide 4-methylthiosemicarbazonato ligands, which act as metal chelators, $\kappa^2 N^2$,*S*donors, and form five-membered metallarings in a *trans*-

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

$D - H \cdot \cdot \cdot A$	D-H	$H \cdot \cdot \cdot A$	$D \cdot \cdot \cdot A$	$D - H \cdots A$
$C24 - H24C \cdots S1$	0.98	2.73	3.5061 (19)	136
$N1 - H1 \cdot \cdot \cdot S1^i$	0.88	2.57	3.411 (2)	160
$N4-H2\cdots O1$	0.88	2.01	2.879 (2)	167
$O1-H3\cdots S2^{ii}$	0.84	2.43	3.2596 (16)	169

Symmetry codes: (i) -x + 2, -y + 2, -z + 1; (ii) -x + 2, -y + 1, -z + 2.

configuration. An intramolecular C24–H24*C*···S1 hydrogen bond is observed, with a graph-set motif of *S*(6), and the coordination sphere of the metal center resembles a hydrogen-bonded macrocyclic environment (Fig. 1, Table 1). The Pd^{II} metal center is fourfold coordinated in a distorted square-planar geometry: the N3–Pd1–N6 and S1–Pd1–S2 angles are 178.02 (5) and 164.63 (2)°, while the maximum deviation from the mean plane through the Pd1/N3/N6/S1/S2 atoms amounts to 0.1722 (4) Å for S1 [the r.m.s.d. for the selected atoms is 0.1409 Å] and the torsion angles between the N3–N2–C2–S1 and N6–N5–C22–S2 chains amount to -5.6 (2) and -1.7 (2)°. Additional structural data concerning the N/N/C/S/N entities are given in Table 2.

In addition, a C24-H24C···Pd1 weak anagostic interaction can be suggested (Fig. 2). The angle between the C-H···*M* atoms is 117.78 (2)° and the H···Pd distance amounts to 2.8235 (7) Å, which lies in the upper limit for these interactions. For an agostic interaction, which involves a covalent or a three-center and two-electron bond, an H···*M* distance of at least 2.3 Å is required and the C-H···*M* angle should range between 90 and 140°. For an anagostic interaction that is assigned with an electrostatic nature, the H···*M* distance should range from 2.3 to 2.9 Å and the C-H···*M* angle between 110 and 170° (Brookhart *et al.*, 2007). For an article



Figure 1

The molecular structure of the title compound, showing the atom labeling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level. Disordered atoms are drawn with 40% transparency and A-labeled for the (R)-isomer [s.o.f. = 0.624 (2)] and B-labeled for the (S)-isomer [s.o.f. = 0.376 (2)]. The ethanol solvate molecule is omitted for clarity.

electronic reprint

Table 2

The maximum deviations from the mean plane through the N/N/C/S/N entities, the r.m.s. deviations of the selected atoms and the dihedral angle with the respective aromatic rings for the title compound (Å, °).

The dihedral angle between the N/N/C/S/N entities amounts to $61.34 (4)^{\circ}$.

N/N/C/S/N entity	max. deviation	Atom	r.m.s.d.	Angle
N3/N2/C2/N1/S1	0.0567(1)	N2	0.0403	46.68 (5)
N6/N5/C22/N4/S2	-0.0307(8)	N6	0.0269	50.66 (4)

that corroborates with the H24C···Pd1 anagostic interaction of the title compound, see also: Derry Holaday *et al.* (2014).

In the complex, the thiosemicarbazonato ligands are disordered over the aliphatic rings and two of the methyl groups [site-occupancy ratio = 0.624 (2):0.376 (2)], with the *A*-labeled atoms having the highest s.o.f. value and the *B*-labeled atoms, the lowest (Fig. 1). For both ligands, the disorder includes the carbon chiral atoms (C10 and C30) and thus, (*R*)-and (*S*)-isomers are observed. The C10*A*-H*A* and C10*B*-H*B* bonds are in opposite directions, and the (*R*)-isomer is assigned for the *A*-labeled atoms [s.o.f. = 0.624 (2)]. For the case of the C30*A*-H30*A* and C30*B*-H30*B* bonds, the (*R*)-isomer is assigned to the *B*-labeled atoms [s.o.f. = 0.376 (2)]. This inverted site-occupancy ratio for the (*R*,*S*)-isomery in the two ligands is a remarkable feature of the complex structure. Selected structural data parameters are provided in Tables 2 and 3.

Finally, the anionic form of the (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazonato ligands is confirmed by the absence of the H acidic hydrazinic atom and by the changes on the bond lengths over the N-N-C-S fragment. In a neutral, noncoordinated, thiosemicarbazone derivative, N-N(H)-C=S entity, the H hydrazinic atom is present, the N-N and N-C distances are characteristic for single bonds, while the C=S distance indicates a double bond. When the thiosemicarbazone is deprotonated with a base, *e.g.* NaOH, the

Table 3

The	max	kimum devi	ations	from the m	ean	pla	ne throug	h the a	lipha	atic 1	rings
and	the	respective	r.m.s.	deviations	of	the	selected	atoms	for	the	title
com	ipou	nd (Å).									

Aliphatic ring	max. deviation (+)	max. deviation (-)	r.m.s.d
C7/C8/C9A/C10A/C11/C12	0.347 (2) (C10A)	-0.343 (2) (C9A)	0.2152
C7/C8/C9B/C10B/C11/C12	0.402 (3) (C9B)	-0.331(3) [C10B]	0.2309
C27/C28/C29A/C30A/C31/C32	0.308 (2) (C30A)	-0.348(2) [C29A]	0.2052
C27/C28/C29B/C30B/C31/C32	0.352 (4) (C29B)	-0.379 (4) (C30 <i>B</i>)	0.2280

For a graphical representation of the title compound, see: Fig. 1.

negative charge is delocalized over the N-N-C-S chain and the values for the chemical bonds distances tend to intermediate lengths. Thus, the N-N bond length tends to be longer, maintaining single-bond character, the N-C bond lengths tend to be shorter, suggesting a double-bond character and the C-S bond lengths tend to be longer, indicating a single-bond character (Table 4).

3. Supramolecular features

In the crystal, the coordination compounds are connected through $N-H\cdots S$ interactions into centrosymmetric dimers with graph-set $R_2^2(8)$ (Fig. 3, Table 1). These dimers can be considered subunits of a hydrogen-bonded ribbon, since they are further linked by centrosymmetric pairs of ethanol solvate molecules through $N-H\cdots O-H\cdots S$ bridges (Fig. 4) into mono-periodic hydrogen-bonded ribbons along [011] (Fig. 5). The O1 atoms serve as hydrogen-atom acceptors and donors and the S1 atoms act as bifurcated hydrogen-atom acceptors.

For the title compound, the Hirshfeld surface analysis (Hirshfeld, 1977), the graphical representations and the twodimensional Hirshfeld surface fingerprint were performed with *Crystal Explorer* software (Wolff *et al.*, 2012). The Hirshfeld surface analysis of the (R)-isomer structure of the



Figure 2

Graphical representation of the coordination sphere of the title compound showing the $H \cdots Pd$ weak anagostic intramolecular interaction. The figure is simplified for clarity.



Figure 3

Graphical representation of the H···S intermolecular interactions for the complex of the title compound, forming a graph-set motif of $R_2^2(8)$ and linking the molecules into centrosymmetric dimers. The solvate molecule is omitted and the figure is simplified for clarity [Symmetry code: (i) -x + 2, -y + 2, -z + 1.]

Table 4					
Selected torsion	angles for	disordered	fixolide	derivatives	$(^{\circ}).$

Compound	Isomer	Chiral atom (s.o.f.)	Atom chain	Torsion angle
$C_{17}H_{24}O_2^{a}$	R	C10A [0.683 (4)]	C9-C10A-C11A-C12	-67.0(3)
$C_{17}H_{24}O_2^{a}$	S	C10B[0.317(4)]	C9-C10B-C11B-C12	71.8 (6)
$C_{20}H_{31}N_3S^b$	R	C10A [0.646 (14)]	C8-C9A-C10A-C11	-66.4(7)
$C_{20}H_{31}N_3S^b$	S	C10B [0.354 (14)]	C8-C9B-C10B-C11	67.7 (16)
$Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C_{2}H_{6}O^{c}$	R	C10A [0.624 (2)]	C8-C9A-C10A-C11	-68.3 (3)
$Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C_{2}H_{6}O^{c}$	S	C10B [0.376 (2)]	C8-C9B-C10B-C11	71.0 (4)
$Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C_{2}H_{6}O^{c}$	R	C30B [0.3752 (2)]	C28-C29B-C30B-C31	-71.5 (5)
$Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2} \cdot C_{2}H_{6}O^{c}$	S	C30A [0.624 (2)]	C28-C29A-C30A-C31	64.7 (3)

(a) The (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative structure (Kuhlich *et al.*, 2010); (b) the (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone structure (Melo *et al.*, 2023a); (c) the *trans*-bis[(R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazonato- $\kappa^2 N^2 S$]palladium(II) complex structure of this work.



Figure 4

Graphical representation of the H···O and H···S intermolecular interactions for the title compound drawn as dashed lines. Two ethanol solvate molecules act as bridges connecting two complexes into centrosymmetric dimers. The figure is simplified for clarity. [Symmetry code: (ii) -x + 2, -y + 1, -z + 2.]



Figure 5

Crystal structure section of the title compound viewed along [100]. The $H \cdots O$ and $H \cdots S$ intermolecular interactions are drawn as dashed lines and link the molecules into mono-periodic hydrogen-bonded ribbons along [011].

title compound indicates that the most relevant intermolecular interactions for crystal cohesion are the following: H...H (81.6%), $H \cdots C/C \cdots H$ (6.5%), $H \cdots N/N \cdots H$ (5.2%) and $H \cdots S/S \cdots H$ (5.0%). Just for comparison, the (S)-isomer values amount to $H \cdot \cdot \cdot H$ (82.0%), $H \cdot \cdot \cdot C/C \cdot \cdot \cdot H$ (6.4%), $H \cdots N/N \cdots H$ (5.0%) and $H \cdots S/S \cdots H$ (4.9%) and are quite similar to the results for the (R)-isomer. Since no considerable differences between the isomers was observed, the further evaluations and graphics were performed for the (R)-isomer only, which has the highest s.o.f. value. The graphical representations of the Hirshfeld surface for the trans-bis[(R,S)-4-methylthiosemicarbazonato- $\kappa^2 N^2 S$]palladium(II) fixolide and the ethanol solvate molecule are represented with transparency and using the ball-and-stick model (Fig. 6). The locations of the strongest intermolecular contacts, *i.e.*, the regions around the H1, H3, S1 and S2 atoms are indicated in magenta. These atoms are those involved in the H...S interactions shown in previous figures (Figs. 3, 4 and 5). The contributions to the crystal packing are shown as twodimensional Hirshfeld surface fingerprint plots (HSFP) with cyan dots (Fig. 7). The d_i (x-axis) and the d_e (y-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface contacts (in Å).



Figure 6

Hirshfeld surface graphical representation (d_{norm}) for the title compound. The surface is drawn with transparency and the regions with strongest intermolecular interactions are shown in magenta. [d_{norm} range: -0.427to 1.632]

research communications



Figure 7

The Hirshfeld surface two-dimensional fingerprint plot for the title compound showing the intermolecular contacts in detail (cyan dots). The major contributions to the crystal cohesion amount to (a) $H \cdots H = 81.6\%$, (b) $H \cdots C/C \cdots H = 6.5\%$, (c) $H \cdots N/N \cdots H = 5.2\%$ and (d) $H \cdots S/S \cdots H = 5.0\%$. The d_i (x-axis) and the d_e (y-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface (in Å).

4. Database survey

To the best of our knowledge and from using database tools such as *SciFinder* (Chemical Abstracts Service, 2023) and the Cambridge Structural Database (CSD, accessed *via* WebCSD on October 21, 2023; Groom *et al.*, 2016), this work is the first attempt at the synthesis, crystal structure and Hirshfeld

Table 5

Bond lengths for the N-N-C-S entities in the neutral, non-coord	li-
nated, and the anionic, coordinated, forms of thiosemicarbazone der	ri-
vatives (Å).	

	N-N	N-C	C-S
$C_{20}H_{31}N_3S^a$	1.386 (3)	1.376 (4)	1.666 (3)
$Pd(C_{16}H_{14}N_{3}S)_{2}^{b}$	1.390 (2)	1.293 (2)	1.7520 (19)
	1.393 (2)	1.291 (2)	1.7328 (19)
$Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2}\cdot C_{2}H_{6}O^{c}$	1.3970 (18)	1.304 (2)	1.7520 (17)
	1.4056 (18)	1.306 (2)	1.7644 (16)

(a) The neutral and non-coordinated form of the (*R*,*S*)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone structure (Melo *et al.*, 2023*a*); (*b*) the anionic and coordinated form of the cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazone in a Pd^{II}-complex (Melo *et al.*, 2023*b*); (*c*) the anionic and coordinated form of the (*R*,*S*)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone in the Pd^{II} complex of this work.

analysis of a (R,S)-fixolide-thiosemicarbazonato complex. Thus, three crystal structures with some similarities to the title compound were selected for comparison.

The first selected compound is the (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative (Kuhlich *et al.*, 2010). In this structure, only one crystallographically independent molecule is observed in the asymmetric unit, which is disordered over the aliphatic ring and two methyl groups (Fig. 8). The chiral centers are disordered, C10A and C10B, so two isomers are observed, with Aand B-labeled atoms and related to the (R)- and (S)-isomers, as observed for the title compound (Table 4).

The second selected molecule for comparison is the (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone ligand (Melo *et al.*, 2023*a*), which is disordered over the fixolide group (Fig. 9) and was employed in the synthesis of the title compound. The structural similarities and differences between non-coordinated and coordinated molecules are shown in Tables 4 and 5. For the (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone, a distorted geometry is also observed, in particular between the aromatic ring and the thiosemicarbazone entity, with a dihedral angle of 51.77 (1)°.

Finally, a bis-thiosemicarbazonato Pd^{II} complex was chosen for comparison. In the crystal structure of the *trans*-bis-[cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazonato- $\kappa^2 N^2 S$]palladium(II) compound (Melo *et al.*, 2023*b*), the molecules are also connected by N-H···S intermolecular interactions,



Figure 8

The molecular structure of the (R,S)-fixolide carboxylic acid derivative, showing the atom labeling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level (Kuhlich *et al.*, 2010). Disordered atoms are drawn with 40% transparency and A-labeled for the (R)-isomer [s.o.f. = 0.683 (4)] and B-labeled for the (S)-isomer [s.o.f. = 0.317 (4)].



Figure 9

The molecular structure of (R,S)-fixolide 4-methylthiosemicarbazone, showing the atom labeling and displacement ellipsoids drawn at the 40% probability level (Melo *et al.*, 2023*a*). Disordered atoms are drawn with 40% transparency and *A*-labeled for the (R)-isomer [s.o.f. = 0.646 (14)] and *B*-labeled for the (S)-isomer [s.o.f. = 0.354 (14)].



Figure 10

Crystal structure section of the *trans*-bis[cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazonato- $\kappa^2 N^2 S$]palladium(II) complex viewed along [010] (Melo *et al.*, 2023*b*). The H···S intra- and intermolecular hydrogen bonds are drawn as dashed lines, forming rings of graph-set motifs $R_2^2(8)$ and S(5). The molecules are connected into mono-periodic hydrogen-bonded ribbons along [001]. [Symmetry codes: (#i) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z + \frac{1}{2}$; (#ii) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z - \frac{1}{2}$]

forming rings of graph-set motif $R_2^2(8)$, and linked into monoperiodic hydrogen-bonded ribbons along [001]. In addition, $C-H\cdots$ S intramolecular interactions are observed, with rings of graph-set motif S(5). Similar to the title compound, a hydrogen-bonded macrocyclic coordination environment can be suggested, with the sulfur atoms acting as bifurcated hydrogen-bond acceptors, *e.g.*, C17-H14 \cdots S1 and N6^{#i}-H28^{#1} \cdots S1 [symmetry code: (#i) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z + \frac{1}{2}$] (Fig. 10).

5. Synthesis and crystallization

The starting materials are commercially available and were used without further purification. The synthesis of the complex was adapted from a previously reported procedure (Melo *et al.*, 2023*b*). An ethanolic solution of (*R*,*S*)-fixolide 4methylsemicarbazone (4 mmol, 50 mL) was prepared and the ligand was deprotonated with one pellet of NaOH. The solution was stirred for 4 h, until a yellow color could be observed. Simultaneously, an ethanolic suspension of palladium(II) chloride (2 mmol, 50 mL) was prepared under stirring. A yellow-colored mixture of both ethanolic solution and suspension was maintained with stirring at room temperature for 8 h, until the PdCl₂ was consumed. Orange single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by the slow evaporation of the solvent.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 6. The crystallographically independent bis-thiosemicarbazonato Pd^{II} complex is disordered over the fixolide fragments (Fig. 1). Thus, the C9, C10, C16, C18, C29, C30, C37 and C38 atoms were split into two positions labeled *A* and *B*, with a refined site-occupancy ratio of

Table 6	
Experimental details.	

Crystal data	
Chemical formula	$[Pd(C_{20}H_{30}N_{3}S)_{2}]\cdot C_{2}H_{6}O$
Mr	841.52
Crystal system, space group	Triclinic, P1
Temperature (K)	100
a, b, c (Å)	12.412 (3), 12.430 (4), 15.700 (5)
α, β, γ (°)	69.021 (5), 86.730 (6), 75.348 (9)
$V(Å^3)$	2186.6 (11)
Z	2
Radiation type	Μο Κα
$\mu \text{ (mm}^{-1})$	0.56
Crystal size (mm)	$0.22 \times 0.16 \times 0.15$
Data collection	
Diffractometer	Bruker D8 Venture Photon 100 diffractometer
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Krause et al., 2015)
T_{\min}, T_{\max}	0.712, 0.746
No. of measured, independent and observed $[I > 2\sigma(I)]$ reflections	102991, 10905, 10009
R _{int}	0.033
$(\sin \theta/\lambda)_{\rm max} ({\rm \AA}^{-1})$	0.668
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.028, 0.069, 1.04
No. of reflections	10905
No. of parameters	524
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} \ ({\rm e} \ {\rm \AA}^{-3})$	1.16, -0.85

Computer programs: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2015), *SHELXT2014/5* (Sheldrick, 2015*a*), *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2015*b*), *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), Crystal-Explorer (Wolff *et al.*, 2012), *WinGX* (Farrugia, 2012), *publCIF* (Westrip, 2010) and *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004).

0.624 (2):0.376 (2). The EADP command was used to constrain the displacement parameters of the disordered atoms to get a stable refinement. Although the displacement ellipsoids of the C17, C19, C20, C36, C39 and C40 atoms seen to be prolate-like, no additional disorder was indicated by the data analysis.

Hydrogen atoms were located in difference-Fourier maps but were positioned with idealized geometry and refined isotropically using a riding model (HFIX command). Methyl H atoms were allowed to rotate but not to tip to best fit the experimental electron density. So, for the methyl H atoms, with $[U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)]$, the C–H bond lengths were set to 0.98 Å. The other C–H bond lengths were also set according to the H-atom neighborhood, with $[U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)]$. For the phenyl H atoms, the C–H bond lengths were set to 0.95 Å, for the H atoms of the disordered –CH₂– fragments (C9A, C9B, C29A and C29B), the C–H bond lengths were set to 0.99 Å and for the H atoms attached to the disordered tertiary C atoms (C10A, C10B, C30A and C30B), the C–H bond lengths were set to 1.00 Å. Finally, the N–H bond lengths, with $[U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)]$, were set to 0.88 Å.

Acknowledgements

APLM thanks CAPES for the award of a PhD scholarship. The authors thank the Department of Chemistry of the Federal University of Santa Maria/Brazil for the access to the X-ray diffraction facility.

Funding information

Funding for this research was provided by: Coordenação de Aperfeicoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) - Finance Code 001.

References

- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). J. Appl. Cryst. 37, 335-338.
- Aly, A. A., Abdallah, E. M., Ahmed, S. A., Rabee, M. M. & Bräse, S. (2023). Molecules, 28, 1808, 1-39.
- Brandenburg, K. (2006). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Brookhart, M., Green, M. L. H. & Parkin, G. (2007). Proc. Natl Acad. Sci. USA, 104, 6908-6914.
- Bruker (2015). APEX3 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chemical Abstracts Service (2023). Columbus, Ohio, USA (accessed via SciFinder on October 21, 2023).
- Derry Holaday, M. G., Tarafdar, G., Kumar, A., Reddy, M. L. P. & Srinivasan, A. (2014). Dalton Trans. 43, 7699-7703.
- Domagk, G., Behnisch, R., Mietzsch, F. & Schmidt, H. (1946). Naturwissenschaften, 33, 315.
- Farrugia, L. J. (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849-854.
- Freund, M. & Schander, A. (1902). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2602-2606.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). Acta Cryst. B72, 171-179.

Hirshfeld, H. L. (1977). Theor. Chim. Acta, 44, 129-138.

- Karthikeyan, J., Parameshwara, P. & Shetty, A. N. (2011). Environ. Monit. Assess. 173, 569-577.
- Kovala-Demertzi, D., Kourkoumelis, N., Derlat, K., Michalak, J., Andreadaki, F. J. & Kostas, I. D. (2008). Inorg. Chim. Acta, 361, 1562-1565.
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). J. Appl. Cryst. 48, 3-10.
- Kuhlich, P., Göstl, R., Metzinger, R., Piechotta, C. & Nehls, I. (2010). Acta Cryst. E66, o2687.
- Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G. & Khanna, S. (2009). Coord. Chem. Rev. 253, 977-1055.
- Melo, A. P. L., Flores, A. F. C., Bresolin, L., Tirloni, B. & Oliveira, A. B. (2023*a*). preparation.
- Melo, A. P. L. de, Martins, B. B., Bresolin, L., Tirloni, B. & Oliveira, A. B. de (2023b). Acta Cryst. E79, 993-998.
- Priyarega, S., Haribabu, J. & Karvembu, R. (2022). Inorg. Chim. Acta, 532, 120742.
- Sheldrick, G. M. (2015a). Acta Cryst. A71, 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). Acta Cryst. C71, 3-8.
- Singh, V., Palakkeezhillam, V. N. V., Manakkadan, V., Rasin, P., Valsan, A. K., Kumar, V. S. & Sreekanth, A. (2023). Polyhedron, 245, 116658, 1-43.
- Straistari, T., Hardré, R., Massin, J., Attolini, M., Faure, B., Giorgi, M., Réglier, M. & Orio, M. (2018). Eur. J. Inorg. Chem. pp. 2259-2266. Westrip, S. P. (2010). J. Appl. Cryst. 43, 920-925.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). Crystal Explorer 3.1. University of Western Australia, Perth, Australia.

Acta Cryst. (2023). E79, 1166-1172 [https://doi.org/10.1107/S2056989023009908]

Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis-(2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^2$,*S*)palladium(II) ethanol monosolvate

Ana Paula Lopes de Melo, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni, Renan Lira de Farias and Adriano Bof de Oliveira

Computing details

trans-Bis(2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*-methylhydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^2$,*S*)palladium(II) ethanol monosolvate

Crystal data

 $[Pd(C_{20}H_{30}N_3S)_2] \cdot C_2H_6O$ $M_r = 841.52$ Triclinic, $P\overline{1}$ a = 12.412 (3) Å b = 12.430 (4) Å c = 15.700 (5) Å a = 69.021 (5)° $\beta = 86.730$ (6)° $\gamma = 75.348$ (9)° V = 2186.6 (11) Å³

Data collection

Bruker D8 Venture Photon 100 diffractometer Radiation source: microfocus X ray tube, Bruker D8 Venture φ and ω scans Absorption correction: multi-scan (SADABS; Krause *et al.*, 2015) $T_{\min} = 0.712, T_{\max} = 0.746$

Refinement

Refinement on F^2 Least-squares matrix: full $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.028$ $wR(F^2) = 0.069$ S = 1.0310905 reflections 524 parameters 0 restraints Z = 2 F(000) = 892 $D_x = 1.278 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo Ka radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ Cell parameters from 9602 reflections $\theta = 2.7-28.3^{\circ}$ $\mu = 0.56 \text{ mm}^{-1}$ T = 100 KBlock, orange $0.22 \times 0.16 \times 0.15 \text{ mm}$

102991 measured reflections 10905 independent reflections 10009 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{int} = 0.033$ $\theta_{max} = 28.3^\circ, \theta_{min} = 2.2^\circ$ $h = -16 \rightarrow 16$ $k = -16 \rightarrow 16$ $l = -20 \rightarrow 20$

Primary atom site location: structure-invariant direct methods Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites H-atom parameters constrained $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.029P)^2 + 2.3103P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.004$

$\Delta \rho_{\text{max}} = 1.16 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$

Special details

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

 $\Delta \rho_{\rm min} = -0.85 \ {\rm e} \ {\rm \AA}^{-3}$

Fractional atomic coordinates and isotrop	ic or equivalent	isotropic displacement	parameters (Ų)

	x	У	Ζ	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$	Occ. (<1)
C1	1.08585 (18)	1.1210 (2)	0.65159 (15)	0.0342 (4)	
H1A	1.127520	1.168275	0.604350	0.051*	
H1B	1.134183	1.074266	0.706296	0.051*	
H1C	1.021234	1.174275	0.666759	0.051*	
C2	0.98087 (13)	0.97343 (14)	0.66670(11)	0.0185 (3)	
C3	0.84118 (13)	0.92795 (14)	0.86307 (11)	0.0166 (3)	
C4	0.88757 (15)	1.00236 (18)	0.90111 (13)	0.0262 (4)	
H4A	0.967967	0.968782	0.913298	0.039*	
H4B	0.851213	1.003077	0.958045	0.039*	
H4C	0.873863	1.083872	0.856853	0.039*	
C5	0.73904 (13)	0.89044 (14)	0.90042 (11)	0.0164 (3)	
C6	0.64685 (13)	0.93003 (14)	0.84064 (11)	0.0176 (3)	
H6A	0.653560	0.977882	0.778936	0.021*	
C7	0.54497 (13)	0.90243 (14)	0.86751 (12)	0.0184 (3)	
C8	0.44913 (15)	0.95257 (17)	0.79614 (14)	0.0285 (4)	
C9A	0.3614 (2)	0.8814 (3)	0.8273 (2)	0.0232 (5)	0.6242 (19)
H9A	0.294196	0.922087	0.786351	0.028*	0.6242 (19)
H9B	0.390797	0.801528	0.823371	0.028*	0.6242 (19)
C10A	0.3301 (2)	0.8685 (3)	0.9250 (2)	0.0231 (5)	0.6242 (19)
H10A	0.312912	0.949179	0.929860	0.028*	0.6242 (19)
C16A	0.4957 (3)	0.9324 (3)	0.7023 (2)	0.0240 (6)	0.6242 (19)
H16A	0.546387	0.983484	0.674675	0.036*	0.6242 (19)
H16B	0.432969	0.952692	0.659503	0.036*	0.6242 (19)
H16C	0.535779	0.848916	0.716313	0.036*	0.6242 (19)
C18A	0.2246 (14)	0.8232 (14)	0.9448 (10)	0.034 (2)	0.6242 (19)
H18A	0.238058	0.746874	0.935804	0.051*	0.6242 (19)
H18B	0.163640	0.881083	0.903282	0.051*	0.6242 (19)
H18C	0.204337	0.812422	1.008060	0.051*	0.6242 (19)
C29A	0.7483 (3)	0.3718 (3)	0.3920(2)	0.0306 (6)	0.6242 (19)
H29A	0.671534	0.415459	0.367646	0.037*	0.6242 (19)
H29B	0.790596	0.349086	0.343042	0.037*	0.6242 (19)
C30A	0.7441 (3)	0.2612 (3)	0.4714 (2)	0.0272 (6)	0.6242 (19)
H30A	0.821275	0.221792	0.498735	0.033*	0.6242 (19)
C38A	0.7043 (10)	0.1745 (13)	0.4383 (10)	0.0364 (18)	0.6242 (19)
H38A	0.631401	0.214109	0.406461	0.055*	0.6242 (19)
H38B	0.698052	0.104253	0.490800	0.055*	0.6242 (19)
H38C	0.758145	0.150090	0.396418	0.055*	0.6242 (19)
C37A	0.7757 (5)	0.5732 (4)	0.3311 (3)	0.0407 (11)	0.6242 (19)

H37A	0.804504	0.556092	0.276628	0.061*	0.6242 (19)
H37B	0.811067	0.630880	0.339773	0.061*	0.6242 (19)
H37C	0.694898	0.606325	0.323277	0.061*	0.6242 (19)
C9B	0.3361 (4)	0.9418 (4)	0.8571 (4)	0.0232 (5)	0.3758 (19)
H9C	0.326305	0.993856	0.893638	0.028*	0.3758 (19)
H9D	0.269739	0.968867	0.815654	0.028*	0.3758 (19)
C10B	0.3459 (4)	0.8182 (5)	0.9183 (4)	0.0231 (5)	0.3758 (19)
H10B	0.374312	0.765932	0.881872	0.028*	0.3758 (19)
C16B	0.4618 (5)	0.9141 (6)	0.7263 (4)	0.0240 (6)	0.3758 (19)
H16D	0.527331	0.934174	0.692787	0.036*	0.3758 (19)
H16E	0.395415	0.952311	0.685464	0.036*	0.3758 (19)
H16F	0.472013	0.827662	0.749337	0.036*	0.3758 (19)
C18B	0.230(2)	0.800(2)	0.9518 (19)	0.041(5)	0 3758 (19)
H18D	0.238512	0.719202	0.996540	0.062*	0.3758 (19)
H18E	0.182946	0.810887	0 899874	0.062*	0 3758 (19)
H18F	0.195277	0.857957	0.980398	0.062*	0.3758 (19)
C29B	0.7999 (5)	0.3255 (5)	0.4260(4)	0.0306 (6)	0.3758(19)
U29D	0.822719	0.313817	0.367850	0.037*	0.3758(19)
H290	0.854429	0.266951	0.474536	0.037*	0.3758(19)
C30B	0.69442)	0.200991	0.474550 0.4484(4)	0.037	0.3758(19)
U30B	0.626063	0.3020 (3)	0.4404(4)	0.0272 (0)	0.3758(19)
C38B	0.620903	0.370707 0.188 (2)	0.407784 0.4315(18)	0.035 0.0364 (18)	0.3758(19)
U30D	0.0813 (19)	0.188(2) 0.202517	0.4515(18)	0.0504 (18)	0.3758(19)
1130D 1120E	0.080099	0.202317	0.300004	0.055*	0.3758(19)
1130L 1120E	0.011710	0.100307	0.453400	0.055*	0.3758(19)
ПЭОГ С27Р	0.744722 0.7445 (10)	0.123309 0.5437(9)	0.404363 0.3352(6)	0.033°	0.3738(19) 0.3758(10)
U27D	0.7443 (10)	0.3437(0) 0.521758	0.3332(0)	0.0407 (11)	0.3738(19)
П37D Ц27E	0.782020	0.531756	0.281091	0.001*	0.3738(19) 0.3758(10)
ПЭ/Е 1127Е	0.743742	0.023012	0.334369	0.001*	0.3738(19)
П3/Г	0.007820 0.42150(15)	0.330733	0.555/40 0.00271(12)	0.001°	0.3738 (19)
C11	0.43130(13) 0.52601(14)	0.78300(17) 0.82022(14)	0.99371(13)	0.0247(4)	
C12	0.33001(14)	0.83033(14) 0.70212(15)	0.93798(12)	0.0195(3)	
	0.628/1 (14)	0.79515 (15)	1.01/80 (12)	0.0209 (3)	
ПІЗА	0.022121	0.743404	1.079302	0.023°	
C14	0.72960(14)	0.82199(15)	0.99204(11)	0.0190(3)	
	0.82009 (15)	0.77570 (18)	1.00003 (12)	0.0208 (4)	
HIJA UI5D	0.894541	0.744754	1.0515/9	0.040*	
нізв	0.812130	0.708020	1.112890	0.040*	
HISC C17	0.836488	0.836955	1.079996	0.040*	
	0.40989 (19)	1.08083 (19)	0.77040 (17)	0.0402 (5)	
HI/A	0.383149	1.105594	0.824637	0.060*	
HI/B	0.349237	1.118500	0.723970	0.060*	
HI7C	0.4/2015	1.122903	0.746018	0.060*	
C19	0.4588 (2)	0.6525 (2)	1.01169 (19)	0.0452 (6)	
HI9A	0.479150	0.638591	0.954586	0.068*	
H19B	0.393480	0.622029	1.035635	0.068*	
H19C	0.521284	0.611280	1.056403	0.068*	
C20	0.39893 (18)	0.8059 (2)	1.08336 (16)	0.0368 (5)	
H20A	0.458826	0.759193	1.129724	0.055*	

Acta Cryst. (2023). E79, 1166-1172

H20B	0.330178	0.780965	1.104131	0.055*
H20C	0.386937	0.890557	1.073604	0.055*
C21	0.91116 (15)	0.33047 (14)	0.84376 (12)	0.0217 (3)
H21A	0.846101	0.333782	0.809464	0.033*
H21B	0.931379	0.253779	0.894234	0.033*
H21C	0.973861	0.339274	0.803166	0.033*
C22	0.85251 (12)	0.53979 (13)	0.82282 (11)	0.0149 (3)
C23	0.74272(13)	0.70098 (14)	0.61482 (10)	0.0159 (3)
C24	0.69026(15)	0 82454 (15)	0.55224(11)	0.0214(3)
H24A	0.609123	0.840594	0 557104	0.032*
H24R	0.709552	0.832430	0.489245	0.032*
$H_2 + D$	0.717728	0.881609	0.569328	0.032*
C25	0.717720 0.71832 (13)	0.50052(14)	0.507520	0.052
C25	0.71852(13) 0.76304(13)	0.59952(14) 0.57287(14)	0.59072(10)	0.0130(3)
	0.70394 (13)	0.57287 (14)	0.32107 (11)	0.0170(3)
H20A	0.007004 0.74800 (12)	0.022144 0.47620(14)	0.462173	0.020°
C27	0.74890(13)	0.47030(14)	0.30180(11)	0.01/1(3)
C28	0.80284 (16)	0.45433 (17)	0.41/50 (12)	0.0248 (4)
C31	0.66562 (16)	0.29300 (15)	0.54837 (12)	0.0235 (3)
C32	0.68504 (14)	0.40437 (14)	0.56004 (11)	0.0180 (3)
C33	0.63708 (14)	0.43480 (15)	0.63406 (11)	0.0198 (3)
H33A	0.592393	0.386892	0.672897	0.024*
C34	0.65108 (14)	0.53056 (15)	0.65380 (11)	0.0183 (3)
C35	0.59337 (16)	0.55897 (18)	0.73331 (13)	0.0273 (4)
H35A	0.648308	0.537659	0.782790	0.041*
H35B	0.537032	0.513437	0.755035	0.041*
H35C	0.557336	0.644237	0.713677	0.041*
C36	0.9289 (2)	0.4244 (3)	0.42744 (19)	0.0651 (9)
H36A	0.954038	0.357862	0.484795	0.098*
H36B	0.952135	0.493968	0.427852	0.098*
H36C	0.962068	0.402101	0.376098	0.098*
C39	0.71855 (18)	0.18481 (16)	0.63149 (16)	0.0359 (5)
H39A	0.797822	0.180704	0.637269	0.054*
H39B	0.710531	0.112296	0.623880	0.054*
H39C	0.681228	0.192076	0.686596	0.054*
C40	0.54081 (19)	0.30199 (19)	0.5461 (2)	0.0495 (7)
H40A	0.508242	0.313965	0.601325	0.074*
H40B	0.528820	0.228391	0.543184	0.074*
H40C	0.505229	0.369401	0.492188	0.074*
C41	0.76119 (17)	0.4532(2)	1.12175 (14)	0.0331 (4)
H41A	0 760807	0 534078	1 080670	0.050*
H41R	0.721493	0.456491	1 176890	0.050*
H41C	0.724160	0.415658	1.090845	0.050*
C42	0.724100 0.87835 (18)	0.3823 (3)	1.070345	0.0500 (7)
U42	0.016403	0.3823 (3)	1.14755 (10)	0.0500 (7)
1172A U/2D	0.910403	0.421309	1.170905	0.000*
1142D N1	1 04928 (12)	0.302170	1.171/77	0.000°
	1.04020 (13)	1.04130 (14)	0.01010(11)	0.0202(3)
	1.00998/	1.05/0/5	0.304/00	0.031
INZ	0.90303 (11)	0.96714 (12)	0.75090 (10)	0.0179(3)

N3	0.88191 (10)	0.90727 (11)	0.79084 (9)	0.0143 (2)
N4	0.88465 (12)	0.42619 (12)	0.87994 (9)	0.0187 (3)
H2	0.889638	0.409810	0.939159	0.022*
N5	0.84996 (11)	0.55992 (11)	0.73529 (9)	0.0159 (3)
N6	0.80513 (11)	0.68097 (11)	0.68467 (9)	0.0149 (2)
01	0.93682 (11)	0.37138 (14)	1.06952 (9)	0.0306 (3)
H3	1.004560	0.366360	1.077320	0.046*
Pd1	0.84134 (2)	0.79593 (2)	0.73601 (2)	0.01358 (4)
S1	0.92010 (4)	0.90429 (4)	0.60956 (3)	0.02192 (9)
S2	0.80874 (3)	0.65163 (3)	0.87072 (3)	0.01597 (8)

Atomic displacement parameters (\mathring{A}^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0345 (10)	0.0387 (11)	0.0355 (11)	-0.0246 (9)	0.0015 (8)	-0.0096 (9)
C2	0.0166 (7)	0.0160 (7)	0.0221 (8)	-0.0032 (6)	0.0000 (6)	-0.0066 (6)
C3	0.0159 (7)	0.0164 (7)	0.0206 (7)	-0.0031 (6)	-0.0008 (6)	-0.0105 (6)
C4	0.0242 (8)	0.0346 (10)	0.0332 (10)	-0.0128 (7)	0.0051 (7)	-0.0249 (8)
C5	0.0162 (7)	0.0162 (7)	0.0212 (8)	-0.0037 (6)	0.0019 (6)	-0.0124 (6)
C6	0.0189 (7)	0.0153 (7)	0.0210 (8)	-0.0047 (6)	0.0014 (6)	-0.0093 (6)
C7	0.0169 (7)	0.0148 (7)	0.0263 (8)	-0.0029 (6)	0.0006 (6)	-0.0111 (6)
C8	0.0201 (8)	0.0258 (9)	0.0359 (10)	-0.0086 (7)	-0.0064 (7)	-0.0036 (8)
C9A	0.0153 (10)	0.0217 (11)	0.0371 (14)	-0.0051 (9)	-0.0006 (9)	-0.0151 (10)
C10A	0.0179 (11)	0.0162 (15)	0.0425 (14)	-0.0049 (12)	0.0089 (10)	-0.0199 (13)
C16A	0.0196 (18)	0.0342 (15)	0.0219 (17)	-0.0114 (12)	0.0028 (11)	-0.0113 (14)
C18A	0.026 (3)	0.038 (4)	0.048 (4)	-0.014 (2)	0.011 (2)	-0.024 (3)
C29A	0.048 (2)	0.0266 (16)	0.0233 (15)	-0.0109 (13)	0.0006 (11)	-0.0150 (12)
C30A	0.0356 (16)	0.0214 (14)	0.0278 (14)	-0.0056 (11)	-0.0040 (11)	-0.0126 (11)
C38A	0.053 (5)	0.027 (3)	0.038 (2)	-0.011 (4)	-0.005 (3)	-0.019 (2)
C37A	0.076 (4)	0.030 (3)	0.0179 (11)	-0.0152 (16)	0.0111 (18)	-0.0105 (17)
C9B	0.0153 (10)	0.0217 (11)	0.0371 (14)	-0.0051 (9)	-0.0006 (9)	-0.0151 (10)
C10B	0.0179 (11)	0.0162 (15)	0.0425 (14)	-0.0049 (12)	0.0089 (10)	-0.0199 (13)
C16B	0.0196 (18)	0.0342 (15)	0.0219 (17)	-0.0114 (12)	0.0028 (11)	-0.0113 (14)
C18B	0.019 (6)	0.053 (11)	0.065 (9)	-0.021 (6)	0.020 (5)	-0.029 (7)
C29B	0.048 (2)	0.0266 (16)	0.0233 (15)	-0.0109 (13)	0.0006 (11)	-0.0150 (12)
C30B	0.0356 (16)	0.0214 (14)	0.0278 (14)	-0.0056 (11)	-0.0040 (11)	-0.0126 (11)
C38B	0.053 (5)	0.027 (3)	0.038 (2)	-0.011 (4)	-0.005 (3)	-0.019 (2)
C37B	0.076 (4)	0.030 (3)	0.0179 (11)	-0.0152 (16)	0.0111 (18)	-0.0105 (17)
C11	0.0225 (8)	0.0280 (9)	0.0300 (9)	-0.0106 (7)	0.0104 (7)	-0.0162 (7)
C12	0.0194 (7)	0.0170 (7)	0.0265 (8)	-0.0042 (6)	0.0074 (6)	-0.0145 (6)
C13	0.0244 (8)	0.0203 (8)	0.0200 (8)	-0.0042 (6)	0.0053 (6)	-0.0112 (6)
C14	0.0204 (8)	0.0197 (7)	0.0197 (8)	-0.0017 (6)	0.0009 (6)	-0.0125 (6)
C15	0.0248 (9)	0.0336 (10)	0.0220 (8)	-0.0017 (7)	-0.0026 (7)	-0.0130 (7)
C17	0.0394 (12)	0.0284 (10)	0.0467 (13)	0.0092 (9)	-0.0144 (10)	-0.0158 (9)
C19	0.0477 (13)	0.0335 (11)	0.0700 (17)	-0.0248 (10)	0.0332 (12)	-0.0315 (12)
C20	0.0367 (11)	0.0460 (12)	0.0415 (12)	-0.0197 (9)	0.0227 (9)	-0.0286 (10)
C21	0.0266 (8)	0.0145 (7)	0.0253 (8)	-0.0035 (6)	-0.0031 (7)	-0.0091 (6)
C22	0.0151 (7)	0.0143 (7)	0.0171 (7)	-0.0046 (5)	-0.0004 (5)	-0.0069 (6)

C23	0.0187 (7)	0.0157 (7)	0.0148 (7)	-0.0052 (6)	0.0018 (6)	-0.0068 (6)
C24	0.0276 (8)	0.0168 (7)	0.0190 (8)	-0.0042 (6)	-0.0051 (6)	-0.0055 (6)
C25	0.0181 (7)	0.0154 (7)	0.0147 (7)	-0.0042 (6)	-0.0016 (6)	-0.0065 (6)
C26	0.0191 (7)	0.0181 (7)	0.0155 (7)	-0.0064 (6)	0.0000 (6)	-0.0067 (6)
C27	0.0184 (7)	0.0169 (7)	0.0170 (7)	-0.0028 (6)	-0.0026 (6)	-0.0078 (6)
C28	0.0317 (9)	0.0268 (9)	0.0240 (9)	-0.0108 (7)	0.0065 (7)	-0.0170 (7)
C31	0.0313 (9)	0.0165 (8)	0.0255 (9)	-0.0085 (7)	-0.0032 (7)	-0.0087 (7)
C32	0.0209 (7)	0.0141 (7)	0.0185 (7)	-0.0032 (6)	-0.0055 (6)	-0.0052 (6)
C33	0.0225 (8)	0.0180 (7)	0.0191 (8)	-0.0085 (6)	-0.0003 (6)	-0.0043 (6)
C34	0.0206 (7)	0.0201 (8)	0.0156 (7)	-0.0060 (6)	0.0003 (6)	-0.0074 (6)
C35	0.0319 (9)	0.0343 (10)	0.0244 (9)	-0.0161 (8)	0.0108 (7)	-0.0168 (8)
C36	0.0327 (12)	0.124 (3)	0.0467 (15)	-0.0114 (15)	0.0162 (11)	-0.0482 (18)
C39	0.0350 (11)	0.0142 (8)	0.0528 (13)	0.0004 (7)	-0.0170 (9)	-0.0068 (8)
C40	0.0369 (12)	0.0223 (10)	0.090 (2)	-0.0030 (8)	-0.0347 (12)	-0.0182 (11)
C41	0.0319 (10)	0.0397 (11)	0.0323 (10)	-0.0041 (8)	-0.0010 (8)	-0.0209 (9)
C42	0.0278 (11)	0.095 (2)	0.0285 (11)	-0.0050 (12)	-0.0022 (8)	-0.0296 (12)
N1	0.0283 (8)	0.0306 (8)	0.0247 (8)	-0.0165 (7)	0.0083 (6)	-0.0104 (6)
N2	0.0165 (6)	0.0182 (6)	0.0206 (7)	-0.0070 (5)	0.0007 (5)	-0.0070 (5)
N3	0.0135 (6)	0.0132 (6)	0.0180 (6)	-0.0037 (5)	-0.0012 (5)	-0.0070 (5)
N4	0.0270 (7)	0.0138 (6)	0.0158 (6)	-0.0043 (5)	-0.0024 (5)	-0.0057 (5)
N5	0.0197 (6)	0.0118 (6)	0.0161 (6)	-0.0025 (5)	-0.0014 (5)	-0.0057 (5)
N6	0.0191 (6)	0.0125 (6)	0.0139 (6)	-0.0039 (5)	0.0012 (5)	-0.0057 (5)
01	0.0235 (6)	0.0494 (9)	0.0212 (6)	-0.0089 (6)	-0.0023 (5)	-0.0151 (6)
Pd1	0.01665 (6)	0.01189 (6)	0.01366 (6)	-0.00362 (4)	-0.00014 (4)	-0.00610 (4)
S1	0.0335 (2)	0.02045 (19)	0.01642 (18)	-0.01367 (17)	0.00511 (16)	-0.00789 (15)
S2	0.02174 (18)	0.01444 (17)	0.01425 (17)	-0.00566 (14)	0.00208 (14)	-0.00749 (14)

Geometric parameters (Å, °)

C1—N1	1.450 (2)	C37B—H37F	0.9800
C1—H1A	0.9800	C11—C19	1.525 (3)
C1—H1B	0.9800	C11—C20	1.532 (3)
C1—H1C	0.9800	C11—C12	1.537 (2)
C2—N2	1.304 (2)	C12—C13	1.401 (2)
C2—N1	1.350 (2)	C13—C14	1.388 (2)
C2—S1	1.7520 (17)	C13—H13A	0.9500
C3—N3	1.298 (2)	C14—C15	1.508 (2)
C3—C5	1.479 (2)	C15—H15A	0.9800
C3—C4	1.499 (2)	C15—H15B	0.9800
C4—H4A	0.9800	C15—H15C	0.9800
C4—H4B	0.9800	C17—H17A	0.9800
C4—H4C	0.9800	C17—H17B	0.9800
C5—C6	1.393 (2)	C17—H17C	0.9800
C5-C14	1.401 (2)	C19—H19A	0.9800
C6—C7	1.396 (2)	C19—H19B	0.9800
С6—Н6А	0.9500	C19—H19C	0.9800
C7—C12	1.398 (2)	C20—H20A	0.9800
С7—С8	1.528 (2)	C20—H20B	0.9800

Acta Cryst. (2023). E79, 1166-1172

C8—C17	1.521 (3)	C20—H20C	0.9800
C8—C9A	1.524 (3)	C21—N4	1.453 (2)
C8—C16A	1.632 (4)	C21—H21A	0.9800
C8—C16B	1.331 (6)	C21—H21B	0.9800
C8—C9B	1.659 (5)	C21—H21C	0.9800
C9A—C10A	1.523 (4)	C22—N5	1.306 (2)
С9А—Н9А	0.9900	C22—N4	1.344 (2)
С9А—Н9В	0.9900	C22—S2	1.7644 (16)
C10A—C18A	1.527 (17)	C23—N6	1.292 (2)
C10A—C11	1.584 (4)	C23—C25	1.491 (2)
C10A—H10A	1.0000	C23—C24	1.495 (2)
C16A—H16A	0.9800	C24—H24A	0.9800
C16A—H16B	0.9800	C24—H24B	0.9800
C16A—H16C	0.9800	C_24 —H24C	0.9800
C18A—H18A	0.9800	$C_{25} - C_{26}$	1 388 (2)
C18A—H18B	0.9800	$C_{25} = C_{25}$	1.300(2) 1 400(2)
C18A - H18C	0.9800	$C_{26}^{}$	1400(2)
$C_{29A} = C_{30A}$	1 500 (5)	C_{26} H_{26A}	0.9500
C_{29A} C_{28}	1.500(5) 1.532(4)	$C_{20} = 112011$	1.397(2)
C_{20A} H_{20A}	0.0000	$C_{27} = C_{32}$	1.577(2)
C_{29A} H29R	0.9900	$C_{2}^{2} = C_{2}^{2}$	1.531(2) 1.518(3)
C_{2}	1.542(17)	$C_{20} = C_{30}$	1.516(3)
$C_{30A} = C_{30A}$	1.542(17) 1.605(4)	$C_{31} = C_{40}$	1.520(3)
$C_{20A} = U_{20A}$	1.000 (4)	C_{21} C_{22}	1.523(3) 1.527(2)
$C_{20}A = H_{20}A$	0.0800	$C_{31} = C_{32}$	1.337(2)
C38A—H38A	0.9800	$C_{32} = C_{33}$	1.404(2)
C38A—H38B	0.9800	C_{33} C_{34}	1.385 (2)
C_{38A} H38C	0.9800	C33—H33A	0.9500
$C_3/A = C_{28}$	1.582 (5)	$C_{34} = C_{35}$	1.510 (2)
$C_3/A = H_3/A$	0.9800	С35—Н35А	0.9800
C3/A—H3/B	0.9800	С35—Н35В	0.9800
$C_3/A = H_3/C$	0.9800	С35—Н35С	0.9800
C9B—C10B	1.470 (7)	С36—Н36А	0.9800
C9B—H9C	0.9900	С36—Н36В	0.9800
C9B—H9D	0.9900	С36—Н36С	0.9800
C10B—C11	1.510 (6)	С39—Н39А	0.9800
C10B—C18B	1.55 (3)	С39—Н39В	0.9800
C10B—H10B	1.0000	С39—Н39С	0.9800
C16B—H16D	0.9800	C40—H40A	0.9800
C16B—H16E	0.9800	C40—H40B	0.9800
C16B—H16F	0.9800	C40—H40C	0.9800
C18B—H18D	0.9800	C41—C42	1.489 (3)
C18B—H18E	0.9800	C41—H41A	0.9800
C18B—H18F	0.9800	C41—H41B	0.9800
C29B—C30B	1.529 (8)	C41—H41C	0.9800
C29B—C28	1.568 (6)	C42—O1	1.416 (3)
C29B—H29C	0.9900	C42—H42A	0.9900
C29B—H29D	0.9900	C42—H42B	0.9900
C30B—C31	1.541 (5)	N1—H1	0.8800

C30B—C38B	1.54 (3)	N2—N3	1.3970 (18)
C30B—H30B	1.0000	N3—Pd1	2.0408 (13)
C38B—H38D	0.9800	N4—H2	0.8800
C38B—H38E	0.9800	N5—N6	1.4056 (18)
C38B—H38F	0.9800	N6—Pd1	2.0209 (14)
C37B—C28	1.449 (11)	O1—H3	0.8400
C37B—H37D	0.9800	Pd1—S1	2.2893 (6)
С37В—Н37Е	0.9800	Pd1—S2	2.3253 (6)
N1—C1—H1A	109.5	C14—C13—C12	123.78 (16)
N1—C1—H1B	109.5	C14—C13—H13A	118.1
H1A—C1—H1B	109.5	C12—C13—H13A	118.1
N1—C1—H1C	109.5	C13—C14—C5	117.59 (15)
H1A—C1—H1C	109.5	C13—C14—C15	120.23 (16)
H1B-C1-H1C	109.5	C5-C14-C15	122.06 (16)
N2-C2-N1	117.80 (15)	C14—C15—H15A	109.5
N2-C2-S1	125.39 (13)	C14—C15—H15B	109.5
N1-C2-S1	116.77 (13)	H15A—C15—H15B	109.5
N3-C3-C5	118.93 (14)	C14—C15—H15C	109.5
N3-C3-C4	120.70 (15)	H15A—C15—H15C	109.5
C5-C3-C4	119.89 (14)	H15B-C15-H15C	109.5
C3—C4—H4A	109.5	C8-C17-H17A	109.5
C3—C4—H4B	109.5	C8-C17-H17B	109.5
H4A—C4—H4B	109.5	H17A—C17—H17B	109.5
C3-C4-H4C	109.5	C8-C17-H17C	109.5
H4A—C4—H4C	109.5	H17A—C17—H17C	109.5
H4B—C4—H4C	109.5	H17B—C17—H17C	109.5
C6—C5—C14	119.20 (15)	C11—C19—H19A	109.5
C6—C5—C3	117.09 (15)	C11—C19—H19B	109.5
C14—C5—C3	123.68 (15)	H19A—C19—H19B	109.5
C5—C6—C7	122.82 (16)	C11—C19—H19C	109.5
C5—C6—H6A	118.6	H19A—C19—H19C	109.5
С7—С6—Н6А	118.6	H19B—C19—H19C	109.5
C6—C7—C12	118.41 (15)	C11—C20—H20A	109.5
C6—C7—C8	118.11 (16)	C11—C20—H20B	109.5
С12—С7—С8	123.48 (15)	H20A—C20—H20B	109.5
C17—C8—C9A	117.28 (19)	C11—C20—H20C	109.5
C17—C8—C7	109.92 (16)	H20A—C20—H20C	109.5
C9A—C8—C7	109.84 (18)	H20B—C20—H20C	109.5
C17—C8—C16A	105.1 (2)	N4—C21—H21A	109.5
C9A—C8—C16A	105.3 (2)	N4—C21—H21B	109.5
C7—C8—C16A	108.91 (18)	H21A—C21—H21B	109.5
C17—C8—C16B	115.3 (3)	N4—C21—H21C	109.5
C7—C8—C16B	117.0 (3)	H21A—C21—H21C	109.5
C17—C8—C9B	87.9 (2)	H21B—C21—H21C	109.5
C7—C8—C9B	104.2 (2)	N5—C22—N4	117.82 (14)
C16B—C8—C9B	118.6 (3)	N5—C22—S2	124.01 (12)
C10A—C9A—C8	110.8 (2)	N4—C22—S2	118.06 (12)

С10А—С9А—Н9А	109.5	N6—C23—C25	119.97 (14)
С8—С9А—Н9А	109.5	N6-C23-C24	121.73 (14)
С10А—С9А—Н9В	109.5	C25—C23—C24	118.27 (14)
С8—С9А—Н9В	109.5	C23—C24—H24A	109.5
Н9А—С9А—Н9В	108.1	C23—C24—H24B	109.5
C9A—C10A—C18A	108.4 (6)	H24A—C24—H24B	109.5
C9A—C10A—C11	110.4 (2)	C23—C24—H24C	109.5
C18A—C10A—C11	113.4 (6)	H24A—C24—H24C	109.5
C9A—C10A—H10A	108.2	H24B—C24—H24C	109.5
C18A—C10A—H10A	108.2	C26—C25—C34	119.49 (14)
C11—C10A—H10A	108.2	C26—C25—C23	118.98 (14)
C8—C16A—H16A	109.5	C34—C25—C23	121.53 (14)
C8—C16A—H16B	109.5	C25—C26—C27	122.63 (15)
H16A—C16A—H16B	109.5	C25—C26—H26A	118.7
C8—C16A—H16C	109.5	C27—C26—H26A	118.7
H16A—C16A—H16C	109.5	C32—C27—C26	118.43 (15)
H16B-C16A-H16C	109.5	C_{32} C_{27} C_{28}	122.95 (15)
C10A - C18A - H18A	109.5	$C_{26} - C_{27} - C_{28}$	118 62 (15)
C10A - C18A - H18B	109.5	C37B-C28-C36	120.8 (4)
H18A— $C18A$ — $H18B$	109.5	C36-C28-C29A	119.0 (2)
C10A - C18A - H18C	109.5	C37B-C28-C27	110.2(4)
H18A - C18A - H18C	109.5	$C_{36} - C_{28} - C_{27}$	110.68 (16)
H18B-C18A-H18C	109.5	C29A—C28—C27	109.75 (18)
C30A - C29A - C28	112.7 (2)	C37B—C28—C29B	112.0 (4)
C30A—C29A—H29A	109.1	C36—C28—C29B	94.0 (3)
C28—C29A—H29A	109.1	C27—C28—C29B	107.5 (2)
C30A—C29A—H29B	109.1	C36—C28—C37A	102.8 (3)
C28—C29A—H29B	109.1	C29A—C28—C37A	103.5(2)
H29A—C29A—H29B	107.8	C27—C28—C37A	110.5 (2)
C29A—C30A—C38A	109.8 (6)	C40—C31—C39	107.89 (17)
C29A—C30A—C31	110.9 (2)	C40—C31—C32	109.63 (15)
C38A—C30A—C31	111.4 (6)	C39—C31—C32	108.17 (14)
C29A—C30A—H30A	108.2	C40—C31—C30B	96.3 (3)
C38A—C30A—H30A	108.2	C39—C31—C30B	124.6 (3)
C31—C30A—H30A	108.2	C32—C31—C30B	109.1 (2)
C30A—C38A—H38A	109.5	C40—C31—C30A	121.1 (2)
C30A—C38A—H38B	109.5	C39—C31—C30A	98.86 (18)
H38A—C38A—H38B	109.5	C32—C31—C30A	110.07 (17)
C30A—C38A—H38C	109.5	C27—C32—C33	118.04 (15)
H38A—C38A—H38C	109.5	C27—C32—C31	123.80 (15)
H38B—C38A—H38C	109.5	C_{33} — C_{32} — C_{31}	118.15 (15)
C28—C37A—H37A	109.5	C34—C33—C32	123.84 (15)
C28—C37A—H37B	109.5	C34—C33—H33A	118.1
H37A—C37A—H37B	109.5	C32—C33—H33A	118.1
C28—C37A—H37C	109.5	C33—C34—C25	117.50 (15)
H37A—C37A—H37C	109.5	C33—C34—C35	120.24 (15)
H37B—C37A—H37C	109.5	C25—C34—C35	122.25 (15)
C10B-C9B-C8	110 5 (3)	C34—C35—H35A	109 5
0.00			

C10B—C9B—H9C	109.6	C34—C35—H35B	109.5
С8—С9В—Н9С	109.6	H35A—C35—H35B	109.5
C10B—C9B—H9D	109.6	С34—С35—Н35С	109.5
C8—C9B—H9D	109.6	H35A—C35—H35C	109.5
H9C—C9B—H9D	108.1	H35B—C35—H35C	109.5
C9B—C10B—C11	109.4 (4)	С28—С36—Н36А	109.5
C9B-C10B-C18B	110.4 (10)	C28—C36—H36B	109.5
C11—C10B—C18B	114.4 (11)	H36A—C36—H36B	109.5
C9B-C10B-H10B	107.5	С28—С36—Н36С	109.5
C11—C10B—H10B	107.5	H36A—C36—H36C	109.5
C18B—C10B—H10B	107.5	H36B—C36—H36C	109.5
C8—C16B—H16D	109.5	С31—С39—Н39А	109.5
C8—C16B—H16E	109.5	С31—С39—Н39В	109.5
H16D—C16B—H16E	109.5	Н39А—С39—Н39В	109.5
C8—C16B—H16F	109.5	С31—С39—Н39С	109.5
H16D—C16B—H16F	109.5	Н39А—С39—Н39С	109.5
H16E—C16B—H16F	109.5	H39B—C39—H39C	109.5
C10B—C18B—H18D	109.5	C31—C40—H40A	109.5
C10B—C18B—H18E	109.5	C31—C40—H40B	109.5
H18D—C18B—H18E	109.5	H40A—C40—H40B	109.5
C10B—C18B—H18F	109.5	C31—C40—H40C	109.5
H18D—C18B—H18F	109.5	H40A—C40—H40C	109.5
H18E—C18B—H18F	109.5	H40B—C40—H40C	109.5
C30B—C29B—C28	112.6 (4)	C42—C41—H41A	109.5
C30B—C29B—H29C	109.1	C42—C41—H41B	109.5
C28—C29B—H29C	109.1	H41A—C41—H41B	109.5
C30B—C29B—H29D	109.1	C42—C41—H41C	109.5
C28—C29B—H29D	109.1	H41A—C41—H41C	109.5
H29C—C29B—H29D	107.8	H41B—C41—H41C	109.5
C29B—C30B—C31	106.5 (4)	01—C42—C41	110.93 (18)
C29B—C30B—C38B	108.8 (10)	O1—C42—H42A	109.5
C31—C30B—C38B	113.5 (10)	C41—C42—H42A	109.5
C29B—C30B—H30B	109.3	O1—C42—H42B	109.5
C31—C30B—H30B	109.3	C41—C42—H42B	109.5
C38B—C30B—H30B	109.3	H42A—C42—H42B	108.0
C30B—C38B—H38D	109.5	C2—N1—C1	121.71 (16)
C30B—C38B—H38E	109.5	C2—N1—H1	119.1
H38D—C38B—H38E	109.5	C1—N1—H1	119.1
C30B—C38B—H38F	109.5	C2—N2—N3	112.94 (13)
H38D—C38B—H38F	109.5	C3—N3—N2	113.87 (13)
H38E—C38B—H38F	109.5	C3—N3—Pd1	126.67 (11)
C28—C37B—H37D	109.5	N2—N3—Pd1	119.44 (10)
С28—С37В—Н37Е	109.5	C22—N4—C21	119.90 (14)
H37D—C37B—H37E	109.5	C22—N4—H2	120.1
C28—C37B—H37F	109.5	C21—N4—H2	120.1
H37D—C37B—H37F	109.5	C22—N5—N6	111.48 (12)
H37E—C37B—H37F	109.5	C23—N6—N5	114.58 (13)
C10B—C11—C19	94.5 (2)	C23—N6—Pd1	130.09 (11)

C10B—C11—C20	121.4 (2)	N5—N6—Pd1	115.23 (10)
C19—C11—C20	108.82 (18)	C42—O1—H3	109.5
C10B—C11—C12	112.2 (2)	N6—Pd1—N3	178.02 (5)
C19—C11—C12	108.26 (15)	N6—Pd1—S1	97.92 (4)
C20—C11—C12	109.91 (15)	N3—Pd1—S1	82.82 (4)
C19—C11—C10A	117.58 (19)	N6—Pd1—S2	80.32 (4)
C20—C11—C10A	104.05 (18)	N3—Pd1—S2	98.47 (5)
C12—C11—C10A	108.05 (17)	S1—Pd1—S2	164.631 (17)
C7—C12—C13	118.13 (15)	C2—S1—Pd1	95.29 (6)
C7—C12—C11	123.21 (16)	C22—S2—Pd1	91.28 (6)
C13—C12—C11	118.60 (16)		
	< <i>/</i>		
N3—C3—C5—C6	-54.0 (2)	C30A—C29A—C28—C36	78.1 (3)
C4—C3—C5—C6	118.21 (17)	C30A—C29A—C28—C27	-50.8 (3)
N3—C3—C5—C14	128.43 (17)	C30A—C29A—C28—C37A	-168.8 (3)
C4—C3—C5—C14	-59.4 (2)	С32—С27—С28—С37В	107.5 (4)
C14—C5—C6—C7	-1.4 (2)	C26—C27—C28—C37B	-72.3 (4)
C3—C5—C6—C7	-179.08 (14)	C32—C27—C28—C36	-116.2 (2)
C5-C6-C7-C12	-1.1 (2)	C26—C27—C28—C36	63.9 (2)
C5—C6—C7—C8	179.08 (15)	C32—C27—C28—C29A	17.2 (3)
C6—C7—C8—C17	-68.7 (2)	C26—C27—C28—C29A	-162.69 (19)
C12—C7—C8—C17	111.49 (19)	C32—C27—C28—C29B	-14.8 (3)
C6—C7—C8—C9A	160.86 (17)	C26—C27—C28—C29B	165.3 (3)
С12—С7—С8—С9А	-19.0 (3)	C32—C27—C28—C37A	130.6 (3)
C6—C7—C8—C16A	46.0 (2)	C26—C27—C28—C37A	-49.2 (3)
C12—C7—C8—C16A	-133.9 (2)	C30B—C29B—C28—C37B	-71.8 (6)
C6—C7—C8—C16B	65.3 (4)	C30B—C29B—C28—C36	162.6 (4)
C12—C7—C8—C16B	-114.5 (3)	C30B—C29B—C28—C27	49.5 (5)
C6—C7—C8—C9B	-161.6 (2)	C29B—C30B—C31—C40	166.5 (4)
C12—C7—C8—C9B	18.6 (3)	C38B—C30B—C31—C40	-73.8 (10)
C17—C8—C9A—C10A	-76.7 (3)	C29B—C30B—C31—C39	-76.6 (4)
C7—C8—C9A—C10A	49.7 (3)	C38B—C30B—C31—C39	43.1 (10)
C16A—C8—C9A—C10A	166.8 (2)	C29B—C30B—C31—C32	53.2 (4)
C8—C9A—C10A—C18A	166.9 (7)	C38B—C30B—C31—C32	172.9 (10)
C8—C9A—C10A—C11	-68.3 (3)	C29A—C30A—C31—C40	88.6 (3)
C28—C29A—C30A—C38A	-171.8 (5)	C38A—C30A—C31—C40	-34.0 (6)
C28—C29A—C30A—C31	64.7 (3)	C29A—C30A—C31—C39	-154.2 (2)
C17—C8—C9B—C10B	-166.3 (4)	C38A—C30A—C31—C39	83.2 (5)
C7—C8—C9B—C10B	-56.3 (4)	C29A—C30A—C31—C32	-41.1 (3)
C16B—C8—C9B—C10B	75.9 (5)	C38A—C30A—C31—C32	-163.7 (5)
C8—C9B—C10B—C11	71.0 (4)	C26—C27—C32—C33	1.6 (2)
C8—C9B—C10B—C18B	-162.2 (12)	C28—C27—C32—C33	-178.33 (15)
C28—C29B—C30B—C31	-71.5 (5)	C26—C27—C32—C31	-177.59 (15)
C28—C29B—C30B—C38B	165.8 (10)	C28—C27—C32—C31	2.5 (2)
C9B—C10B—C11—C19	-155.0 (3)	C40—C31—C32—C27	-126.5 (2)
C18B—C10B—C11—C19	80.6 (12)	C39—C31—C32—C27	116.09 (19)
C9B—C10B—C11—C20	89.7 (4)	C30B—C31—C32—C27	-22.2 (3)
C18B—C10B—C11—C20	-34.7 (12)	C30A—C31—C32—C27	9.1 (2)

C9B—C10B—C11—C12	-43.2 (4)	C40—C31—C32—C33	54.3 (2)
C18B—C10B—C11—C12	-167.6 (11)	C39—C31—C32—C33	-63.1 (2)
C9A—C10A—C11—C19	-73.1 (3)	C30B—C31—C32—C33	158.6 (3)
C18A—C10A—C11—C19	48.7 (7)	C30A—C31—C32—C33	-170.06 (18)
C9A—C10A—C11—C20	166.5 (2)	C27—C32—C33—C34	-1.3 (2)
C18A—C10A—C11—C20	-71.6 (7)	C31—C32—C33—C34	177.92 (15)
C9A—C10A—C11—C12	49.7 (2)	C32—C33—C34—C25	-0.8(2)
C18A—C10A—C11—C12	171.6 (7)	C32—C33—C34—C35	178.11 (16)
C6—C7—C12—C13	2.3 (2)	C26—C25—C34—C33	2.6 (2)
C8—C7—C12—C13	-177.87 (16)	C23—C25—C34—C33	-177.14 (15)
C6—C7—C12—C11	-174.95 (15)	C26—C25—C34—C35	-176.33 (16)
C8—C7—C12—C11	4.9 (2)	C23—C25—C34—C35	4.0 (2)
C10B—C11—C12—C7	5.8 (3)	N2-C2-N1-C1	-10.2 (3)
C19—C11—C12—C7	108.7 (2)	S1—C2—N1—C1	167.84 (15)
C20—C11—C12—C7	-132.54 (18)	N1—C2—N2—N3	172.20 (14)
C10A—C11—C12—C7	-19.6 (2)	S1—C2—N2—N3	-5.6 (2)
C10B-C11-C12-C13	-171.5 (2)	C5—C3—N3—N2	167.56 (13)
C19—C11—C12—C13	-68.5 (2)	C4—C3—N3—N2	-4.5 (2)
C20-C11-C12-C13	50.2 (2)	C5—C3—N3—Pd1	-14.3 (2)
C10A—C11—C12—C13	163.15 (17)	C4—C3—N3—Pd1	173.55 (12)
C7—C12—C13—C14	-1.2 (2)	C2—N2—N3—C3	-161.72 (14)
C11—C12—C13—C14	176.18 (15)	C2—N2—N3—Pd1	20.03 (17)
C12—C13—C14—C5	-1.2 (2)	N5-C22-N4-C21	-2.3 (2)
C12—C13—C14—C15	-177.37 (15)	S2-C22-N4-C21	174.14 (12)
C6—C5—C14—C13	2.5 (2)	N4—C22—N5—N6	174.48 (13)
C3-C5-C14-C13	180.00 (14)	S2-C22-N5-N6	-1.68 (19)
C6—C5—C14—C15	178.52 (15)	C25-C23-N6-N5	3.4 (2)
C3—C5—C14—C15	-3.9 (2)	C24—C23—N6—N5	-178.64 (14)
N6-C23-C25-C26	-110.66 (18)	C25-C23-N6-Pd1	-172.87 (11)
C24—C23—C25—C26	71.3 (2)	C24-C23-N6-Pd1	5.1 (2)
N6-C23-C25-C34	69.1 (2)	C22—N5—N6—C23	-142.16 (14)
C24—C23—C25—C34	-108.96 (18)	C22—N5—N6—Pd1	34.70 (16)
C34—C25—C26—C27	-2.3 (2)	N2—C2—S1—Pd1	-8.19 (15)
C23—C25—C26—C27	177.37 (14)	N1—C2—S1—Pd1	173.96 (13)
C25—C26—C27—C32	0.2 (2)	N5-C22-S2-Pd1	-24.45 (14)
C25—C26—C27—C28	-179.90 (15)	N4—C22—S2—Pd1	159.40 (12)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

D—H···A	<i>D</i> —Н	H···A	$D \cdots A$	D—H··· A
C24—H24C…S1	0.98	2.73	3.5061 (19)	136
N1—H1···S1 ⁱ	0.88	2.57	3.411 (2)	160
N4—H2…O1	0.88	2.01	2.879 (2)	167
O1—H3····S2 ⁱⁱ	0.84	2.43	3.2596 (16)	169

Symmetry codes: (i) -*x*+2, -*y*+2, -*z*+1; (ii) -*x*+2, -*y*+1, -*z*+2.



Received 4 September 2023 Accepted 2 October 2023

Edited by A. Briceno, Venezuelan Institute of Scientific Research, Venezuela

Keywords: palladium(II) thiosemicarbazone complex; cinnamaldehyde 4phenylthiosemicarbazone; Hirshfeld surface analysis; crystal structure.

CCDC reference: 2163054

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e



Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis{(2*E*)-*N*-phenyl-2-[(2*E*)-3-phenyl-2-propen-1-ylidene]hydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^1$,*S*}palladium(II)

Ana Paula Lopes de Melo,^a Bianca Barreto Martins,^a Leandro Bresolin,^a* Bárbara Tirloni^b and Adriano Bof de Oliveira^c

^aEscola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália km 08, Campus Carreiros, 96203-900 Rio Grande-RS, Brazil, ^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima s/n, Campus Universitário, 97105-900 Santa Maria-RS, Brazil, and ^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Deda Chagas s/n, Campus Universitário, 49107-230 São Cristóvão-SE, Brazil. *Correspondence e-mail: leandro_bresolin@yahoo.com.br

The reaction of (2E)-*N*-phenyl-2-[(2E)-3-phenyl-2-propen-1-ylidene]hydrazinecarbothioamide (common name: cinnamaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone) deprotonated with NaOH in ethanol with an ethanolic suspension of Pd^{II} chloride in a 2:1 molar ratio yielded the title compound, [Pd(C₁₆H₁₄N₃S)₂]. The anionic ligands act as metal chelators, $\kappa^2 N^1 S$ -donors, forming fivemembered rings with a *trans*-configuration. The Pd^{II} ion is fourfold coordinated in a slightly distorted square-planar geometry. For each ligand, one H···S and one H···N intramolecular interactions are observed, with *S*(5) and *S*(6) graphset motifs. Concerning the H···S interactions, the coordination sphere resembles a hydrogen-bonded macrocyclic environment-type. In the crystal, the complexes are linked *via* pairs of H···S interactions, with graph-set motif $R_2^2(8)$, and building a mono-periodic hydrogen-bonded ribbon along [001]. The Hirshfeld surface analysis indicates that the major contributions for the crystal cohesion are: H···H (45.3%), H···C/C···H (28.0%), H···S/S···H (8.0%) and H···N/N···H (7.4%).

1. Chemical context

As far as we know, the thiosemicarbazone chemistry can be traced back to the beginning of the 1900s, when a thiosemicarbazide derivative, $H_2N-N(H)C(=S)NR_1R_2$, was used as chemical reagent for the characterization of aldehydes and ketones, $R_3R_4C=0$. It was pointed out that the main product of the characterization reaction was a thiosemicarbazone derivative, $R_3R_4C=N-N(H)C(=S)NR_1R_2$ (Freund & Schander, 1902). In the second half of the 1950s, the use of 4-phenylthiosemicarbazide as reagent for the characterization of cinnamaldehyde was reported and the cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazone molecule, the ligand of the title compound, was the major product of the reaction (Tišler, 1956).

From early times, as a product of qualitative analysis reactions in the organic chemistry, thiosemicarbazone chemistry emerged as a large class of compounds present in a wide range of scientific disciplines. For example, the cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazone derivative shows anti-corrosion activity for copper in nitric acid media (Mostafa, 2000).

One of the most important applications of thiosemicarbazone derivatives is in coordination chemistry. The N-N(H)-C(=S) fragment can be easily deprotonated and

the negative charge is then delocalized over the N-N-C-S entity, which enables chemical bonding with many different metal centers, with different Lewis acidity, and a diversity of coordination modes, *e.g.*, chelating and bridging. Complexes with anionic thiosemicarbazone derivatives are more common as a result of the charge density and the geometry adopted by the ligands (Lobana *et al.*, 2009).

Many complexes with thiosemicarbazone ligands show relevant biological activity. For example, Pd^{II} heteroleptic complexes with a cinnamaldehyde-thiosemicarbazone derivative turned out to be very active on in vitro Human Topoisomerase II α inhibition, a biological target of prime importance for cancer research (Rocha et al., 2019). Other Pd^{II} homoleptic and heteroleptic complexes with cinnamaldehydethiosemicarbazone as ligands were reported to be active against five human cancer cell lines in vitro: colon (Caco-2), cervix (HeLa), hepatocellular (HepG2), breast (MCF-7) and prostate (PC-3) (Nyawadea et al., 2021). Finally, Ni^{II} homoleptic cinnamaldehyde-4-ethylthiosemicarbazone and cinnamaldehyde-4-methylthiosemicarbazone derivative complexes showed, also in *in vitro* assays, inhibition of cell growth for two selected human tumour cell lines: breast (MCF-7) and lung (A549) (Farias et al., 2021).

Another interesting approach for cinnamaldehyde-thiosemicarbazone chemistry is the synthesis of nanostructured materials through thermal and solvothermal decomposition techniques, where thiosemicarbazone complexes are employed as single-molecule precursors. It was reported that the thermal and solvothermal decomposition of ZnL_2 and $ZnCl_2(LH)_2$ homo- and heteroleptic complexes results in the formation of ZnS nanocrystallites (for this section only, L =the anionic form of cinnamaldehyde-thiosemicarbazone and LH = the neutral form of it) (Palve & Garje, 2011). Similarly, Cd^{II} heteroleptic complexes $CdCl_2(LH)_2$ and $CdI_2(LH)_2$ were used as starting materials to obtain CdS nanoparticles (Pawar et al., 2016) and CoS or Co₉S₈ nanocrystallites were synthesized from CoL_2 and $CoCl_2(LH)_2$ homo- and heteroleptic complexes (Pawar & Garje, 2015).

Motivated by the bioinorganic chemistry and materials science of the cinnamaldehyde-thiosemicarbazone complexes, we report herein the synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of a new Pd^{II} homoleptic complex where the cinna-

maldehyde-4-phenylthiosemicarbazone molecules act as anionic ligands.



2. Structural commentary

The asymmetric unit comprises one molecule of the title compound, with all atoms being located in general positions (Fig. 1). The complex consists of one Pd^{II} metal center and two deprotonated cinnamaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone ligands, which act as metal chelators, forming five-membered metallarings. The ligands are coordinated through N and S atoms in a *trans*-configuration, $\kappa^2 N^1 S$ -donors, and the N1-Pd1-N4 and the S1-Pd1-S2 angles are 178.31 (6) and 177.57 (2)°, respectively. The metal ion is fourfold coordinated in a slightly distorted square-planar geometry. The maximum deviation from the mean plane through the Pd1/N1/N4/S1/S2 fragment is 0.0227 (5) Å for Pd1 and the r.m.s. for the selected atoms is 0.0151 Å. Concerning the geometry of the N-N-C-S entities, the N1-N2-C10-S1 torsion angle is



Figure 1

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





 $C-H\cdots S$ and $C-H\cdots N$ hydrogen intramolecular interactions of the title compound (dashed lines), forming rings of S(5) and S(6) graph-set motifs. A hydrogen-bonded macrocyclic coordination environment-type can be suggested for the Pd^{II} metal center.

Table 1Hydrogen-bond geometry (Å, $^{\circ}$).

$D - H \cdots A$	D-H	$H \cdot \cdot \cdot A$	$D \cdots A$	$D - H \cdot \cdot \cdot A$
$C1 - H1 \cdots S2$	0.93	2.60	3,230 (2)	126
$C16-H13\cdots N2$	0.93	2.32	2.887 (3)	119
$C17-H14 \cdot \cdot \cdot S1$	0.93	2.72	3.355 (2)	126
$C32 - H26 \cdots N5$	0.93	2.39	2.911 (3)	115
$N3-H27\cdots S2^{i}$	0.86	2.63	3.4805 (18)	171
$N6-H28\cdots S1^{ii}$	0.86	2.84	3.6554 (19)	159

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

 $0.6 (3)^{\circ}$, while N4–N5–C26–S2 is $-0.4 (3)^{\circ}$. Both of the ligands are non-planar, with the angle between the mean planes through the C4–C9 and the C11–C16 aromatic rings being 15.7 (1)°, while that between the C20–C25 and the C27–C32 rings is 45.5 (8)°.

Four intramolecular hydrogen-bonding interactions are observed (Fig. 2, Table 1): $C1-H1\cdots S2$ and $C17-H14\cdots S1$, with graph-set motif S(5), and $C16-H13\cdots N2$ and $C32-H26\cdots N5$, with graph-set motif S(6). Considering the S(5) rings, a hydrogen-bonded macrocyclic coordination environment-type can be suggested for the Pd^{II} metal center, while the S(6) rings contribute to the stabilization of the molecular structure.

Finally, the anionic form of the ligands was assigned because of the absence of hydrazinic H atoms and the change in the bond lengths of the N-N-C-S entities. For the neutral or free, *i.e.*, non-coordinating thiosemicarbazones, the N-N and C-S bonds have lengths of double-bond character, while the N-C bond shows lengths of single-bond type, which can be written as a N=N(H)-C=S fragment. When the acidic H atom of the hydrazinic fragment is removed, the negative charge is delocalized over the N-N-C-S chain and the bond lengths change to intermediate values. Thus, the N-N and the C-S bond lengths assume single-bond character, being longer, and the N-C bond lengths assume double-bond character, being shorter. Information about the bond lengths



Figure 3

Crystal structure section of the title compound viewed along the *b*-axis. The N-H···S interactions are drawn as dashed lines, forming rings of $R_2^2(8)$ graph-set motif and linking the molecules along the *c*-axis. [Symmetry codes: (i) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z + \frac{1}{2}$; (ii) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z - \frac{1}{2}$.]

Table 2

Bond lengths (Å) for the N-N-C-S entities in cinnamaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone structures: as a neutral molecule and as an anionic ligand.

	N-N	N-C	C-S
$C_{16}H_{15}N_3S^{a,c}$	1.369 (2)	1.354 (2)	1.6704 (19)
$Ni(C_{16}H_{14}N_3S)_2^{b,c}$	1.405 (5)	1.301 (6)	1.730 (5)
$Pd(C_{16}H_{14}N_3S)_2^{b,d}$	1.390 (2)	1.293 (2)	1.7520 (19)
	1.393 (2)	1.291 (2)	1.7328 (19)

Notes: (a) Neutral, non-coordinated form of the cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazone; (b) anionic, coordinated form of the cinnamaldehyde 4-phenylthiosemicarbazone; (c) Song *et al.* (2014); (d) this work.

of the N–N–C–S entities for the cinnamaldehyde-4phenylthiosemicarbazone molecule, $C_{16}H_{15}N_3S$, and the Ni($C_{16}H_{14}N_3S$)₂ (Song *et al.*, 2014) and Pd($C_{16}H_{14}N_3S$)₂ complexes, this work, are summarized in Table 2. These data are in agreement with reported bond lengths values for thiosemicarbazone derivatives (Oliveira *et al.*, 2014).

3. Supramolecular features

In the crystal, the molecules are connected *via* pairs of $N-H\cdots S$ interactions with graph-set motif $R_2^2(8)$, forming a mono-periodic hydrogen-bonded ribbon along [001] (Fig. 3, Table 1).

The Hirshfeld surface analysis (Hirshfeld, 1977) of the crystal structure was performed with *Crystal Explorer* (Wolff *et al.*, 2012). The graphical representations of the Hirshfeld surface for the title compound are represented using a balland-stick model with transparency, in two side-views and



Figure 4

Two side-views in separate figures of the Hirshfeld surface graphical representation (d_{norm}) for the title compound. The surface is drawn with transparency and simplified for clarity and the regions with strongest intermolecular interactions are shown in magenta. $[d_{\text{norm}} \text{ range: } -0.289 \text{ to } 1.415]$

research communications



Figure 5

The Hirshfeld surface two-dimensional fingerprint plot for the title compound showing the (a) $H \cdots H$, (b) $H \cdots C/C \cdots H$, (c) $H \cdots S/S \cdots H$ and (d) $H \cdots N/N \cdots H$ contacts in detail (cyan dots). The contributions of the interactions to the crystal cohesion amount to 45.3, 28.0, 8.0 and 7.4%, respectively. The d_i (x-axis) and the d_e (y-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface (in Å).

separate figures for clarity (Fig. 4). The locations of the strongest intermolecular contacts, *i.e*, the regions around the S1, H27, S2 and H28 atoms, are indicated in magenta. These atoms are those involved in the N-H···S intermolecular interactions represented in the previous figure (Fig. 3): N3-H27···S2ⁱ and N6-H28···S1ⁱⁱ [symmetry codes: (i) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z + \frac{1}{2}$; (ii) x, $-y + \frac{1}{2}$, $z - \frac{1}{2}$]. The Hirshfeld surface analysis of the crystal structure also indicates that the most relevant intermolecular interactions for crystal packing are the following: (a) H···H (45.3%), (b) H···C/C···H (28.0%), (c) H···S/S···H (8.0%) and (d) H···N/N···H (7.4%). The contributions to the crystal packing are shown as two-dimensional Hirshfeld surface fingerprint plots with cyan dots (Fig. 5). The d_i (x-axis) and the d_e (y-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface (in Å).

4. Database survey

To the best of our knowledge and using database tools such as $SciFinder^{TM}$ (Chemical Abstracts Service, 2023), there is only one report of the crystal structure of a compound bearing cinnamaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone as non-coordinated molecule (C₁₆H₁₅N₃S) and as a ligand, *viz.* in the homoleptic [Ni(C₁₆H₁₄N₃S)₂] complex (Song *et al.*, 2014). The asymmetric unit of the reference coordination compound consists of one Ni^{II} ion, which lies on an inversion center, and two deprotonated cinnamaldehyde-4-phenylthiosemicarba-





Part of the crystal structure of the reference compound, the centrosymmetric $[Ni(C_{16}H_{14}N_3S)_2]$ complex (Song *et al.*, 2014). The H···C and H···N intermolecular contacts are drawn as dashed lines and the figure is simplified for clarity. [Symmetry codes: (*a*) -x + 1, $y + \frac{1}{2}$, $-z + \frac{1}{2}$; (*b*) -x, $y + \frac{1}{2}$, $-z + \frac{1}{2}$; (*c*) -x + 1, -y + 2, -z + 1.]

zone ligands, in one of which the atoms are general positions while the second is generated by symmetry (Fig. 6) [symmetry code: (c) -x + 1, -y + 2, -z + 1]. The negative charge of the ligand was assigned by the absence of a hydrazinic H atom and the bond distances in the N–N–C–S chain (please see the remarks in the *Structural commentary* section of this work and also Table 2). The coordination environment of the Ni^{II} complex is quite similar to that for the Pd^{II} metal center of the title compound: the anionic ligands act as metal chelators, $\kappa^2 N^1 S$ -donors, with N and S atoms in *trans*-positions (180°), the metal center is fourfold coordinated in a square-planar geometry and the N–N–C–S entity torsion angle is 1.5 (6)°.

Although the coordination sphere of the Pd^{II} title compound and the Ni^{II} analogue compound are similar, the supramolecular arrangement of the complexes is totally different. In the crystal, the molecules of the centrosymmetric Ni^{II} coordination compound are linked into a three-dimensional hydrogen-bonded network. The $H \cdots S$ intermolecular interactions, like those observed in the Pd^{II} complex (Fig. 3), are not present in this case and only very weak $H \cdots C$ and H...N intermolecular contacts are noted. The values for the hydrogen-bonding of the asymmetric part of the complex amount to: $C6-H6\cdots C5^{a} = 2.90(5)$ Å, $C6-H6\cdots N1^{a} =$ 2.73 (5) Å, C9-H9···C14^b = 2.86 (6) Å and N1-H1A···C6^a = 2.90 (7) Å [symmetry codes: (a) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}; (b) -x, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}]$ (Fig. 6). The H···C and H···N distances are slightly above the sum of the van der Waals radii for the respective atoms (Bondi, 1964; Rowland & Taylor, 1996) and they are the only intermolecular contacts observed for the supramolecular structure of the Ni^{II} complex.

The Hirshfeld surface analysis (Hirshfeld, 1977) of the crystal structure of the Ni^{II} coordination compound was also performed with *CrystalExplorer* (Wolff *et al.*, 2012). The graphical representation of the Hirshfeld surface is represented using a ball-and-stick model with transparency and the locations of the strongest intermolecular contacts are draw in magenta, *i.e.*, the regions around the C6, H6, N1, H1A, H9[#] and C14[#] atoms (Fig. 7) [symmetry code: (#) -x + 1, -y + 2, -z + 1]. These data are in agreement with the weak H···C and H···N intermolecular contacts observed in the previous figure (Fig. 6). The contributions to the crystal packing are shown as



Figure 7

The Hirshfeld surface graphical representation $[d_{norm}$ range: -0.045 to 1.492] for the centrosymmetric Ni^{II} complex (Song *et al.*, 2014). The surface is drawn with transparency and simplified for clarity. The surface regions with strongest intermolecular contacts are shown in magenta. [Symmetry code: (#) -x + 1, -y+2, -z + 1.]

two-dimensional Hirshfeld surface fingerprint plots with cyan dots (Fig. 8). The Hirshfeld surface analysis of the crystal structure also suggests that the most important intermolecular interactions for crystal packing are the following: (*a*) H···H (47.4%), (*b*) H···C/C···H (27.6%), (*c*) H···N/N···H (7.0%) and (*d*) H···S/S···H (6.5%). The d_i (*x*-axis) and the d_e (*y*-axis)



Figure 8

The Hirshfeld surface two-dimensional fingerprint plot for the Ni^{II} coordination compound (Song *et al.*, 2014) showing the (*a*) H···H, (*b*) H···C/C···H, (*c*) H···N/N···H and (*d*) H···S/S····H contacts in detail (cyan dots). The contributions of the interactions to the crystal cohesion amount to 47.4, 27.6, 7.0 and 6.5%, respectively. The d_i (*x*-axis) and the d_e (*y*-axis) values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface (in Å).

Table 3Experimental details.	
Crystal data	
Chemical formula	$[Pd(C_{16}H_{14}N_3S)_2]$
$M_{ m r}$	667.12
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	299
a, b, c (Å)	15.084 (5), 11.418 (4), 17.097 (6)
β (°)	91.097 (9)
$V(\text{\AA}^3)$	2944.0 (16)
Ζ	4
Radiation type	Μο Κα
$\mu \text{ (mm}^{-1})$	0.81
Crystal size (mm)	$0.25 \times 0.18 \times 0.11$
Data collection	
Diffractometer	Bruker D8 Venture Photon 100 area detector diffractometer
Absorption correction	Multi-scan (SADABS; Krause et al., 2015)
T_{\min}, T_{\max}	0.699, 0.746
No. of measured, independent and observed $[I > 2\sigma(I)]$ reflections	87933, 7344, 6204
R _{int}	0.042
$(\sin \theta / \lambda)_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	0.668
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.026, 0.063, 1.05
No. of reflections	7344
No. of parameters	370
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta \rho_{\rm max}, \Delta \rho_{\rm min} \ ({\rm e} \ {\rm \AA}^{-3})$	0.34, -0.50

Computer programs: APEX3 and SAINT (Bruker, 2015), SHELXT2014/5 (Sheldrick, 2015a), SHELXL2018/3 (Sheldrick, 2015b), DIAMOND (Brandenburg, 2006), Crystal-Explorer (Wolff et al., 2012), WinGX (Farrugia, 2012), publCIF (Westrip, 2010) and enCIFer (Allen et al., 2004).

values are the closest internal and external distances from given points on the Hirshfeld surface contacts (in Å). While for the Pd^{II} title compound and the Ni^{II} reference compound the most important intermolecular contacts are $H \cdot \cdot \cdot H$ and the $H \cdot \cdot C/C \cdot \cdot H$, the order of importance changes for the $H \cdot \cdot S/S \cdot \cdot H$ and $H \cdot \cdot \cdot N/N \cdot \cdot H$ contacts. For the crystal packing of the Pd^{II} complex, the $H \cdot \cdot S/S \cdot \cdot H$ contacts are more important then $H \cdot \cdot \cdot N/N \cdot \cdot H$ contacts, while for the Ni^{II} complex this order is the opposite.

5. Synthesis and crystallization

The starting materials are commercially available and were used without further purification. The synthesis of the ligand was adapted from a previously reported procedure (Freund & Schander, 1902; Tišler, 1956). Cinnamaldehyde-4-phenylthiosemicarbazone was dissolved in ethanol (4 mmol, 50 mL) and deprotonated with one pellet of NaOH with stirring maintained for 2 h until the solution turned yellow. Simultaneously, an ethanolic suspension of palladium(II) chloride (2 mmol, 50 mL) was prepared under continuous stirring. A yellowcolored mixture of the ethanolic solution and the ethanolic suspension was maintained with stirring at room temperature for 8 h, until the PdCl₂ was consumed. Orange single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by the slow evaporation of the solvent.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 3. Hydrogen atoms were located in a difference-Fourier map, but were positioned with idealized geometry and refined isotropically using a riding model (HFIX command), with $U_{\rm iso}({\rm H}) = 1.2 \ U_{\rm eq}({\rm C}, {\rm N})$, and with C-H = 0.93 Å and N-H = 0.86 Å.

Acknowledgements

APLM thanks CAPES for the award of a PhD scholarship. The authors thank the Department of Chemistry of the Federal University of Santa Maria/Brazil for the access to the X-ray diffraction facility.

Funding information

Funding for this research was provided by: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES), Finance code 001.

References

- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). J. Appl. Cryst. 37, 335–338.
- Bondi, A. (1964). J. Phys. Chem. 68, 441-451.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2015). APEX3 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chemical Abstracts Service (2023). Columbus, Ohio, USA (accessed *via* SciFinder on September 1, 2023).

- Farias, R. L., Polez, A. M. R., Silva, A. D. E. S., Zanetti, R. D., Moreira, M. B., Batista, V. S., Reis, B. L., Nascimento-Júnior, N. M., Rocha, F. V., Lima, M. A., Oliveira, A. B., Ellena, J., Scarim, C. B., Zambom, C. R., Brito, L. D., Garrido, S. S., Melo, A. P. L., Bresolin, L., Tirloni, B., Pereira, J. C. M. & Netto, A. V. G. (2021). *Mater. Sci. Eng. C*, **121**, 111815, 1–12.
- Farrugia, L. J. (2012). J. Appl. Cryst. 45, 849-854.
- Freund, M. & Schander, A. (1902). Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2602–2606.
- Hirshfeld, H. L. (1977). Theor. Chim. Acta, 44, 129-138.
- Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). J. Appl. Cryst. 48, 3–10.
- Lobana, T. S., Sharma, R., Bawa, G. & Khanna, S. (2009). Coord. Chem. Rev. 253, 977–1055.
- Mostafa, H. A. (2000). Electrochim. Acta, 18, 45-53.
- Nyawadea, E. A., Sibuyi, N. R. S., Meyer, M., Lalancette, R. & Onani, M. O. (2021). *Inorg. Chim. Acta*, **515**, 120036, 1–10.
- Oliveira, A. B. de, Feitosa, B. R. S., Näther, C. & Jess, I. (2014). Acta Cryst. E70, 101–103.
- Palve, A. M. & Garje, S. S. (2011). J. Cryst. Growth, 326, 157-162.
- Pawar, A. S. & Garje, S. S. (2015). Bull. Mater. Sci. 38, 1843-1850.
- Pawar, A. S., Masikane, S. C., Mlowe, S., Garje, S. S. & Revaprasadu, N. (2016). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 366–372.
- Rocha, F. V., Farias, R. L., Lima, M. A., Batista, V. S., Nascimento-Júnior, N. M., Garrido, S. S., Leopoldino, A. M., Goto, R. N., Oliveira, A. B., Beck, J., Landvogt, C., Mauro, A. E. & Netto, A. V. G. (2019). J. Inorg. Biochem. 199, 110725, 1–9.
- Rowland, R. S. & Taylor, R. (1996). J. Phys. Chem. 100, 7384-7391.
- Sheldrick, G. M. (2015a). Acta Cryst. A71, 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). Acta Cryst. C71, 3-8.
- Song, J., Zhu, F., Wang, H. & Zhao, P. (2014). Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 129, 227–234.
- Tišler, M. (1956). Z. Anal. Chem. 149, 164-172.
- Westrip, S. P. (2010). J. Appl. Cryst. 43, 920-925.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2012). *Crystal Explorer 3.1*. University of Western Australia, Australia.

Acta Cryst. (2023). E79 [https://doi.org/10.1107/S2056989023008654]

Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis{(2*E*)-*N*-phenyl-2-[(2*E*)-3-phenyl-2-propen-1-ylidene]hydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^1$,*S*}palladium(II)

Ana Paula Lopes de Melo, Bianca Barreto Martins, Leandro Bresolin, Bárbara Tirloni and Adriano Bof de Oliveira

Computing details

Data collection: *APEX3* (Bruker, 2015); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2015); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2015); program(s) used to solve structure: *SHELXT2014/5* (Sheldrick, 2015*a*); program(s) used to refine structure: *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2015*b*); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2006), *CrystalExplorer* (Wolff *et al.*, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012), *publCIF* (Westrip, 2010) and *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004).

 $trans-Bis\{(2E)-N-phenyl-2-[(2E)-3-phenyl-2-propen-1-ylidene] hydrazine carbothio amidato-\kappa^2 N^1, S\} palladium(II)$

Crystal data

 $[Pd(C_{16}H_{14}N_{3}S)_{2}]$ $M_{r} = 667.12$ Monoclinic, $P2_{1}/c$ a = 15.084 (5) Å b = 11.418 (4) Å c = 17.097 (6) Å $\beta = 91.097$ (9)° V = 2944.0 (16) Å³ Z = 4

Data collection

Bruker D8 Venture Photon 100 area detector diffractometer Radiation source: microfocus X ray tube φ and ω scans Absorption correction: multi-scan (SADABS; Krause *et al.*, 2015) $T_{\min} = 0.699, T_{\max} = 0.746$ 87933 measured reflections

Refinement

Refinement on F^2 Least-squares matrix: full $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$ $wR(F^2) = 0.063$ S = 1.05 F(000) = 1360 $D_x = 1.505 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo Ka radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ Cell parameters from 9138 reflections $\theta = 2.2-28.3^{\circ}$ $\mu = 0.81 \text{ mm}^{-1}$ T = 299 KBlock, orange $0.25 \times 0.18 \times 0.11 \text{ mm}$

7344 independent reflections 6204 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{int} = 0.042$ $\theta_{max} = 28.4^{\circ}, \ \theta_{min} = 2.2^{\circ}$ $h = -20 \rightarrow 20$ $k = -15 \rightarrow 15$ $l = -22 \rightarrow 22$

7344 reflections370 parameters0 restraintsPrimary atom site location: structure-invariant direct methods

Hydrogen site location: inferred from	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0241P)^2 + 1.5227P]$
neighbouring sites	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
H-atom parameters constrained	$(\Delta/\sigma)_{\rm max} = 0.003$
-	$\Delta ho_{ m max} = 0.34 \ m e \ m \AA^{-3}$
	$\Delta \rho_{\rm min} = -0.50 \text{ e} \text{ Å}^{-3}$

Special details

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

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

	x	у	Ζ	$U_{ m iso}$ */ $U_{ m eq}$	
C1	0.93114 (12)	0.25646 (18)	0.41478 (10)	0.0408 (4)	
H1	0.911357	0.222755	0.368099	0.049*	
C2	1.02188 (12)	0.29262 (18)	0.41878 (11)	0.0429 (4)	
H2	1.042322	0.334403	0.462190	0.052*	
C3	1.07777 (12)	0.26780 (19)	0.36174 (11)	0.0434 (4)	
Н3	1.054715	0.228656	0.318196	0.052*	
C4	1.17186 (12)	0.29659 (18)	0.36156 (11)	0.0436 (4)	
C5	1.20873 (15)	0.3801 (2)	0.41107 (14)	0.0566 (5)	
H4	1.172634	0.422924	0.444057	0.068*	
C6	1.29897 (17)	0.4000 (3)	0.41148 (17)	0.0738 (8)	
H5	1.323135	0.457206	0.444183	0.089*	
C7	1.35360 (16)	0.3362 (3)	0.36419 (19)	0.0765 (8)	
H6	1.414532	0.348617	0.366163	0.092*	
C8	1.31865 (17)	0.2555 (3)	0.31492 (18)	0.0745 (8)	
H7	1.355493	0.212955	0.282440	0.089*	
C9	1.22814 (15)	0.2358 (2)	0.31256 (14)	0.0613 (6)	
H8	1.204591	0.181127	0.277638	0.074*	
C10	0.85343 (12)	0.31504 (17)	0.59615 (10)	0.0377 (4)	
C11	0.95766 (12)	0.42049 (17)	0.68829 (10)	0.0397 (4)	
C12	0.95571 (14)	0.48633 (19)	0.75646 (11)	0.0466 (5)	
H9	0.904012	0.489377	0.785175	0.056*	
C13	1.02970 (15)	0.5473 (2)	0.78205 (13)	0.0559 (5)	
H10	1.027308	0.591307	0.827731	0.067*	
C14	1.10674 (15)	0.5437 (2)	0.74084 (14)	0.0584 (6)	
H11	1.156512	0.585126	0.757969	0.070*	
C15	1.10894 (14)	0.4777 (2)	0.67371 (14)	0.0597 (6)	
H12	1.161063	0.474407	0.645610	0.072*	
C16	1.03566 (13)	0.4160 (2)	0.64695 (12)	0.0516 (5)	
H13	1.038671	0.371677	0.601430	0.062*	
C17	0.55839 (12)	0.16720 (18)	0.50233 (11)	0.0416 (4)	
H14	0.578917	0.185524	0.552491	0.050*	
C18	0.46597 (12)	0.14045 (18)	0.49358 (11)	0.0429 (4)	
H15	0.444566	0.115183	0.445071	0.052*	
C19	0.40947 (13)	0.15030 (19)	0.55209 (12)	0.0472 (5)	

H16	0.433316	0.172755	0.600361	0.057*
C20	0.31419 (13)	0.12958 (18)	0.54837 (12)	0.0454 (4)
C21	0.27211 (14)	0.0746 (2)	0.48604 (13)	0.0513 (5)
H17	0.305174	0.047797	0.444312	0.062*
C22	0.18134 (15)	0.0590 (2)	0.48519 (16)	0.0644 (6)
H18	0.153934	0.021536	0.442935	0.077*
C23	0.13142 (16)	0.0979 (3)	0.54540 (18)	0.0713 (8)
H19	0.070293	0.087173	0.544212	0.086*
C24	0.17159 (17)	0.1526 (3)	0.60741 (18)	0.0739 (8)
H20	0.137628	0.180199	0.648339	0.089*
C25	0.26240 (16)	0.1673 (2)	0.60978 (15)	0.0653 (6)
H21	0.289272	0.202928	0.653032	0.078*
C26	0.63696 (12)	0.14116 (18)	0.31857 (11)	0.0406 (4)
C27	0.52836 (12)	0.06730 (19)	0.21755 (12)	0.0456 (5)
C28	0.50883 (17)	0.0809 (2)	0.13948 (14)	0.0657 (7)
H22	0.547569	0.121832	0.107827	0.079*
C29	0.4319 (2)	0.0341 (3)	0.10764 (19)	0.0878 (10)
H23	0.418657	0.044846	0.054772	0.105*
C30	0.37560 (18)	-0.0272 (3)	0.1525 (2)	0.0837 (9)
H24	0.323855	-0.058496	0.130698	0.100*
C31	0.39511 (18)	-0.0431 (3)	0.23033 (19)	0.0803 (8)
H25	0.356585	-0.085945	0.261047	0.096*
C32	0.47140 (16)	0.0038 (2)	0.26388 (15)	0.0633 (6)
H26	0.484228	-0.007087	0.316803	0.076*
N1	0.87363 (10)	0.26614 (14)	0.47008 (8)	0.0375 (3)
N2	0.90767 (10)	0.31587 (16)	0.53850 (9)	0.0428 (4)
N3	0.87873 (10)	0.36111 (16)	0.66658 (9)	0.0442 (4)
H27	0.841082	0.352842	0.703313	0.053*
N4	0.61600 (10)	0.16837 (14)	0.44748 (9)	0.0383 (3)
N5	0.58090 (10)	0.13619 (16)	0.37463 (9)	0.0437 (4)
N6	0.61038 (11)	0.11296 (18)	0.24427 (9)	0.0521 (5)
H28	0.649000	0.124627	0.208750	0.063*
Pd1	0.74528 (2)	0.21629 (2)	0.46039 (2)	0.03379 (5)
S 1	0.74605 (3)	0.25655 (5)	0.59231 (3)	0.04797 (12)
S2	0.74676 (3)	0.18416 (6)	0.32859 (3)	0.04861 (13)

Atomic displacement parameters (\mathring{A}^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0320 (9)	0.0589 (11)	0.0314 (9)	-0.0018 (8)	0.0020 (7)	-0.0014 (8)
C2	0.0327 (9)	0.0625 (12)	0.0337 (9)	-0.0045 (8)	-0.0002 (7)	0.0005 (8)
C3	0.0337 (9)	0.0606 (12)	0.0358 (9)	-0.0037 (9)	0.0015 (7)	0.0006 (9)
C4	0.0326 (9)	0.0575 (12)	0.0407 (10)	-0.0026 (8)	0.0018 (7)	0.0101 (9)
C5	0.0445 (12)	0.0656 (14)	0.0596 (13)	-0.0060 (10)	-0.0040 (10)	0.0032 (11)
C6	0.0551 (15)	0.0816 (18)	0.0838 (18)	-0.0223 (14)	-0.0209 (14)	0.0151 (15)
C7	0.0348 (12)	0.094 (2)	0.100 (2)	-0.0080 (13)	-0.0040 (13)	0.0419 (18)
C8	0.0416 (13)	0.097 (2)	0.0858 (19)	0.0078 (13)	0.0206 (13)	0.0207 (17)
C9	0.0445 (12)	0.0805 (17)	0.0594 (14)	-0.0030 (11)	0.0151 (10)	-0.0011 (12)

G1 0	0.0014(0)	0.0455(1.0)	0.00.00			
C10	0.0314 (9)	0.0475 (10)	0.0343 (9)	0.0002 (7)	0.0017 (7)	-0.0005 (7)
C11	0.0351 (9)	0.0486 (10)	0.0354 (9)	0.0000 (8)	-0.0029 (7)	0.0001 (8)
C12	0.0446 (11)	0.0557 (12)	0.0396 (10)	-0.0024 (9)	0.0016 (8)	-0.0032 (9)
C13	0.0578 (13)	0.0596 (13)	0.0499 (12)	-0.0054 (11)	-0.0067 (10)	-0.0103 (10)
C14	0.0443 (12)	0.0655 (14)	0.0650 (14)	-0.0103 (10)	-0.0128 (10)	-0.0005 (11)
C15	0.0341 (10)	0.0826 (17)	0.0624 (14)	-0.0034 (11)	0.0010 (10)	-0.0032 (12)
C16	0.0361 (10)	0.0735 (14)	0.0453 (11)	0.0009 (10)	0.0016 (8)	-0.0096 (10)
C17	0.0360 (9)	0.0542 (11)	0.0347 (9)	-0.0016 (8)	0.0036 (7)	-0.0037 (8)
C18	0.0356 (9)	0.0542 (11)	0.0392 (10)	-0.0007 (8)	0.0053 (8)	-0.0008 (8)
C19	0.0413 (10)	0.0586 (12)	0.0420 (10)	-0.0018 (9)	0.0078 (8)	-0.0009 (9)
C20	0.0390 (10)	0.0505 (11)	0.0471 (11)	0.0018 (8)	0.0116 (8)	0.0071 (9)
C21	0.0415 (11)	0.0609 (13)	0.0516 (12)	0.0024 (10)	0.0072 (9)	0.0081 (10)
C22	0.0468 (13)	0.0740 (16)	0.0722 (16)	-0.0050 (12)	-0.0071 (11)	0.0167 (13)
C23	0.0379 (12)	0.0804 (18)	0.096 (2)	0.0040 (12)	0.0149 (13)	0.0283 (16)
C24	0.0539 (14)	0.0804 (18)	0.089 (2)	0.0055 (13)	0.0362 (14)	0.0086 (16)
C25	0.0539 (14)	0.0782 (16)	0.0645 (15)	-0.0027 (12)	0.0246 (11)	-0.0050 (13)
C26	0.0315 (9)	0.0554 (11)	0.0351 (9)	-0.0013 (8)	0.0021 (7)	-0.0016 (8)
C27	0.0323 (9)	0.0553 (12)	0.0488 (11)	0.0009 (8)	-0.0040 (8)	-0.0101 (9)
C28	0.0631 (15)	0.0751 (16)	0.0582 (14)	-0.0127 (13)	-0.0205 (12)	0.0074 (12)
C29	0.084 (2)	0.095 (2)	0.083 (2)	-0.0132 (18)	-0.0477 (17)	0.0046 (17)
C30	0.0520 (15)	0.089 (2)	0.109 (2)	-0.0128 (14)	-0.0269 (16)	-0.0201 (18)
C31	0.0566 (15)	0.087 (2)	0.098 (2)	-0.0283 (14)	0.0074 (15)	-0.0243 (17)
C32	0.0520 (13)	0.0787 (16)	0.0592 (14)	-0.0154 (12)	0.0031 (11)	-0.0121 (12)
N1	0.0299 (7)	0.0523 (9)	0.0303 (7)	-0.0014 (6)	0.0009 (6)	-0.0023 (6)
N2	0.0324 (8)	0.0645 (10)	0.0316 (8)	-0.0058 (7)	0.0017 (6)	-0.0059 (7)
N3	0.0348 (8)	0.0659 (11)	0.0319 (8)	-0.0070(8)	0.0045 (6)	-0.0067 (7)
N4	0.0304 (7)	0.0496 (9)	0.0349 (8)	-0.0023 (7)	0.0030 (6)	-0.0023 (7)
N5	0.0322 (8)	0.0646 (11)	0.0342 (8)	-0.0057 (7)	0.0027 (6)	-0.0055 (7)
N6	0.0341 (8)	0.0878 (14)	0.0346 (8)	-0.0110 (9)	0.0028 (7)	-0.0081 (8)
Pd1	0.02574 (7)	0.04563 (8)	0.03007 (7)	-0.00040 (5)	0.00212 (5)	-0.00124 (5)
S1	0.0344 (2)	0.0749 (3)	0.0349 (2)	-0.0119 (2)	0.00699 (18)	-0.0100 (2)
S2	0.0275 (2)	0.0866 (4)	0.0319 (2)	-0.0068 (2)	0.00370 (17)	-0.0071 (2)
						. ,

Geometric parameters (Å, °)

C1—N1	1.300 (2)	C18—H15	0.9300
C1—C2	1.430 (3)	C19—C20	1.457 (3)
С1—Н1	0.9300	C19—H16	0.9300
С2—С3	1.332 (3)	C20—C21	1.381 (3)
С2—Н2	0.9300	C20—C25	1.389 (3)
C3—C4	1.457 (3)	C21—C22	1.380 (3)
С3—Н3	0.9300	C21—H17	0.9300
C4—C5	1.385 (3)	C22—C23	1.361 (4)
С4—С9	1.389 (3)	C22—H18	0.9300
C5—C6	1.380 (3)	C23—C24	1.363 (4)
С5—Н4	0.9300	C23—H19	0.9300
C6—C7	1.374 (4)	C24—C25	1.380 (3)
С6—Н5	0.9300	C24—H20	0.9300

	1.2.42.44		0.0000
C/C8	1.349 (4)	C25—H21	0.9300
С7—Н6	0.9300	C26—N5	1.291 (2)
C8—C9	1.383 (3)	C26—N6	1.363 (2)
С8—Н7	0.9300	C26—S2	1.7328 (19)
С9—Н8	0.9300	C27—C28	1.370 (3)
C10—N2	1.293 (2)	C27—C32	1.384 (3)
C10—N3	1.362 (2)	C27—N6	1.410 (2)
C10—S1	1,7520 (19)	C28—C29	1.380 (3)
C11—C16	1 385 (3)	C28—H22	0.9300
C_{11} C_{12}	1 388 (3)	C_{29} C_{30}	1 351 (4)
C11_N3	1.500(3) 1.413(2)	C29_H23	0.9300
C_{12} C_{13}	1.415(2) 1 380(3)	$C_{2}^{(2)} = 1123$	1 360 (4)
C12—C13	1.380(3)	C_{20} U_{24}	0.0200
C12—H9	0.9300	C30—H24	0.9300
C13—C14	1.3/1 (3)	C31_C32	1.384 (3)
C13—H10	0.9300	C31—H25	0.9300
C14—C15	1.374 (3)	С32—Н26	0.9300
C14—H11	0.9300	N1—N2	1.390 (2)
C15—C16	1.381 (3)	N1—Pd1	2.0217 (16)
C15—H12	0.9300	N3—H27	0.8600
С16—Н13	0.9300	N4—N5	1.393 (2)
C17—N4	1.291 (2)	N4—Pd1	2.0333 (16)
C17—C18	1.432 (3)	N6—H28	0.8600
C17—H14	0.9300	Pd1—S2	2.2836 (9)
C18—C19	1.331 (3)	Pd1—S1	2.3016 (9)
N1 C1 C2	126 30 (17)	C25 C20 C19	110.0(2)
N1 = C1 = H1	120.30 (17)	$C_{23} = C_{20} = C_{13}$	119.0(2)
NI = CI = HI	110.8	$C_{22} = C_{21} = C_{20}$	120.3 (2)
	110.8	C22—C21—H17	119.7
	121.49 (18)	C20—C21—H17	119.7
С3—С2—Н2	119.3	C23—C22—C21	120.9 (3)
C1—C2—H2	119.3	C23—C22—H18	119.6
C2—C3—C4	125.73 (19)	C21—C22—H18	119.6
С2—С3—Н3	117.1	C22—C23—C24	119.6 (2)
С4—С3—Н3	117.1	С22—С23—Н19	120.2
C5—C4—C9	118.0 (2)	С24—С23—Н19	120.2
C5—C4—C3	122.27 (19)	C23—C24—C25	120.3 (2)
C9—C4—C3	119.7 (2)	C23—C24—H20	119.8
C6—C5—C4	120.0 (2)	C25—C24—H20	119.8
С6—С5—Н4	120.0	C24—C25—C20	120.8 (3)
C4—C5—H4	120.0	C24—C25—H21	119.6
C7 - C6 - C5	120.8 (3)	C_{20} C_{25} H_{21}	119.6
C7 C6 H5	110.6	N5 C26 N6	119.0 110.74(17)
C5 C6 H5	119.0	N5 C26 S2	119.74(17) 125.25(14)
	119.0	$1N_{3} - C_{20} - S_{2}$	123.23(14)
	119.9 (2)	$1NO - C_2O - S_2$	115.00 (13)
	120.1	$C_{28} - C_{27} - C_{32}$	119.5 (2)
С6—С/—Н6			
	120.1	C28—C27—N6	116.4 (2)
С7—С8—С9	120.1 120.2 (3)	C28—C27—N6 C32—C27—N6	116.4 (2) 123.9 (2)

С9—С8—Н7	119.9	C27—C28—H22	119.9
C8—C9—C4	121.0 (3)	С29—С28—Н22	119.9
С8—С9—Н8	119.5	C30—C29—C28	120.6 (3)
С4—С9—Н8	119.5	С30—С29—Н23	119.7
N2—C10—N3	120.03 (17)	С28—С29—Н23	119.7
N2—C10—S1	124.91 (14)	C29—C30—C31	119.7 (2)
N3—C10—S1	115.06 (13)	C29—C30—H24	120.2
C16—C11—C12	118.73 (18)	C31—C30—H24	120.2
C16—C11—N3	124.58 (18)	C30—C31—C32	120.9 (3)
C12—C11—N3	116.68 (17)	C30—C31—H25	119.6
C13—C12—C11	120.6 (2)	C32—C31—H25	119.6
С13—С12—Н9	119.7	$C_{31} - C_{32} - C_{27}$	119.0 (2)
С11—С12—Н9	119.7	$C_{31} - C_{32} - H_{26}$	120.5
C14-C13-C12	120.7(2)	C_{27} C_{32} H_{26}	120.5
C14-C13-H10	1197	C1-N1-N2	113 95 (15)
C12-C13-H10	119.7	C1 - N1 - Pd1	124 60 (13)
C13 - C14 - C15	118.7 (2)	N2-N1-Pd1	121.00(13) 121.45(11)
C13—C14—H11	120.7	C10-N2-N1	114 18 (15)
C15—C14—H11	120.7	C10 - N3 - C11	129 63 (16)
C_{14} C_{15} C_{16}	121.6 (2)	C10 - N3 - H27	115.2
C14-C15-H12	119.2	C11 - N3 - H27	115.2
C16-C15-H12	119.2	C17 - N4 - N5	113.40 (15)
C_{15} C_{16} C_{11}	119.6 (2)	C17 - N4 - Pd1	125 56 (13)
C15—C16—H13	120.2	N5—N4—Pd1	120.00(10) 121.01(11)
C11—C16—H13	120.2	C26—N5—N4	114 13 (15)
N4-C17-C18	126.43 (17)	$C_{26} - N_{6} - C_{27}$	129.03(17)
N4-C17-H14	116.8	$C_{26} - N_{6} - H_{28}$	115.5
C18—C17—H14	116.8	C27—N6—H28	115.5
C19—C18—C17	122.63 (19)	N1—Pd1—N4	178.31 (6)
C19—C18—H15	118.7	N1—Pd1—S2	95.66 (4)
С17—С18—Н15	118.7	N4—Pd1—S2	82.94 (4)
C18—C19—C20	126.8 (2)	N1—Pd1—S1	82.92 (4)
С18—С19—Н16	116.6	N4—Pd1—S1	98.45 (4)
С20—С19—Н16	116.6	S2—Pd1—S1	177.57 (2)
C_{21} C_{20} C_{25}	117.9 (2)	C10— $S1$ — $Pd1$	95.74 (6)
C21—C20—C19	123.10 (18)	C26—S2—Pd1	96.65 (6)
N1—C1—C2—C3	172.9 (2)	C32—C27—C28—C29	1.5 (4)
C1—C2—C3—C4	-177.50(19)	N6—C27—C28—C29	177.0 (3)
C2—C3—C4—C5	-17.8 (3)	C27—C28—C29—C30	-1.1 (5)
C2—C3—C4—C9	159.6 (2)	C28—C29—C30—C31	0.0 (5)
C9—C4—C5—C6	-0.8(3)	C29—C30—C31—C32	0.6 (5)
C3—C4—C5—C6	176.7 (2)	C30—C31—C32—C27	-0.1 (4)
C4—C5—C6—C7	-1.2 (4)	C28—C27—C32—C31	-0.9(4)
C5—C6—C7—C8	2.0 (4)	N6-C27-C32-C31	-176.0 (2)
C6—C7—C8—C9	-0.8 (4)	C2-C1-N1-N2	-0.7 (3)
C7—C8—C9—C4	-1.3 (4)	C2-C1-N1-Pd1	178.74 (16)
C5—C4—C9—C8	2.0 (4)	N3—C10—N2—N1	179.95 (17)

C3—C4—C9—C8	-175.5 (2)	S1-C10-N2-N1	0.6 (3)
C16—C11—C12—C13	0.8 (3)	C1-N1-N2-C10	-173.45 (18)
N3-C11-C12-C13	-179.92 (19)	Pd1-N1-N2-C10	7.1 (2)
C11—C12—C13—C14	-0.3 (3)	N2-C10-N3-C11	4.6 (3)
C12—C13—C14—C15	-0.3 (4)	S1-C10-N3-C11	-175.92 (16)
C13—C14—C15—C16	0.4 (4)	C16—C11—N3—C10	-18.5 (3)
C14—C15—C16—C11	0.2 (4)	C12-C11-N3-C10	162.2 (2)
C12—C11—C16—C15	-0.7 (3)	C18—C17—N4—N5	-2.1 (3)
N3—C11—C16—C15	-180.0 (2)	C18—C17—N4—Pd1	176.05 (16)
N4—C17—C18—C19	-174.5 (2)	N6-C26-N5-N4	-179.31 (18)
C17—C18—C19—C20	177.5 (2)	S2-C26-N5-N4	-0.4 (3)
C18—C19—C20—C21	13.0 (4)	C17—N4—N5—C26	177.55 (18)
C18—C19—C20—C25	-166.5 (2)	Pd1—N4—N5—C26	-0.7 (2)
C25—C20—C21—C22	0.5 (3)	N5-C26-N6-C27	-6.0 (4)
C19—C20—C21—C22	-178.9 (2)	S2-C26-N6-C27	175.02 (18)
C20—C21—C22—C23	0.3 (4)	C28—C27—N6—C26	160.2 (2)
C21—C22—C23—C24	-0.2 (4)	C32—C27—N6—C26	-24.6 (4)
C22—C23—C24—C25	-0.8 (4)	N2-C10-S1-Pd1	-6.03 (18)
C23—C24—C25—C20	1.7 (4)	N3—C10—S1—Pd1	174.54 (14)
C21—C20—C25—C24	-1.5 (4)	N5-C26-S2-Pd1	1.1 (2)
C19—C20—C25—C24	178.0 (2)	N6-C26-S2-Pd1	179.99 (15)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

D—H···A	<i>D</i> —Н	H···A	$D \cdots A$	D—H···A
C1—H1…S2	0.93	2.60	3.230 (2)	126
C16—H13…N2	0.93	2.32	2.887 (3)	119
C17—H14…S1	0.93	2.72	3.355 (2)	126
C32—H26…N5	0.93	2.39	2.911 (3)	115
N3—H27…S2 ⁱ	0.86	2.63	3.4805 (18)	171
N6—H28…S1 ⁱⁱ	0.86	2.84	3.6554 (19)	159

Symmetry codes: (i) *x*, -*y*+1/2, *z*+1/2; (ii) *x*, -*y*+1/2, *z*-1/2.

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo_BT_01AC2021_0m_a

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: mo_BT_01AC2021_0m_a

Bond precision:	C-C = 0.0032 A	V	Vavelength	=0.71073
Cell:	a=12.412(3)	b=12.430	(4)	c=15.700(5)
	alpha=69.021(5)	beta=86.7	730(6)	gamma=75.348(9)
Temperature:	100 K			
	Calculated		Reported	
Volume	2186.6(11)		2186.6(11	.)
Space group	P -1		P -1	
Hall group	-P 1		-P 1	
Moiety formula	C40 H61 N6 Pd S2,	C2 H6 O	C42 H67 N	16 O Pd S2
Sum formula	C42 H67 N6 O Pd S2	2	C42 H67 N	16 O Pd S2
Mr	842.54		842.53	
Dx,g cm-3	1.280		1.280	
Z	2		2	
Mu (mm-1)	0.558		0.558	
F000	894.0		894.0	
F000′	892.74			
h,k,lmax	16,16,20		16,16,20	
Nref	10918		10906	
Tmin,Tmax	0.896,0.920		0.712,0.7	46
Tmin'	0.883			
Correction meth AbsCorr = MULTI	od= # Reported T Li -SCAN	.mits: Tmin	n=0.712 Tm	nax=0.746
Data completene	ss= 0.999	Theta(ma	ax)= 28.33	8
R(reflections)=	0.0318(10010)			wR2(reflections)=
S = 1.043	Npar= 52	22		0.0001(10900)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

٠.

PLAT042_ALERT_1_C	Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ	Please Check
PLAT213_ALERT_2_C	Atom C39 has ADP max/min Ratio	3.4 prolat
PLAT220_ALERT_2_C	NonSolvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range	5.0 Ratio
PLAT222_ALERT_3_C	NonSolvent Resd 1 H Uiso(max)/Uiso(min) Range	5.9 Ratio
PLAT230_ALERT_2_C	Hirshfeld Test Diff for C11C20 .	5.5 s.u.
PLAT241_ALERT_2_C	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C9 Check
PLAT241_ALERT_2_C	High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C38 Check
PLAT242_ALERT_2_C	Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	C31 Check
PLAT243_ALERT_4_C	High 'Solvent' Ueq as Compared to Neighbors of	C41 Check
PLAT329_ALERT_4_C	Carbon Atom Hybridisation Unclear for	C21 Check
PLAT413_ALERT_2_C	Short Inter XH3 XHn HeH18A .	2.10 Ang.
	1-x,1-y,2-z =	2_667 Check
PLAT420_ALERT_2_C	D-H Bond Without Acceptor N2H2 .	Please Check
PLAT420_ALERT_2_C	D-H Bond Without Acceptor N5H5 .	Please Check
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.93Ang From C21 .	0.83 eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.91Ang From N5 .	-0.97 eA-3
PLAT976_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.95Ang From N2 .	-0.93 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H2 .	-0.93 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H5 .	-0.91 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H9 .	-0.53 eA-3
PLAT977_ALERT_2_C	Check Negative Difference Density on H35C .	-0.32 eA-3

Alert level G PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 5 Report PLAT164_ALERT_4_G Nr. of Refined C-H H-Atoms in Heavy-Atom Struct. 2 Note PLAT180_ALERT_4_G Check Cell Rounding: # of Values Ending with 0 = 3 Note PLAT230_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff for C9 --C10A . 6.0 s.u. PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 1) 6% Note PLAT343_ALERT_2_G Unusual sp? Angle Range in Main Residue for C21 Check PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C8 - C9 1.55 Ang. . PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C9 - C18 1.53 Ang. PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H9 ..H10C 1.00 Ang. x,y,z = 1_555 Check PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H9 ..H10D 1.83 Ang. x,y,z = 1_555 Check PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H18B ..H10D 2.05 Ang. 1_555 Check x,y,z = PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H19A ..H10C 1.55 Ang. 1_555 Check x, y, z =PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H29 1.88 Ang. ..H37A x,y,z = 1_555 Check ..H39C PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H30C 1.80 Ang. 1_555 Check x,y,z = PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H36C 1.70 Ang. ..H29A 1_555 Check x,y,z = PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn 1.58 Ang. H38A ..H29A 1_555 Check x,y,z = PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H40A ..H30B 1.87 Ang. 1_555 Check x,y,z =

```
H40C
PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn
                                                   ..H30B
                                                                     2.00 Ang.
                                                   x,y,z =
                                                               1_555 Check
PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels .....
                                                                         5 Note
PLAT790_ALERT_4_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #
                                                                         2 Note
             C2 H6 O
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Pd1
                                                                     2.21 Info
                                                     (II)
PLAT883_ALERT_1_G No Info/Value for _atom_sites_solution_primary .
                                                                   Please Do !
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).
                                                                        4 Note
PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600
                                                                        7 Note
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.
                                                                        3 Info
```

```
0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain
0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully
20 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
25 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected
2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
31 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
7 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
2 ALERT type 5 Informative message, check
```

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 09/05/2022; check.def file version of 21/03/2022

Datablock mo_BT_01AC2021_0m_a - ellipsoid plot


checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo_BT_AHTN_MTSC_0m_a

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: mo_BT_AHTN_MTSC_0m_a

Cell: a=5.867(3) alpha=90 beta=94.907(14) c=27.983(9) gamma=90 Temperature: 100 K Calculated Reported Volume 1928.5(13) 1928.7(12) Space group P 21/c P 21/c Hall group -P 2ybc -P 2ybc Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin' 0.964 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	Bond precision:	C-C = 0.0051 A	Wavelength=0.71073	
alpha=90 beta=94.907(14) gamma=90 Temperature: 100 K Calculated Reported Volume 1928.5(13) 1928.7(12) Space group P 21/c P 21/c Hall group -P 2ybc C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Jata completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	Cell:	a=5.867(3)	b=11.790(4)	c=27.983(9)
Temperature: 100 K Calculated Reported Volume 1928.5(13) 1928.7(12) Space group P 21/c P 21/c Hall group -P 2ybc -P 2ybc Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 1.183 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365		alpha=90	beta=94.907(14)	gamma=90
Calculated Reported Volume 1928.5(13) 1928.7(12) Space group P 21/c P 21/c Hall group -P 2ybc -P 2ybc Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 1.190 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365	Temperature:	100 K		
Volume 1928.5(13) 1928.7(12) Space group P 21/c P 21/c Hall group -P 2ybc -P 2ybc Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365		Calculated	Reported	
Space group P 21/c P 21/c Hall group -P 2ybc -P 2ybc Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	Volume	1928.5(13)	1928.7(12)
Hall group -P 2ybc -P 2ybc Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365	Space group	P 21/c	P 21/c	
Moiety formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365	Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc	
Sum formula C20 H31 N3 S C20 H31 N3 S Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	Moiety formula	C20 H31 N3 S	C20 H31 N	3 S
Mr 345.54 345.54 Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	Sum formula	C20 H31 N3 S	C20 H31 N	3 S
Dx,g cm-3 1.190 1.190 Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365 WB2(reflections)	Mr	345.54	345.54	
Z 4 4 Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365	Dx,g cm-3	1.190	1.190	
Mu (mm-1) 0.174 0.174 F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365	Z	4	4	
F000 752.0 752.0 F000' 752.70 7,15,37 h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365	Mu (mm-1)	0.174	0.174	
F000' 752.70 h,k,lmax 7,15,37 Nref 4833 Tmin,Tmax 0.964,0.975 Tmin' 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	F000	752.0	752.0	
<pre>h,k,lmax 7,15,37 7,15,37 Nref 4833 4821 Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365 wR2(reflections)</pre>	F000′	752.70		
Nref 4833 4821 Tmin, Tmax 0.964, 0.975 0.689, 0.746 Tmin' 0.964 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta (max) = 28.365 wB2 (reflections) wB2 (reflections)	h,k,lmax	7,15,37	7,15,37	
<pre>Tmin,Tmax 0.964,0.975 0.689,0.746 Tmin' 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365 wR2(reflections)</pre>	Nref	4833	4821	
Tmin' 0.964 Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365 wR2(reflections)	Tmin,Tmax	0.964,0.975	0.689,0.7	46
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.689 Tmax=0.746 AbsCorr = MULTI-SCAN Data completeness= 0.998 Theta(max) = 28.365 wR2(reflections)	Tmin'	0.964		
Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365	Correction metho AbsCorr = MULTI	od= # Reported T -SCAN	Limits: Tmin=0.689 Tm	ax=0.746
Data completeness= 0.998 Theta(max)= 28.365				_
wR2(reflections)	Data completene:	ss= 0.998	Theta(max) = 28.36	5
R(reflections) = 0.0861(3249)	R(reflections) =	0.0861(3249)		<pre>wR2(reflections) = 0 2197(4821)</pre>
S = 1.037 Npar= 235	S = 1.037	Npar=	235	0.219/(4021)

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format test-name_ALERT_alert-type_alert-level.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT213_ALERT_2_C Atom C10 has ADP max/min Ratio	. 3.9 prolat
PLAT220_ALERT_2_C NonSolvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Rang	ge 4.5 Ratio
PLAT222_ALERT_3_C NonSolvent Resd 1 H Uiso(max)/Uiso(min) Rang	ge 4.2 Ratio
PLAT241_ALERT_2_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	of C10 Check
PLAT242_ALERT_2_C Low 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of	of C11 Check
PLAT340_ALERT_3_C Low Bond Precision on C-C Bonds	. 0.00512 Ang.
PLAT420_ALERT_2_C D-H Bond Without Acceptor N2H2	. Please Check
PLAT906_ALERT_3_C Large K Value in the Analysis of Variance	. 8.795 Check
PLAT977_ALERT_2_C Check Negative Difference Density on H10	-0.37 eA-3

Alert level G PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms 2 Report PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large 5.76 Why ? PLAT230_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff for C9 --C10 5.2 s.u. . PLAT301_ALERT_3_G Main Residue Disorder(Resd 1) 4% Note PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C10 PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C10 - C11 1.53 Ang. . - C18 1.51 Ang. . PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H10 ..H9AA 1.22 Ang. 1_555 Check x,y,z = 2.02 Ang. PLAT410_ALERT_2_G Short Intra H...H Contact H10 ..H9AB 1_555 Check x,y,z = PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H9B ..H16C 2.10 Ang. 1_555 Check x,y,z = PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H17A ..H9AA 1.56 Ang. x,y,z = 1_555 Check PLAT412_ALERT_2_G Short Intra XH3 .. XHn H17B ..H9AA 2.11 Ang. x,y,z = 1_555 Check PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels 2 Note PLAT883_ALERT_1_G No Info/Value for _atom_sites_solution_primary . Please Do ! PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 2 Note PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 10 Note PLAT933_ALERT_2_G Number of HKL-OMIT Records in Embedded .res File 1 Note PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 2 Info

0 ALERT level A = Most likely a serious problem - resolve or explain 0 ALERT level B = A potentially serious problem, consider carefully 9 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight 17 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected 1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data 17 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient 5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low 2 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion 1 ALERT type 5 Informative message, check It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica, Journal of Applied Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 09/05/2022; check.def file version of 21/03/2022





IUCr Journals

Terms and conditions of use of the article titled

2-{1-[(6*R*,*S*)-3,5,5,6,8,8-Hexamethyl-5,6,7,8tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*methylhydrazinecarbothioamide

[Melo et al. (2023). IUCrData, 8, x231020 https://doi.org/10.1107/S2414314623010209]

Permission to reproduce or reuse in whole or part the above article is granted to

ANA PAULA LOPES DE MELO

provided that the reused material is accompanied by an attribution statement according the terms of the open-access licence under which the original article was published, and that permission has been obtained from any other organizations or individuals where any parts of the material are subject to explicit statements of copyright or prior reproduction permission from such third parties.



Peter Strickland Executive Managing Editor, IUCr Journals



IUCr Journals

Terms and conditions of use of the article titled

Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis{(2*E*)-*N*-phenyl-2-[(2*E*)-3-phenyl-2-propen-1-ylidene]hydrazinecarbothioamidato-κ² N¹,S}palladium(II)

[Melo et al. (2023). Acta Cryst. E79, 993-998 https://doi.org/10.1107/S2056989023008654]

Permission to reproduce or reuse in whole or part the above article is granted to

ANA PAULA LOPES DE MELO

provided that the reused material is accompanied by an attribution statement according the terms of the open-access licence under which the original article was published, and that permission has been obtained from any other organizations or individuals where any parts of the material are subject to explicit statements of copyright or prior reproduction permission from such third parties.



Peter Strickland Executive Managing Editor, IUCr Journals



IUCr Journals

Terms and conditions of use of the article titled

Synthesis, crystal structure and Hirshfeld analysis of *trans*-bis(2-{1-[(6R,S)-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8tetrahydronaphthalen-2-yl]ethylidene}-*N*methylhydrazinecarbothioamidato- $\kappa^2 N^2$,S)palladium(II) ethanol monosolvate

[Melo et al. (2023). Acta Cryst. E79, 1166-1172 https://doi.org/10.1107/S2056989023009908]

Permission to reproduce or reuse in whole or part the above article is granted to

ANA PAULA LOPES DE MELO

provided that the reused material is accompanied by an attribution statement according the terms of the open-access licence under which the original article was published, and that permission has been obtained from any other organizations or individuals where any parts of the material are subject to explicit statements of copyright or prior reproduction permission from such third parties.



Peter Strickland Executive Managing Editor, IUCr Journals