

Metanona-bis(1H-benzimidazol): novos métodos de preparação, estrutura cristalográfica e cálculos DFT.

Fabício G. Menezes (PG)¹, Fabio S. Miranda (PQ)^{1,2}, Juliano Vicente (PG)¹, Adailton J. Bortoluzzi (PQ)¹, Ademir Neves (PQ)¹, Norberto S. Gonçalves (PQ)³ e César Zucco (PQ)^{1*}
*czucco@fapesc.sc.gov.br

1 - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900;

2 - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, 24021-150;

3 – Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Carlos, Campus Diadema, 09972-270.

Palavras Chave: metanona-bis(1H-benzimidazol), preparação, estrutura cristalográfica, conformêros, cálculos DFT.

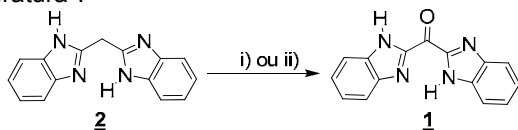
Introdução

Como parte de trabalho envolvendo novos blocos de construção para a preparação de moléculas funcionais, decidimos explorar a química de metanona-bis-(1H-benzimidazol)¹, **1**, reportada na literatura como efetiva contra determinados tipos de morte celular².

No presente trabalho são apresentadas duas novas metodologias para obtenção de **1**, assim como sua caracterização completa, inclusive por cristalografia de raios-X. Além disso, foi realizado, via cálculos computacionais, um estudo correlacionando valores teóricos e experimentais relativos à caracterização de **1**, além de uma investigação acerca do equilíbrio entre dois conformêros da respectiva cetona.

Resultados e Discussão

O composto **1** foi preparado via oxidação da ponte metilênica do composto **2** à cetona, por dois métodos: i) Fe(II)-O₂ em etanol-água e ii) H₂O₂ em ácido acético (Esquema 1), sendo que o método ii) se mostrou mais efetivo que o reportado na literatura².



i) [Fe(OH₂)₆](ClO₄)₂, EtOH/H₂O, t.a., 48 h, 25 %.
ii) H₂O₂, AcOH, t.a., 24 h, 50%.

Esquema 1

A cetona **1** teve sua estrutura determinada por cristalografia de raios-X (Figura 1), onde foi verificada ser uma molécula totalmente planar, cuja rede cristalina é estabilizada por ligações de hidrogênio intermoleculares. Ainda, foram verificadas interações do tipo π -stack da ordem de 3,4 Å entre os planos dos anéis.

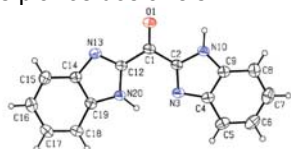


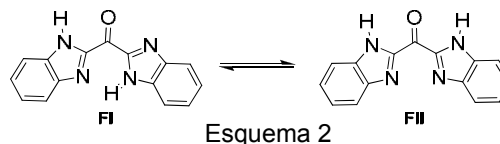
Figura 1. Ilustração ZORTEP de **1**.

Cálculos computacionais DFT

Os cálculos teóricos foram realizados no programa Gaussian 03, utilizando o método B3LYP e um conjunto de bases 6-31+G(d,p).

Foram comparados os valores experimentais e teóricos das análises de cristalografia de raios-X e espectroscopias vibracionais (IV e Raman) e RMN (¹H e ¹³C), os quais apresentaram excelentes resultados.

Por fim, foi estudada a interconversão entre duas formas de conformação da cetona **1** (Esquema 2). Tanto em fase gasosa quanto aquosa foi verificada que a forma **FI** é mais estável que **FII** por 2,53 kcal.mol⁻¹ e 0,03 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Já em dmso, a forma **FII** é mais estável que **FI** por 0,41 kcal.mol⁻¹. Esses baixos valores da energia de Gibbs relativos às rotações indicam a fácil interconversão das formas **FI** e **FII**. É importante salientar que no estado sólido, a cetona **1** foi obtida como **FI**.



Esquema 2

Conclusões

O composto **1** foi preparado por duas novas metodologias (umas das quais se mostrou mais eficiente que o método reportado na literatura), teve sua estrutura determinada por cristalografia de raios-X. Os cálculos computacionais foram precisos aos relacionarem valores teóricos e experimentais, assim como mostraram baixa barreira energética entre as formas **FI** e **FII** de **1**. Ainda, a estabilidade de cada conformêro é dependente do solvente.

Agradecimentos

UFSC, LEM-USP, FAPESC, CAPES e CNPq.

¹ Miranda, F.S. et al. *J. Mol. Struct.* **2009**, 938, 1.

² Bitler, C.M. et al. Patente US 6541486, **2004**.