

Investigação Experimental e Teórica do Complexo de Zn²⁺ com o ligante 4-aminosalicílico.

Antônio L. Soares Jr.¹(PG)^{*}, Renata Diniz²(PQ) e Heitor A. de Abreu¹(PQ).

antonioleito86@yahoo.com.br

¹Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQTI), DQ-UFMG, 31270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil.

²Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), DQ-UFJF, Juiz de Fora- MG, 36036-90.

Palavras Chave: Difração de raios X, DFT, ácido 4-aminosalicílico

Introdução

O ácido 4-aminosalicílico (PAS) é um antibiótico utilizado no tratamento da tuberculose desde a década de 1940^[1]. O mesmo tem se mostrado um fármaco seguro e eficiente no tratamento de doenças inflamatórias do intestino^[2], na redução dos níveis de Mn no cérebro (Doença de Parkinson)^[3], e no preparo de novos materiais poliméricos para uso odontológico^[4]. O estudo de compostos de coordenação do PAS é interessante, uma vez que sua estrutura apresenta três sítios possíveis de coordenação. Entretanto, estudos experimentais e teóricos do PAS ainda são incipientes. O objetivo desse trabalho é fazer o estudo químico do sistema ZnPAS através da determinação estrutural, identificando assim as forças que estabilizam o retículo cristalino no estado sólido por difração de raios X de monocristal e cálculos *ab initio*.

Resultados e Discussão

O ZnPAS cristaliza-se no sistema ortorrômbico e grupo espacial Pbam. Os dados cristalográficos e os parâmetros do refinamento final estão dispostos no Quadro 1.

Quadro 1. Dados cristalográficos e parâmetros do refinamento do PAS.

Fórmula	C ₇ H ₉ NO ₅ Zn	No. Ref	17429
a / Å	18,3300(3)	Ref. Únicas/ Ref. obs	1583 / 1469
b / Å	13,2990(2)	Parâmetros	166
c / Å	6,8229(1)	R(F>2σ)	0.064
V/Å ³	1664,71(4)	wR(F ²)	0.156
Z	8	S	1.167

Neste sistema a distância média das ligações C–C_{anel} é 1,38(1) Å, sugerindo a ressonância no mesmo. O grupo carboxilato não está envolvido com a ressonância do anel, pois as distâncias C–O são 1,36(2) e 1,25(2) Å, que são características de ligação simples e uma dupla, respectivamente. A distância entre os anéis de planos paralelos do PAS²⁻ é 3,415 Å, dando indícios de interação de empacotamento π; a mesma pode ser confirmada através das distâncias centróide-centróide e deslocamento horizontal dos anéis que são 3,696 e

1,390 Å, respectivamente. O sistema cristalino também é estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares. O ligante PAS²⁻ coordena-se ao centro metálico através de um oxigênio do grupo carboxilato e do nitrogênio da amina. As interações metal ligante formam um polímero em duas dimensões, a terceira dimensão é estabilizada por ligações de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico **b**, proveniente das moléculas de água de coordenação, formando uma estrutura polimérica tridimensional.

Cálculos teóricos no estado sólido confirmam que o empacotamento cristalino é estabilizado através de ligação de hidrogênio e empacotamento π, em que os parâmetros geométricos desse foram: distância interplanar 3,415 Å, centróide-centróide 3,486 Å e deslocamento horizontal 0,700 Å. Estudos da densidade de estados (DOS) assim como a densidade de estados projetados (PDOS) foram realizados. Pode-se perceber que as maiores contribuições da banda de valência foram dos átomos de carbono e oxigênio, já na banda de condução há contribuição significativa dos átomos de carbono. O *band gap* foi determinado experimentalmente através de espectroscopia na região do UV/Vis com o valor de 3,3 eV e na simulação teórica este valor é de 2,2 eV.

Conclusões

A difração de raios X e cálculos teóricos no estado sólido mostram que o empacotamento cristalino do ZnPAS ocorre em camadas separadas por moléculas de água conectando-as por ligações de hidrogênio. Nessas camadas a interação de empacotamento π é a que rege a estabilidade do sistema. O cálculo de *band gap* mostra um acordo satisfatório entre teoria e experimento.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e LabCri (UFMG).

¹ André, Vânia et al; *Crystal Growth & Design* 9 2009, 12, 5108.

² Dhaneshwar, Suneela S. et al; *Eur. J. of Med. Chem.* 2009, 44, 131.

³ Zheng, Wei et al; *NeuroToxicology* 2009, 30, 240.

⁴ Rivas, Bernabé L. et al; *J. Membrane Science* 2001, 192, 187.