

TERMODECOMPOSIÇÃO DA ISONIAZIDA E COMPLEXAÇÃO *IN SITU*, CARACTERIZAÇÃO POR DRX E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.

Maria Clara Ramalho Freitas (PG)^{1*}, Nicolás A. Rey (PQ)², Renata Diniz (PQ)¹.

¹ Universidade Federal de Juiz de Fora- UFJF, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, NEEM- Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular.

² Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro- PUC-Rio, CTC, Departamento de Química, LABSO-BIO.

*claraqui@gmail.com

Palavras Chave: DRX, termodecomposição, isonicotinato.

Introdução

Ligantes polidentados como, por exemplo, o antituberculostático isoniazida (INH), são empregados na síntese de compostos de coordenação devido à variedade de topologias e geometrias que podem assumir ao formar estruturas cristalinas.

Inicialmente propôs-se obter os compostos de coordenação de INH com os metais de transição Co, Ni, e Zn. Entretanto, devido às condições cinéticas e termodinâmicas o que se observou foi a decomposição do ligante INH formando o íon isonicotinato (INA), e subsequente complexação, levando aos complexos *trans*-tetraaquobis(piridil-4-carboxilato)M(II), em que M representa os metais, níquel, cobalto ou zinco.

Resultados e Discussão

Solubilizou-se 1 mmol do ligante INH em uma mistura de água e etanol e adicionou-se 1 mmol do cloreto do metal em água. A mistura das soluções foi acondicionada em um recipiente de teflon, contido em uma autoclave, a qual foi aquecida a 110°C, durante 3 dias. Cristais de coloração verde, rosa e incolor formaram-se, respectivamente para os metais Ni²⁺, Co²⁺ e Zn²⁺.

Através da análise por espectroscopia na região do infravermelho atribuiu-se as bandas em 1599 e 1385 cm⁻¹ aos modos vibracionais $\nu(\text{COO}^-)$ assimétrico e simétrico do ligante respectivamente e em 1059 e 690 cm⁻¹ à deformação do anel piridínico. Não foi observado o modo referente ao $\nu(\text{NH}_2)$ em 3111 cm⁻¹, característico do precursor INH. Por espectroscopia Raman as bandas em 1224 e 1540 cm⁻¹ foram atribuídas aos modos $\nu(\text{CN})$.

Resultados cristalográficos revelam a conexão do centro metálico a dois ligantes através dos átomos de nitrogênios do anel piridínico em conformação *trans*, ao longo do eixo axial, e a quatro moléculas de água que ocupam as posições equatoriais, originando uma geometria octaédrica levemente distorcida (Figura 1). O cristal é estabilizado por interações de hidrogênio (3D) e

empacotamento π . Estas estruturas já encontram-se descritas na literatura¹.

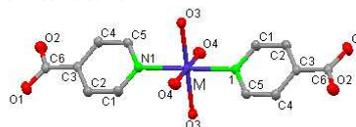


Figura 1. Estrutura cristalina do composto *trans*-tetraaquobis(piridil-4-carboxilato)M(II), onde M pode ser os metais Co, Ni ou Zn.

Tabela 1. Resultados cristalográficos.

Dados cristalogr.	INACo	INANi	INAZn
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo esp.	P-1	P-1	P-1
Z	2	2	2
a/Å	6.35	6.29	6.35
b/Å	6.89	6.91	6.90
c/Å	9.24	9.26	9.26
A	96.05	96.44	96.10
B	104.73	105.17	104.73
Γ	113.10	113.35	113.10
R/ %	2.74	2.48	4.69
wR/ S	7.59/0.86	6.79/0.76	13.10/0.88

Propõe-se que a termodecomposição ocorra inicialmente através de um mecanismo do tipo S_N2 com ataque do nucleófilo cloreto e eliminação de hidrazina. O produto sofre hidrólise originando o ligante INA. Na análise termogravimétrica do composto precursor INH, não é observada a perda de massa referente à hidrazina.²

Conclusões

Por uma rota sintética inédita, sintetizaram-se os compostos de coordenação formados pelo ligante INA e os metais de transição Co, Ni e Zn.

Agradecimentos



¹ Yan Q. Z.; *Acta crystallographica E*, 2004, E60, m17-m17.

² Tiboa, A. P. O. V.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.