

# Barreiras Rotacionais em Tiocarbamatos Aromáticos por RMN e Cálculos Teóricos.

Augusto A. Cândido\* (IC), Rodrigo M. Pontes (PQ), Ernani A. Basso (PQ), Gisele F. Gauze (PQ).

Universidade Estadual de Maringá - Avenida Colombo, 5790, Zona 07, Maringá – PR, CEP 87020-900,

\*augustocandido17@hotmail.com

Palavras Chave: *Barreiras Rotacionais, Tiocarbamatos, RMND, Cálculos Teóricos.*

## Introdução

A compreensão da estabilidade de proteínas e de um grande número de moléculas de interesse biológico tem sido realizada através do estudo das barreiras rotacionais. Assim, os diversos fatores que afetam essas barreiras foram estudados nos últimos anos, tanto por RMN quanto por cálculos teóricos.<sup>1,2</sup> Porém, alguns aspectos merecem atenção especial, como as interações envolvendo anéis aromáticos em tiocarbamatos. Nestes sistemas, além do efeito direto da presença de um anel aromático em um tiocarbamato, os efeitos de agregação, tais como a formação de dímeros, podem afetar as barreiras. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo preparar tiocarbamatos conectados a fragmentos aromáticos e determinar suas barreiras rotacionais, por meio de RMN dinâmica (RMND) e cálculos computacionais.

## Resultados e Discussão

Os compostos *N,N*-dimetiltiocarbamato de *O*-benzoíla (**1**) e *N,N*-dimetiltiocarbamato de *O*-naftoíla (**2**) (Fig. 1) foram preparados através da reação do alcóxido aromático com cloreto de *N,N*-dimetiltiocarbamoíla.

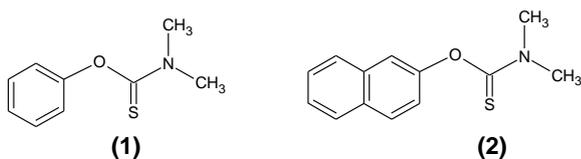


Figura 1. Compostos estudados

Para avaliar a influência da concentração nas barreiras rotacionais, os experimentos de RMND foram realizados em diferentes concentrações (0,02, 0,2 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>) com a temperatura variando de 22 a 87°C. Então, as barreiras rotacionais foram obtidas por meio da análise do perfil das bandas (APB), método no qual a temperatura de coalescência (Tc) e a separação limite dos sinais ( $\Delta\nu$ ), não precisam ser conhecidas.

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa Gaussian09. Para a determinação das estruturas de menor e maior energia, realizou-se o cálculo de SCAN em M05-2X/6-31+G(d,p). Estas estruturas foram posteriormente otimizadas utilizando M06-2X/6-31+G(d, p).

Os resultados de APB mostraram que as barreiras rotacionais não apresentaram variações significativas com o aumento da concentração, sugerindo que não ocorre agregação entre as moléculas do composto.

Na Tabela 1, encontram-se os dados para as barreiras rotacionais determinados a partir dos experimentos de RMND de <sup>1</sup>H em 0,2 mol L<sup>-1</sup> e por cálculos teóricos. Estes dados mostram que também não ocorrem mudanças significativas nas barreiras rotacionais com o aumento do substituinte aromático.

Tabela 1. Barreiras rotacionais para os compostos (**1**) e (**2**) obtidas por RMND e cálculos teóricos.

$\Delta G^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	(1)	(2)
Experimental	18,5	18,6
Teórico	17,9	18,0

A Figura 2 mostra a rotação sobre a ligação C-N, sendo que no estado de transição não há orientação adequada para a conjugação  $n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$ , de modo que a forma mais estável do nitrogênio é a piramidal.

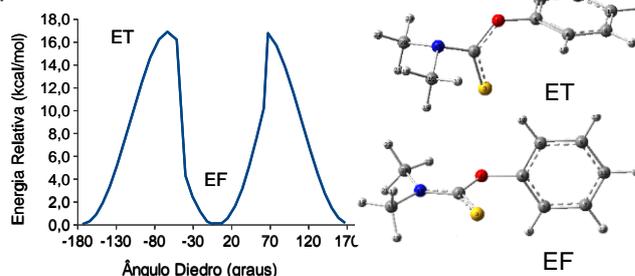


Figura 2. Superfície de energia potencial para o composto (**1**).

## Conclusões

As análises por RMND e cálculos teóricos mostraram que as barreiras rotacionais dos tiocarbamatos estudados não sofreram mudanças significativas com o aumento do substituinte aromático e também com a concentração.

## Agradecimentos

UEM, CNPq e Fundação Araucária,

<sup>1</sup> Wiberg, K. B.; Rush, D J., J. Am. Chem. Soc **2001**, 123, 2038-2046.

<sup>2</sup> Pontes, R. M.; Basso, E. A.; dos Santos, F. P., J. Org Chem. **2007**, 72, 1901-1911.